

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/16

G03F 7/00

G03G 5/00 C09D 4/00

A61K 6/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98103997.9

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1086399C

[22] 申请日 1998.1.19

[21] 申请号 98103997.9

[30] 优先权

[32] 1997.8.22 [33] EP [31] 97810593.0

[73] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J·L·比尔巴姆 M·库恩兹 A·木村

H·仓 H·冈 H·中岛

[56] 参考文献

EP1284561A1 1988. 9. 28 C07C49/78

EP138754A1 1985. 4. 24 C07C97/10

GB2301826A 1996. 11. 18 C07C149/42

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

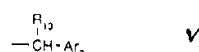
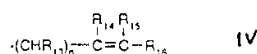
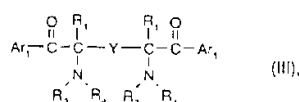
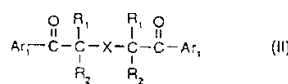
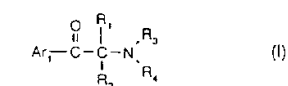
代理人 刘金辉

权利要求书 7 页 说明书 39 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 由 α -氨基苯乙酮光致生成胺

[57] 摘要

式 I、II 或 III 的化合物 其中 X 为二价基团, Y 为 C₁-C₆ 烷撑, 环己撑或直接键, Ar₁ 为如权利要求 1 所定义的芳族基团, R₁ 和 R₂ 各自独立地为式 * 基团, 其中 p 为 0 或 1, 或式 * 的基团, R₃ 为氢, C₁-C₁₂ 烷基, C₅-C₁₂ 环烷基或苯基-C₁-C₃ 烷基, R₄ 为 C₁-C₁₂ 烷基, C₅-C₁₂ 环烷基, 苯基-C₁-C₃ 烷基或苯基, 或式 I、II 或 III 化合物的酸加成盐可在碱交联组合物中用作光敏碱催化剂。

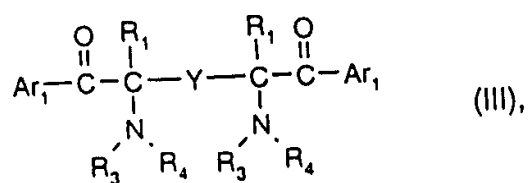
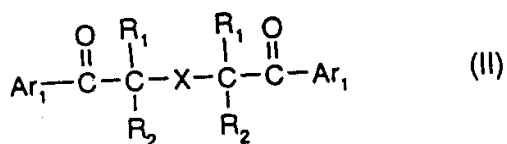
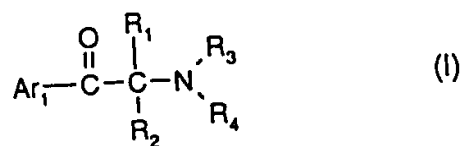


ISSN 1008-4274

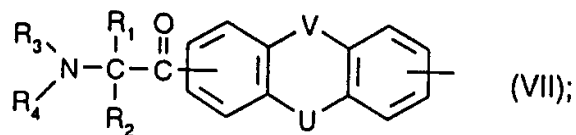
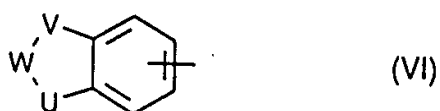
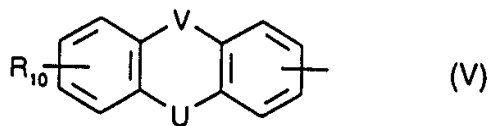
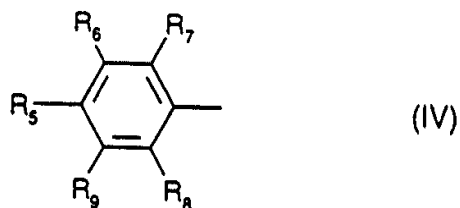
权利要求书

1. 一种组合物, 包含

(A) 作为潜在碱催化剂的至少一种式 I、II 或 III 的化合物:



其中 Ar_1 为式 IV、V、VI 或 VII 的芳族基团:



X 为式 $-\text{N}(\text{R}_{11})-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 的二价基团, $-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{11})-\text{R}_{12}-\text{N}(\text{R}_{11})-$;

Y 为 C_1-C_6 烷撑, 环己撑或直接键;

U 为 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{17})-$;

V 为 U 的含义之一或为 $-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, C_2-C_6

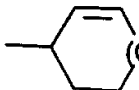
烷叉或直接键;

W 为未支化或支化的 $C_1 - C_7$ 烷撑或 $C_2 - C_6$ 烷叉;

R_1 和 R_2 各自独立地为

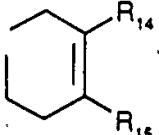
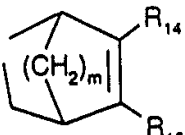
(a) $C_1 - C_{12}$ 烷基, 其未被取代或被 OH、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、SH、CN、 $-COO$ ($C_1 - C_8$ 烷基)、($C_1 - C_4$ 烷基) $-COO-$ 、苯氧基、卤素或苯基取代, 或为环戊基或环己基,

(b) 式 $-(CHR_{13})_p - \overset{R_{14}}{\underset{R_{15}}{C}} = C - R_{16}$ 的基团, 其中 p 为 0 或 1, 或

(c) 式  的基团, 其中 q 为 0、1、2 或 3, 或

(d) 式 $-\overset{R_{13}}{CH} - Ar_2$ 的基团,

(e) 未被取代或被卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基取代的苯基,

(f) R_1 和 R_2 一起为未支化或支化的 $C_2 - C_9$ 烷撑或 $C_3 - C_9$ 氧杂烷撑或形成式  或  的基团;

Ar_2 为苯基, 萘基, 噻吩基或呋喃基, 它们各自是未被取代的或被卤素、OH、 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代, 或被由 OH、卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基、 $-COO$ ($C_1 - C_{18}$ 烷基)、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 或 $-OCO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_1 - C_4$ 烷基取代, 或基团苯基、萘基、噻吩基或呋喃基被 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基或被由 $-COO$ ($C_1 - C_{18}$ 烷基) 或 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 取代的 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代, 或基团苯基、萘基、噻吩基、呋喃基或吡啶基被 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 、 $C_1 - C_8$ 烷基、苯氧基、 $-COO$ ($C_1 - C_{18}$ 烷基)、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 、苯基或苯甲酰基取代;

n 为 1 - 20;

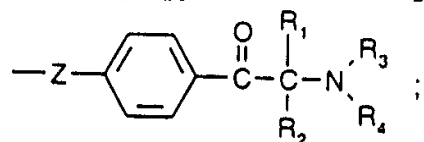
m 为 1 或 2;

R_3 为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $-OH$ 、 $-C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-CN$ 或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_2 - C_4$ 烷基, 或 R_3 为 $C_3 - C_5$ 链烯基、 $C_5 - C_{12}$ 环烷基或苯基 $-C_1 - C_3$ 烷基;

R_4 为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $-OH$ 、 $-C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-CN$ 或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_2 - C_4$ 烷基, 或 R_4 为 $C_3 - C_5$ 链烯基, $C_5 - C_{12}$ 环烷基, 苯基- $C_1 - C_3$ 烷基或未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的苯基, 或 R_4 与 R_2 一起为 $C_1 - C_7$ 烷撑, 苯基- $C_1 - C_4$ 烷撑, 邻亚二甲苯基, 2-亚丁烯基或 $C_2 - C_3$ 氧杂烷撑,

或 R_3 和 R_4 一起为可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 间隔的 $C_4 - C_7$ 烷撑, 或 R_3 和 R_4 一起为可被 OH 、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_3 - C_7$ 烷撑;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 和 R_9 各自独立地为氢、卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基、苯甲酰基或基团 $-OR_{17}$, $-SR_{18}$, $-SOR_{18}$, $-SO_2R_{18}$, $-N(R_{20})(R_{19})$, $-NH-SO_2R_{21}$ 或



Z 为 $-O-$, $-S-$, $-N(R_{11})-$, $-N(R_{11})-R_{12}-N(R_{11})-$ 或 $-N\text{---}N-$;

R_{10} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, 卤素或 $C_2 - C_8$ 链烷酰基;

R_{11} 为 $C_1 - C_8$ 烷基, $C_3 - C_5$ 链烯基, 苯基- $C_1 - C_3$ 烷基, $C_1 - C_4$ 羟烷基或苯基;

R_{12} 为未支化或支化的 $C_2 - C_{16}$ 烷撑, 它可被 1 个或多个 $-O-$ 或 $-S-$ 间隔;

R_{13} 为氢, $C_1 - C_8$ 烷基或苯基;

R_{14} , R_{15} 和 R_{16} 各自独立地为氢或 $C_1 - C_4$ 烷基, 或 R_{14} 和 R_{15} 一起为 $C_3 - C_7$ 烷撑;

R_{17} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_3 - C_6$ 链烯氧基、 $-OCH_2CH_2CN$ 、 $-OCH_2CH_2COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基)、 $-COOH$ 或未被取代或被 SH 取代的 $-O-CO-C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_2 - C_6$ 烷基, 或 R_{17} 为 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基), 或 R_{17} 为被一个或多个 $-O-$ 间隔的 $C_1 - C_6$ 烷基, 或 R_{17} 为 $-(CH_2CH_2O)_nH$, $C_2 - C_8$ 链烷酰基, $C_3 - C_{12}$ 链烯基, 环己基, 羟基环己基, 未被取代或被卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的苯基, 或 R_{17} 为苯基- C_1

- C₃烷基或 - Si(C₁ - C₈烷基)_r(苯基)_{3-r};

r 为 1, 2 或 3;

R₁₈ 为氢, C₁ - C₁₂烷基, C₃ - C₁₂链烯基, 环己基, 被 - SH、- OH、- CN、- COOH、- COO(C₁ - C₄烷基)、C₁ - C₄烷氧基、- OCH₂CH₂CN 或未被取代或被 SH 取代的 - O - CO - C₁ - C₄烷基取代的 C₂ - C₁₂烷基, 或 R₁₈ 为 - OCH₂CH₂COO(C₁ - C₄烷基), 或 R₁₈ 为被 - S - 或 - O - 间隔的 C₁ - C₁₂烷基, 或 R₁₈ 为未被取代或被卤素、SH、C₁ - C₁₂烷基或 C₁ - C₄烷氧基取代的苯基, 或 R₁₈ 为苯基 - C₁ - C₃烷基;

R₁₉ 和 R₂₀ 各自独立地为 C₁ - C₁₂烷基, C₂ - C₄羟基烷基, C₂ - C₁₀烷氧烷基, C₃ - C₅链烯基, C₅ - C₁₂环烷基, 苯基 - C₁ - C₃烷基, 未被取代或被卤素、C₁ - C₁₂烷基或 C₁ - C₄烷氧基取代的苯基, 或 R₁₉ 和 R₂₀ 为 C₂ - C₃链烷酰基或苯甲酰基,

或 R₁₉ 和 R₂₀ 一起为可被 - O - 或 - S - 间隔的 C₂ - C₈烷撑;

或 R₁₉ 和 R₂₀ 一起为可被羟基, C₁ - C₄烷氧基或 - COO(C₁ - C₄烷基)取代的 C₂ - C₈烷撑; 以及

R₂₁ 为 C₁ - C₁₈烷基, 未被取代或被卤素、C₁ - C₁₂烷基或 C₁ - C₈烷氧基取代的苯基, 或 R₂₁ 为萘基;

(B) 至少一种能在碱催化的反应中反应的有机化合物; 和

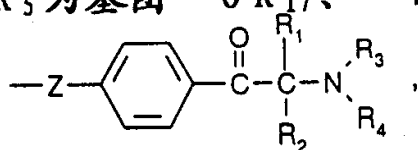
(C) 任意性可有可无的增感剂。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中组分 (B) 包含至少一种环氧化合物和至少一种能与环氧化物在碱存在下反应的化合物的混合物。

3. 根据权利要求 2 的组合物, 其中能与环氧化物在碱存在下反应的化合物是羧酸化合物或硫醇。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其中组分 (A) 是式 I 化合物, 其中 A_{T1} 为式 IV 基团, 其中

R₅ 为基团 - OR₁₇、- SR₁₈、- N(R₁₉)(R₂₀) 或



R₆ 为氢、卤素或 C₁ - C₄烷基或具有对 R₅ 所给含义之一,

R_7 和 R_8 为氢或卤素,

R_9 为氢或 $C_1 - C_4$ 烷基,

Z 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R_{11})-$,

R_1 和 R_2 各自独立地为

(a) $C_1 - C_6$ 烷基,

(b) 式 $\begin{array}{c} R_{13} \quad R_{14} \quad R_{15} \\ | \quad | \quad | \\ -C-C=C-R_{16} \end{array}$ 的基团, 或

(d) 式 $-CH(R_{13})-Ar_2$ 的基团; 其中

Ar_2 为未被取代或被卤素、 $C_1 - C_4$ 烷基、甲硫基、甲氧基或苯甲酰基取代的苯基;

R_3 和 R_4 各自独立地为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-CN$ 或 $-COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$ 取代的 $C_2 - C_4$ 烷基, 或 R_3 和 R_4 为烯丙基, 环己基或苄基, 或 R_3 和 R_4 一起为可由 $-O-$ 间隔的 $C_4 - C_6$ 烷撑;

R_{11} 为 $C_1 - C_4$ 烷基, 烯丙基, 苄基或 $C_2 - C_4$ 链烷酰基;

R_{12} 为 $C_2 - C_6$ 烷撑;

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 各自独立地为氢或甲基;

R_{17} 为未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙基, 2-烯丙氧乙基, 烯丙基, 环己基, 苯基, 苄基或 $-Si(CH_3)_3$;

R_{18} 为氢, 未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙基, 未被取代或 SH 取代的苯基, 或为对甲苯基或苄基; 和

R_{19} 和 R_{20} 各自独立地为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_2 - C_6$ 烷氧烷基, 乙酰基, 烯丙基或苄基, 或 R_{20} 和 R_{21} 一起为可被 $-O-$ 间隔的 $C_4 - C_6$ 烷撑。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其中组分 (A) 是式 I 化合物, 其中 Ar_1 为式 IV 基团, 其中

R_5 为基团 $-OR_{17}$ 、 $-SR_{18}$ 或 $-N(R_{19})(R_{20})$,

R_6 为氢, 氯或 $C_1 - C_4$ 烷基, 或具有对 R_5 所给含义之一,

R_7 和 R_8 为氢或氯,

R_9 为氢或 $C_1 - C_4$ 烷基,

R_1 为 (a) 式 $\begin{array}{c} R_{14} \quad R_{15} \\ | \quad | \\ -CH_2-C=CH \end{array}$ 的基团或

(b) 式 $-CH_2-Ar_2$ 的基团, 其中

Ar_2 为未被取代或被卤素、 $C_1 - C_4$ 烷基、 CH_3S- 、 CH_3O- 或苄基取代的苯基,

R_2 具有对 R_1 所给含意之一, 或为 $C_1 - C_4$ 烷基,
 R_3 和 R_4 各自独立地为 $C_1 - C_6$ 烷基, 2-甲氧乙基, 烯丙基或苄基, 或
 R_3 和 R_4 一起为四亚甲基, 五亚甲基或 3-氧杂五亚甲基,
 R_{14} 和 R_{15} 为氢或甲基,
 R_{17} 为未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙基
或苯基,
 R_{18} 为未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙
基, 未被取代或 SH 取代的苯基或为对甲苯基, 而 R_{19} 和 R_{20} 为氢, C_1
 $- C_4$ 烷基, 2-甲氧乙基, 乙酰基或烯丙基, 或 R_{19} 和 R_{20} 一起为可被
- O - 间隔的 $C_4 - C_5$ 烷撑。

6. 根据权利要求 1 的组合物, 其中组分 (A) 是式 I 化合物, 其中
 A_{R1} 为式 IV 基团, 其中

R_1 和 R_2 各自独立地为 $C_1 - C_4$ 烷基或苄基;
 R_3 和 R_4 各自独立地为 $C_1 - C_4$ 烷基或一起为吗啉代;
 R_5 为吗啉代或 $C_1 - C_4$ 烷硫基; 和
 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 为氢。

7. 一种以光化学方式在碱催化聚合反应中产生碱的方法, 其特征在于
将如权利要求 1 所定义的式 I、II 或 III 化合物作为潜在碱加入待聚合混
合物中并用波长为 200 - 700nm 的光辐照以产生该碱。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中除潜在碱外还加入选自三重态能量为
225 - 310kJ/mol 的羰基化合物的三重态能量增感剂。

9. 一种固化包含如下组分的组合物的方法:

- (A) 一种如权利要求 1 所定义的式 I、II 或 III 的化合物,
 - (B) 至少一种能以碱催化加成反应或取代反应反应的有机化合物; 和
 - (C) 任意性可有可无的增感剂, 其中
- (1) 所述组合物用波长为 200 - 700nm 的光辐照以从式 I、II 或 III
的光敏前体产生碱催化剂, 和
- (2) 随后使用在步骤 (1) 中光致生成的碱作催化剂进行热固化。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中热固化步骤 (2) 之后是显影步骤
(3)。

11. 根据权利要求 9 的方法, 其中将额外的碱催化剂或其前体加入该

组合物中作热固化步骤(2)的助催化剂。

12.根据权利要求9的方法,其中光化学步骤(1)之后且热固化步骤(2)之前是显影步骤(3)。

13.根据权利要求10的方法,其中步骤(1)、(2)和(3)之后是第二热固化步骤(4)。

14.根据权利要求9的方法,其中该组合物还包含一种可游离基聚合的单体,低聚体或聚合物(D)。

15.根据权利要求9的方法,用于生产抗蚀材料,焊剂遮盖物,保形涂料,保护性涂料,粉末涂料,印铁清漆,玻璃纤维涂料,导波板,印刷板,粘合剂,油墨,丝网印刷模版,增强复合材料,光学开关,彩色校样体系,磁性记录介质,牙科材料,或用于以立体石印或全息方法进行的方法。

16.根据权利要求1的组合物的用途,用于生产抗蚀材料,焊剂遮盖物,保形涂料,保护性涂料,粉末涂料,印铁清漆,玻璃纤维涂料,导波板,印刷板,粘合剂,油墨,丝网印刷模版,增强复合材料,光学开关,彩色校样体系,磁性记录介质,牙科材料,用于立体石印或全息方法中。

17.权利要求1所定义的式I、II和III化合物在可辐射固化体系中作为光生碱产生剂的用途。

由 α -氨基苯乙酮光致生成胺

本发明涉及包含 α -氨基酮化合物作潜在碱的可碱催化固化的组合物，以及用于固化此类组合物，特别是与可游离基聚合组分组合的此类组合物的方法。

在热固性树脂中，环氧树脂的应用极为广泛，因为它们能参与各种化学反应，能用于固化且能产生许多不同的性能。更具体来说，它们优异的机械和化学性能、高粘合强度、良好的耐热性以及高电阻使其极为有用。它们广泛用于诸如粘合剂、涂料、热固性塑料或光刻胶等应用中（例如参见C.A. May, 环氧树脂, 化学和技术 (Epoxy Resins, Chemistry and Technology), 第二版, Marcel Dekker, New York, 1988)。

环氧树脂的固化可能受导致偶联以及交联的加聚反应影响。用于这一目的的最广泛使用的试剂是活性氢化合物如聚胺类，多元酸类，多元硫醇类，多元酚类，酐类，异氰酸酯类等。这些反应原则上讲是固化剂中活性氢与环氧基团之间的化学计量反应，因而固化剂通常以较高浓度存在。这些加聚反应当然能由适当催化剂催化。例如可以使用双氰胺，苯并胍胺或咪唑衍生物作为环氧化物与羧酸反应的催化剂。

环氧化合物的阴离子和阳离子聚合借助许多路易斯碱和酸以及许多盐和配合物引发剂发生。在碱催化聚合的情况下，最有用的引发剂是胺类如苄基二甲基胺，或2, 4, 6-三(二甲氨基甲基)苯酚和咪唑衍生物。也曾使用仲胺，如吡啶，二乙醇胺和咪唑衍生物，它们首先经其活泼氢加成于环氧基上，然后用作引发剂。在阳离子聚合的情况下，强布朗斯台德酸，如三氟甲磺酸和很多路易斯酸（其中最有用的是三氟化硼配合物）可催化环氧化物的阳离子聚合。

环氧化物的这一独特性能可用于光学照相 (photoimaging) 应用中，如果存在合适的光敏组合物的话。原则上讲，环氧化物不能由典型的自由基化学法固化，而且它们因此仅能用于游离基光聚合体系中，如

果还存在合适的反应性基团如乙烯基醚或丙烯酸酯的话。这并不总是理想的。环氧基的光化学引发反应要求能产生适当引发物种的光引发剂。鎧盐型阳离子光引发剂如二芳基鎧盐或三芳基铊盐是众所周知的且可用于环氧化物的光引发阳离子聚合中。尽管阳离子光聚合机理具有真正的优点如对氧不敏感，但若在可 UV 固化配方中存在碱性物质，则它不能使用。因此，需要可用于固化含有环氧基的光敏组合物的有效的光致生成的 (photogenerated) 碱催化剂。本发明的目的首先是提供一种以光化学方式产生可用于环氧化物加聚的碱性催化的叔胺催化剂的新方法，其次是提供相应的组合物。

光致生成的碱催化剂在本领域已众所周知(如 Pure and Appl Chem. 1992, 64, 1239) 且已用于光刻胶技术中 (如 EP - A 599 571, JP - A 4330444 和 EP - A 555 749)。胺类是迄今所知最为有用的光致生成的碱。然而，某些已知的胺的光致生成剂如取代的苄基氨基甲酸酯 (实例描述于《有机化学杂志》(J. Org. Chem.) 1990, 55, 5919 中) 在近紫外区的吸收不充分，这严重限制了其许多应用。尽管已有人建议采用在 300 至 400nm 间的区域具有较高吸收的产生胺类的光催化剂，例如参见《聚合物材料科学与工程》(Polym. Mat. Sci. Eng.) 1991, 64, 55 或《大分子》(Macromol) 1995, 28, 365，但它们并不总是被采用，因为可能发生游离胺与羰基副产物的重组，形成亚胺，这取决于配方的酸度。再有，它们仅能产生伯胺或仲胺，这二者对环氧化物的加聚或环氧化物的阴离子聚合来说不是非常有效的催化剂。

众所周知叔胺是可用于环氧化物的反应中的有效碱催化剂，但很少有以光化学方式产生它们的尝试被描述过。四烷基铵盐的光解已有人提议作为一种以光化学方式产生叔胺的方法 (聚合物材料科学与工程, 1995, 72, 201)。这些化合物要求辐照时间长，具有不利的吸收光谱且其结构仅能以困难方式改变。因此，需要有效的叔胺光致生成剂。为了成为有用物，此类化合物必须在暴露于紫外线之前呈现与配方的低反应性。具体地说，含有它们的光敏组合物的储存稳定性必须高，且在预干燥步骤 (通常对除去溶剂来说是必需的) 之后显影性不应变差。它们

在近紫外区应具有高吸收性，为的是能在光学照相工业所常用的曝光条件下有效产生游离胺。最后，在辐照后，产生的碱应在热固化反应中呈现高的催化活性。

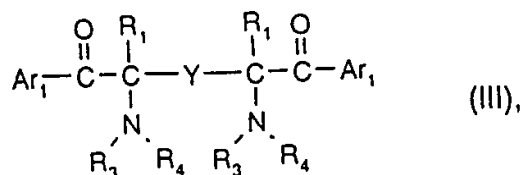
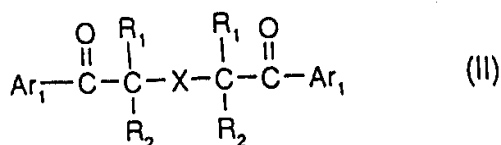
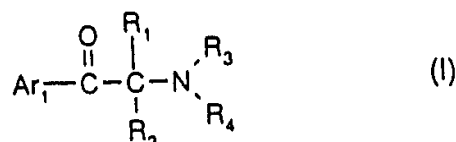
特定 α -氨基酮化合物以游离基形式的光解断裂以及使用所述酮化合物光聚合烯属不饱和单体和低聚体的方法是已知的且尤其公开于美国专利 US 4 582 862, US 4 992 547 和 5 077 402 中。

欧洲专利申请 555 749 公开了潜在碱在混合体系中的应用，该混合体系即具有可游离基和阳离子聚合的组分的体系。US 4 943 516 公开了包含用于可游离基聚合的组分的光引发剂和尤其是用于环氧组分的固化剂的混合体系，以及固化此类组合物方法。(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷为用于可游离基聚合的组分的光引发剂实例。

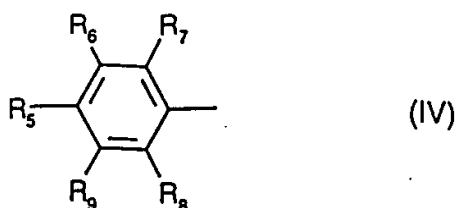
现已发现特定的化合物，已知为可游离基聚合的组合物光固化的引发剂，也适于作为产生碱的化合物，即作为在辐射时产生碱(“光生碱产生剂”)且因而可用于碱催化的反应中的化合物。

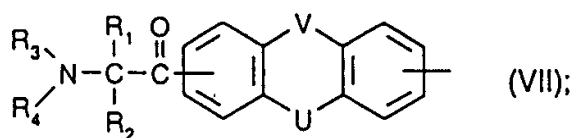
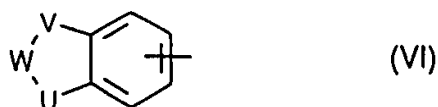
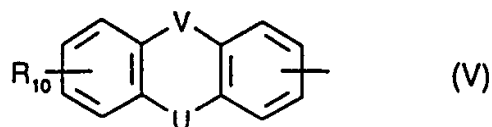
因此本发明涉及一种组合物，包含

(A) 作为潜在碱催化剂的至少一种式 I、II 或 III 的化合物:



其中 Ar_1 为式 IV、V、VI 或 VII 的芳族基团:





X 为式 —N— 的二价基团, $\text{—N(R}_{11}\text{)—}$ 或 $\text{—N(R}_{11}\text{)—R}_{12}\text{—N(R}_{11}\text{)—}$;

Y 为 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 烷撑, 环己撑或直接键;

U 为 —O— , —S— 或 $\text{—N(R}_{17}\text{)—}$;

V 为 U 的含义之一或为 —CO— , $\text{—CH}_2\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, $\text{C}_2\text{—C}_6$ 烷叉或直接键;

W 为未支化或支化的 $\text{C}_1\text{—C}_7$ 烷撑或 $\text{C}_2\text{—C}_6$ 烷叉;

R_1 和 R_2 各自独立地为

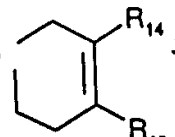
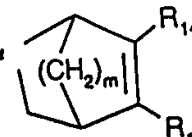
(a) $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 烷基, 其未被取代或被 OH、 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷氧基、SH、CN、 $\text{—COO(C}_1\text{—C}_8\text{烷基)}$ 、 $\text{(C}_1\text{—C}_4\text{烷基)—COO—}$ 、苯氧基、卤素或苯基取代, 或为环戊基或环己基,

(b) 式 $\text{—(CHR}_{13}\text{)}_p\text{—C(R}_{14}\text{)=C(R}_{15}\text{)—R}_{16}$ 的基团, 其中 p 为 0 或 1, 或

(c) 式 $\text{—(CH}_2\text{)}_q\text{—}$ 的基团, 其中 q 为 0、1、2 或 3, 或

(d) 式 $\text{—CH(R}_{13}\text{)—Ar}_2$ 的基团,

(e) 未被取代或被卤素、 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 烷氧基取代的苯基,

(f) R_1 和 R_2 一起为未支化或支化的 $\text{C}_2\text{—C}_9$ 烷撑或 $\text{C}_3\text{—C}_9$ 氧杂烷撑或形成式  或  的基团;

Ar_2 为苯基, 萘基, 噻吩基或呋喃基, 它们各自是未被取代的或被卤素、

OH、 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代,或被由OH、卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基、 $-COO$ ($C_1 - C_{18}$ 烷基)、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 或 $-OCO$ ($C_1 - C_4$ 烷基)取代的 $C_1 - C_4$ 烷基取代,或基团苯基、萘基、噻吩基或呋喃基被 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基或被由 $-COO$ ($C_1 - C_{18}$ 烷基)或 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 取代的 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代,或基团苯基、萘基、噻吩基、呋喃基或吡啶基被 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 、 $C_1 - C_8$ 烷基、苯氧基、 $-COO$ ($C_1 - C_{18}$ 烷基)、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ 、苯基或苯甲酰基取代;

n 为 1 - 20;

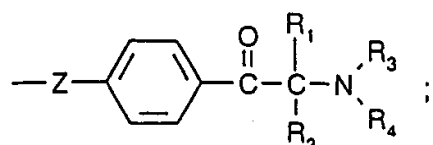
m 为 1 或 2;

R_3 为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $-OH$ 、 $-C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-CN$ 或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_2 - C_4$ 烷基, 或 R_3 为 $C_3 - C_5$ 链烯基、 $C_5 - C_{12}$ 环烷基或苯基 - $C_1 - C_3$ 烷基;

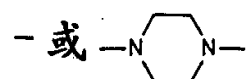
R_4 为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $-OH$ 、 $-C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-CN$ 或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_2 - C_4$ 烷基, 或 R_4 为 $C_3 - C_5$ 链烯基, $C_5 - C_{12}$ 环烷基, 苯基 - $C_1 - C_3$ 烷基或未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的苯基, 或 R_4 与 R_2 一起为 $C_1 - C_7$ 烷撑, 苯基 - $C_1 - C_4$ 烷撑, 邻亚二甲苯基, 2 - 亚丁烯基或 $C_2 - C_3$ 氧杂烷撑,

或 R_3 和 R_4 一起为可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 间隔的 $C_4 - C_7$ 烷撑, 或 R_3 和 R_4 一起为可被 OH、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_3 - C_7$ 烷撑;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 和 R_9 各自独立地为氢、卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基、苯甲酰基或基团 $-OR_{17}$, $-SR_{18}$, $-SOR_{18}$, $-SO_2R_{18}$, $-N(R_{20})(R_{19})$, $-NH-SO_2R_{21}$ 或



Z 为 $-O-$, $-S-$, $-N(R_{11})-$, $-N(R_{11})-R_{12}-N(R_{11})-$



R_{10} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, 卤素或 $C_2 - C_8$ 链烷酰基;

R_{11} 为 $C_1 - C_8$ 烷基, $C_3 - C_5$ 链烯基, 苯基- $C_1 - C_3$ 烷基, $C_1 - C_4$ 羟烷基或苯基;

R_{12} 为未支化或支化的 $C_2 - C_{16}$ 烷撑, 它可被 1 个或多个 $-O-$ 或 $-S-$ 间隔;

R_{13} 为氢, $C_1 - C_8$ 烷基或苯基;

R_{14} , R_{15} 和 R_{16} 各自独立地为氢或 $C_1 - C_4$ 烷基, 或 R_{14} 和 R_{15} 一起为 $C_3 - C_7$ 烷撑;

R_{17} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_3 - C_6$ 链烯氧基、 $-OCH_2CH_2CN$ 、 $-OCH_2CH_2COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基)、 $-COOH$ 或未被取代或被 SH 取代的 $-O-CO-C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_2 - C_6$ 烷基, 或 R_{17} 为 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基), 或 R_{17} 为被一个或多个 $-O-$ 间隔的 $C_1 - C_6$ 烷基, 或 R_{17} 为 $-(CH_2CH_2O)_nH$, $C_2 - C_8$ 链烷酰基, $C_3 - C_{12}$ 链烯基, 环己基, 羟基环己基, 未被取代或被卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的苯基, 或 R_{17} 为苯基- $C_1 - C_3$ 烷基或 $-Si(C_1 - C_8 \text{ 烷基})_r(\text{苯基})_{3-r}$;

r 为 1, 2 或 3;

R_{18} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_3 - C_{12}$ 链烯基, 环己基, 被 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基)、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-OCH_2CH_2CN$ 或未被取代或被 SH 取代的 $-O-CO-C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_2 - C_{12}$ 烷基, 或 R_{18} 为 $-OCH_2CH_2COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基), 或 R_{18} 为被 $-S-$ 或 $-O-$ 间隔的 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 或 R_{18} 为未被取代或被卤素、 SH 、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的苯基, 或 R_{18} 为苯基- $C_1 - C_3$ 烷基;

R_{19} 和 R_{20} 各自独立地为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_2 - C_4$ 羟基烷基, $C_2 - C_{10}$ 烷氧烷基, $C_3 - C_5$ 链烯基, $C_5 - C_{12}$ 环烷基, 苯基- $C_1 - C_3$ 烷基, 未被取代或被卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的苯基, 或 R_{19} 和 R_{20} 为 $C_2 - C_3$ 链烷酰基或苯甲酰基,

或 R_{19} 和 R_{20} 一起为可被 $-O-$ 或 $-S-$ 间隔的 $C_2 - C_8$ 烷撑;

或 R_{19} 和 R_{20} 一起为可被羟基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_2 - C_8$ 烷撑; 以及

R_{21} 为 $C_1 - C_{18}$ 烷基, 未被取代或被卤素、 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_1 - C_8$ 烷氧基取代的苯基, 或 R_{21} 为萘基;

或式 I、II 或 III 化合物的酸加成盐;

(B) 至少一种能在碱催化的反应中反应的有机化合物; 和

(C) 任意性可有可无的增感剂。

本发明的再一目的是提供一种在碱催化的聚合反应中以光化学方式产生碱的方法, 其特征在于将如上所定义的式 I、II 或 III 化合物作为潜在碱加到待聚合混合物中并用波长为 $200 - 700\text{nm}$ 的光辐照以产生该碱。

在本发明组合物中存在至少一种式 I、II 或 III 的化合物。因此, 式 I、II 或 III 化合物的混合物可存在于该组合物中, 例如存在 1 - 4, 优选一种或两种式 I、II 或 III 的化合物。

R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 中的 $C_1 - C_4$ 烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

R_2 、 R_{11} 和 R_{13} 中的 $C_1 - C_8$ 烷基还可以是例如戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基或 2, 2, 4, 4-四甲基丁基。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的 $C_1 - C_{12}$ 烷基还可以是例如壬基、癸基、异癸基、十一烷基或十二烷基。

R_3 、 R_4 、 R_{11} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的 $C_3 - C_5$ 链烯基可以是例如烯丙基、甲代烯丙基、丁烯基或二甲基烯丙基, 优选烯丙基。 R_{17} 和 R_{18} 中的 $C_3 - C_{12}$ 链烯基还可以是例如己烯基、辛烯基或癸烯基。

作为环烷基的 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 尤其为环己基。 R_3 、 R_4 、 R_{19} 和 R_{20} 中的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基还可以是例如环辛基或环十二烷基。

R_3 、 R_4 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的苯基- $C_1 - C_3$ 烷基特别为苄基。

Y 中的 $C_1 - C_6$ 烷撑可以为例如亚甲基或二、三、四、五或六亚甲基。W 中的 $C_1 - C_7$ 烷撑可以为例如亚甲基、1, 2-亚乙基, 1, 2

- 亚丙基或 1, 2 - 亚己基。

烷叉是未支化或支化的烷基链，具有两个在一个碳原子上的游离价
烷基
键 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} \end{array}$ 。因此，V 和 W 中的 $C_2 - C_6$ 烷叉可以是例如乙叉、丙叉、异丙叉、丁叉、异丁叉或己叉。

A_{R_2} 的实例是苯基、1 - 萘基、2 - 萘基、2 - 呋喃基、2 - 噻吩基、4 - 氯苯基、甲苯基、4 - 异丙基苯基、4 - 辛基苯基、3 - 甲氧苯基、4 - 苯氧苯基、4 - 苯基苯基、4 - 苯甲酰苯基和 4 - 氯 - 1 - 萘基。

R_2 中取代烷基的实例是 2 - 甲氧乙基、3 - 丁氧丙基、2 - 异丙氧乙基、4 - 苯氧丁基、2 - 氯乙基、3 - 氯丙基、2 - 苯基乙基或 3 - 苯基丙基。

R_2 中取代苯基的实例是 4 - 氯苯基、3 - 甲氧苯基、4 - 甲苯基或 4 - 丁基苯基。

R_3 和 R_4 中的取代烷基可以是例如 2 - 羟乙基、2 - 羟丙基、2 - 羟基异丁基、2 - 乙氧乙基、2 - 甲氧丙基、2 - 丁氧乙基、2 - 氯基乙基、2 - 乙氧羰基乙基或 2 - 甲氧羰基乙基。

R_4 中的取代苯基可以是例如 3 - 氯苯基、4 - 氯苯基、4 - 甲苯基、4 - 叔丁基苯基、4 - 十二烷基苯基、3 - 甲氧苯基或 3 - 甲氧羰基苯基。

若 R_4 与 R_2 一起为烷撑或苯基烷撑，则它们优选与连接的 C 原子和 N 原子一起形成 5 或 6 元杂环。

若 R_3 和 R_4 一起为烷撑或间隔的烷撑，则它们优选与连接的 N 原子一起形成 5 或 6 元杂环，例如吡咯烷、哌啶、吗啉、硫代吗啉或哌啶酮环，它们可被一个或多个烷基、羟基、烷氧基或酯基取代。

R_{10} 和 R_{17} 中的 $C_2 - C_8$ 链烷酰基可以是例如丙酰基、丁酰基、异丁酰基、己酰基或辛酰基，但优选乙酰基。

R_{11} 、 R_{19} 和 R_{20} 中的 $C_1 - C_4$ 羟烷基或 $C_2 - C_4$ 羟烷基可以为例如 2 - 羟乙基、2 - 羟丙基或 4 - 羟丁基。

R_{12} 中的烷撑或间隔的烷撑可以为例如 1, 2 - 亚乙基, 三、四、五、六、八或十二亚甲基, 2, 2 - 二甲基三亚甲基, 1, 3, 3 - 三甲基四亚甲基, 3 - 氧杂五亚甲基, 3 - 氧杂七亚甲基, 4, 7 - 二氧杂十亚甲基, 4, 9 - 二氧杂十二亚甲基, 3, 6, 9, 12 - 四氧杂十四亚甲基或 4 - 硫杂七亚甲基。

若 $C_1 - C_6$ 烷基被一个或多个氧原子间隔, 则它例如可被 1 - 3 个, 或一个或两个氧原子间隔。

若 R_{14} 和 R_{15} 一起为 $C_3 - C_7$ 烷撑, 则它们特别为 1, 3 - 或 1, 4 - 烷撑, 例如 1, 3 - 亚丙基, 1, 3 - 亚丁基, 2, 4 - 亚戊基, 1, 3 - 亚己基, 1, 4 - 亚丁基, 1, 4 - 亚戊基或 2, 4 - 亚己基。

R_{17} , R_{18} , R_{19} 和 R_{20} 中的取代苯基可以为例如 4 - 氯苯基, 3 - 氯苯基, 4 - 甲苯基, 4 - 叔丁基苯基, 4 - 壬基苯基, 4 - 十二烷基苯基, 3 - 甲氧苯基或 4 - 乙氧苯基。

R_{17} 中的 $-\text{Si}(C_1 - C_8 \text{ 烷基})_r(\text{苯基})_{3-r}$ 基团尤其为 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{苯基})_2\text{CH}_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{苯基}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - [\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ 或 $-\text{Si}(\text{苯基})_3$ 。

R_{17} 中的取代 $C_1 - C_6$ 烷基可以为例如 2 - 羟乙基, 2 - 甲氧乙基或 2 - 烯丙基氧乙基。

R_{18} 中的取代 $C_1 - C_6$ 烷基可以为例如 2 - 巯基乙基, 2 - 羟乙基, 2 - 羟丙基, 2 - 甲氧乙基, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 。

R_{19} 和 R_{20} 中的烷氧烷基可以为例如甲氧乙基, 乙氧乙基, 2 - 乙氧丙基, 2 - 丁氧乙基, 3 - 甲氧丙基或 2 - 己氧乙基。

R_{19} 和 R_{20} 中的 $C_2 - C_3$ 链烷酰基尤其为乙酰基。

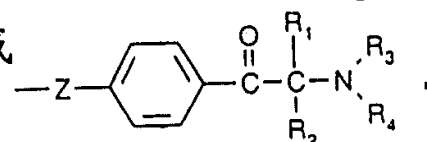
R_{21} 中的取代苯基或萘基可为例如 4 - 甲苯基, 4 - 溴苯基, 3 - 氯苯基, 4 - 丁基苯基, 4 - 辛基苯基, 4 - 癸基苯基, 4 - 十二烷基苯基, 3 - 甲氧苯基, 4 - 异丙氧苯基, 4 - 丁氧苯基, 4 - 辛氧苯基, 氯代萘基, 壬基萘基或十二烷基萘基。

若 R_{19} 和 R_{20} 一起为烷撑或间隔的烷撑, 则它们与连接的 N 原子一

起形成杂环, 优选 5 或 6 元环, 该环可被烷基、羟基、烷氧基或酯基取代。此类环的实例是吡咯烷, 哌啶, 4-羟基哌啶, 3-乙氧羰基哌啶, 吗啉或 2, 6-二甲基吗啉环。

所有这些化合物具有至少一个碱性氨基且因此能通过加入酸转化为相应的盐。这些酸可以是无机或有机酸。此类酸的实例是 HCl , HBr , H_2SO_4 , H_3PO_4 , 一元或多元羧酸, 如乙酸、油酸、琥珀酸、癸二酸、酒石酸或 CF_3COOH , 以及磺酸如 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $p\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, $p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 。

优选的式 I 化合物是这样一些化合物, 其中 Ar_1 为式 IV 基团, R_5 和 R_6 为氢、卤素、 C_1-C_{12} 烷基或基团 $-\text{OR}_{17}$ 、 $-\text{SR}_{18}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_{18}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{19})(\text{R}_{20})$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}_{21}$ 或



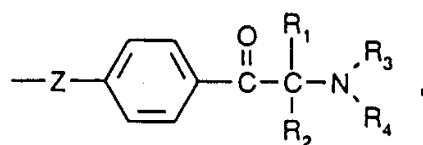
其中 Z 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{11})-\text{R}_{12}-\text{N}(\text{R}_{11})-$,

R_7 和 R_8 为氢,

R_9 为氢、卤素或 C_1-C_{12} 烷基, 和

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 如上所定义。

在其中 Ar_1 为式 IV 基团的式 I 化合物中, 其中 R_5 为基团 $-\text{OR}_{17}$ 、 $-\text{SR}_{18}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{19})(\text{R}_{20})$ 或



优选的化合物是这样一些化合物, 其中

R_6 为氢、卤素或 C_1-C_4 烷基或具有对 R_5 所给含义之一,

R_7 和 R_8 为氢或卤素,

R_9 为氢或 C_1-C_4 烷基,

Z 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{11})-$,

R_1 和 R_2 各自独立地为

(a) $C_1 - C_6$ 烷基,

(b) 式 $\begin{array}{c} R_{13} \quad R_{14} \quad R_{15} \\ | \quad | \quad | \\ -C-C=C-R_{16} \end{array}$ 的基团, 或

(d) 式 $-CH(R_{13})-Ar_2$ 的基团; 其中

Ar_2 为未被取代或被卤素、 $C_1 - C_4$ 烷基、甲硫基、甲氧基或苯甲酰基取代的苯基;

R_3 和 R_4 各自独立地为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 被 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-CN$ 或 $-COO(C_1 - C_4 \text{ 烷基})$ 取代的 $C_2 - C_4$ 烷基, 或 R_3 和 R_4 为烯丙基, 环己基或苄基, 或 R_3 和 R_4 一起为可由 $-O-$ 间隔的 $C_4 - C_6$ 烷撑;

R_{11} 为 $C_1 - C_4$ 烷基, 烯丙基, 苄基或 $C_2 - C_4$ 链烷酰基;

R_{12} 为 $C_2 - C_6$ 烷撑;

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 各自独立地为氢或甲基;

R_{17} 为未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙基, 2-烯丙氧乙基, 烯丙基, 环己基, 苯基, 苄基或 $-Si(CH_3)_3$;

R_{18} 为氢, 未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙基, 未被取代或 SH 取代的苯基, 或为对甲苯基或苄基; 和

R_{19} 和 R_{20} 各自独立地为 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_2 - C_6$ 烷氧烷基, 乙酰基, 烯丙基或苄基, 或 R_{20} 和 R_{21} 一起为可被 $-O-$ 间隔的 $C_4 - C_6$ 烷撑。

特别优选的式 I 化合物是这样一些化合物, 其中 Ar_1 为式 IV 基团, 其中

R_5 为基团 $-OR_{17}$, $-SR_{18}$ 或 $-N(R_{19})(R_{20})$,

R_6 为氢, 氯或 $C_1 - C_4$ 烷基, 或具有对 R_5 所给含意之一,

R_7 和 R_8 为氢或氯,

R_9 为氢或 $C_1 - C_4$ 烷基,

R_1 为 (a) 式 $\begin{array}{c} R_{14} \quad R_{15} \\ | \quad | \\ -CH_2-C=CH \end{array}$ 的基团或

(b) 式 $-CH_2-Ar_2$ 的基团, 其中

Ar_2 为未被取代或被卤素、 $C_1 - C_4$ 烷基、 CH_3S- 、 CH_3O- 或苄基取代的苯基,

R_2 具有对 R_1 所给含意之一, 或为 $C_1 - C_4$ 烷基,

R_3 和 R_4 各自独立地为 $C_1 - C_6$ 烷基, 2-甲氧乙基, 烯丙基或苄基, 或

R_3 和 R_4 一起为四亚甲基, 五亚甲基或 3-氧杂五亚甲基,

R_{14} 和 R_{15} 为氢或甲基,

R_{17} 为未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙基或苯基,

R_{18} 为未被取代或 SH 取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 2-羟乙基, 2-甲氧乙基, 未被取代或 SH 取代的苯基或为对甲苯基, 而 R_{19} 和 R_{20} 为氢, $C_1 - C_4$ 烷基, 2-甲氧乙基, 乙酰基或烯丙基, 或 R_{19} 和 R_{20} 一起为可被 -O- 间隔的 $C_4 - C_5$ 烷撑。

具体优选的式 I 化合物是 (4-吗啉代苯甲酰基) - 1-苄基 - 1-二甲氨基丙烷。

此外, 优选其中 A_1 为式 IV 基团的那些式 I 化合物, 其中 R_5 为基团 -SR₁₈,

R_1 为苄基或烯丙基;

R_6 为氢或甲氧基; 和 R_7 、 R_8 及 R_9 为氢。

再有, 优选其中 A_1 为式 IV 基团且 R_1 和 R_2 各自独立地为 $C_1 - C_8$ 烷基, 烯丙基或苄基; 以及 R_5 为基团 -OR₁₇、-N(R_{20})(R_{19}) 或 -SR₁₈ 的式 I 化合物, 具体而言是 (4-甲硫基苯甲酰基) - 1-甲基 - 1-吗啉代乙烷。

优选其中 A_{T1} 为式 IV 基团的式 I 化合物, 其中

R_1 和 R_2 各自独立地为 $C_1 - C_4$ 烷基或苄基;

R_3 和 R_4 各自独立地为 $C_1 - C_4$ 烷基或一起为吗啉代;

R_5 为吗啉代或 $C_1 - C_4$ 烷硫基; 和

R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 为氢。

在其中 A_{T1} 为式 IV 基团 (其中 R_5 为基团 -N(R_{19})(R_{20})) 的式 I 化合物中, 优选其中 R_7 和 R_8 为氢的那些化合物, 还有其中 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 为氢的那些, 以及其中 R_1 为烯丙基或苄基的那些。

此外, 优选的式 I 化合物是这样一些化合物, 其中 A_{T1} 为式 IV 基团, 其中 R_5 为氢, 卤素或 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 而 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 为氢, R_1 为烯丙基或苄基, R_2 为 $C_1 - C_6$ 烷基, 烯丙基或苄基, R_3 和 R_4 各自独

立地为 $C_1 - C_{12}$ 烷基，被 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $-CN$ 或 $-COO$ ($C_1 - C_4$ 烷基) 取代的 $C_2 - C_4$ 烷基，或 R_3 和 R_4 为烯丙基、环己基或苄基，或 R_3 和 R_4 一起为可被 $-O-$ 间隔的 $C_4 - C_6$ 烷撑。

各式 I 化合物的实例公开在 US5077402 第 7 栏第 65 行至第 16 栏第 15 行以及该参考文献的表 1 中。

式 I、II 和 III 化合物的制备是已知的且尤其公开于 US 4 582 862, US 4 992 547 和 US 5 077 402 中。

根据本发明，式 I、II 和 III 化合物可用作潜在的碱催化剂，即作为碱的产生剂，用于可辐射固化体系中，它们通过光化学方式活化。可固化的体系是可在碱催化反应中反应的那些有机化合物，该反应可以是例如取代反应，加成反应或缩合反应。

该碱仅在该组合物的曝光区域中光致生成，因此例如由光生碱催化剂固化的可光学照像的热固性组合物可容易地制备而无需额外的游离基聚合方法。本发明的方法因此可用于固化不必含有乙烯属不饱和双键的组合物且提供由阴离子机理固化的新的可光学照像的热固性组合物。

待用潜在碱固化或待在所述方法中固化的组分 (B) 通常为一种含有至少一个环氧基团和至少一个能与环氧化物在碱存在下反应的基团的化合物。组分 (B) 也可以是至少一种环氧化物与至少一种能与环氧化物在碱存在下反应的化合物的混合物。

在碱存在下能与环氧化物反应的化合物尤其为羧酸化合物，如羧酸和酸酐和硫醇类。醇类、胺类和酰胺类通常为含有“活泼”H 原子的化合物，也是合适的。可用本发明潜在碱化合物固化的环氧化合物通常为任何含有环氧基的化合物，单体或二聚环氧化物，以及具有环氧基的低聚或聚合化合物。典型实例是环氧化丙烯酸酯，双酚 A 的缩水甘油醚，如 2, 2 - 双 [4 - (2, 3 - 环氧丙氧基) 苯基] 丙烷，苯酚和甲酚环氧酚醛清漆，脂族二醇的缩水甘油醚，氢化双酚 A 的二缩水甘油醚，典型地为 2, 2 - 双 [4 - (2, 3 - 环氧丙氧基) 环己基] 丙烷，1, 1, 2, 2 - 四 [4 - (2, 3 - 环氧丙氧基) 苯基] 乙烷，异氰脲酸三缩水甘油酯，和许多本领域熟练技术人员已知的其他物质。优选的是具

有至少两个环氧基的化合物。

环氧化物尤其描述于 Ullmann 工业化学大全 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 第 5 版, 第 A 9 卷, Weinheim, New York, 第 547 - 553 页中。

在本发明上下文中, 可以使用任何种类的具有至少一个羧酸基团的羧酸作为能与环氧化物反应的化合物, 例如二元羧酸或聚合酸。具体实例是丙二酸, 琥珀酸, 戊二酸, 己二酸, 癸二酸, 邻苯二甲酸, 对苯二甲酸, 马来酸, 环己烷二羧酸, 聚合酸如部分皂化的聚丙烯酸酯, 例如购自 Goodrich USA 的 Carbo-set 树脂。也可使用带有或不带有酸官能的不饱和化合物的共聚物。实例是部分酯化的苯乙烯-马来酐共聚物, 由 Monsanto 以商标 Scripset 出售。在本发明中也可使用含有环氧基团和酸基团二者的共聚物。合适酸酐的实例尤其是二元酸酐。具体实例是邻苯二甲酸酐, 甲基四氢邻苯二甲酸酐, 四氢邻苯二甲酸酐, 六氢邻苯二甲酸酐, 甲基六氢邻苯二甲酸酐, 琥珀酸酐, 马来酐, 衣康酸酐和降冰片烯二酐。实例尤其公开于 US 5009 982 和 JP - A 89 - 141904 中。优选具有至少 2 个酸基的化合物, 为的是进行交联。典型地合适的硫醇是单体、低聚、脂族或芳族硫醇。这类硫醇的具体实例是季戊四醇四(巯基乙酸酯), 季戊四醇四(巯基丙酸酯), 4, 4'-硫代二苯硫醇, 二硫苏糖醇, 巯基乙醇, 十二烷硫醇, 巯基乙酸, 3-巯基丙酸或乙二醇二巯基乙酸酯。

适于在本发明中用作组分 (B) 的体系的其他实例尤其公开于 EP 706 091, EP 747 770, WO 96/41240 和 DE 196 22 464 中。更多的可用本发明潜在碱固化的树脂实例尤其公开于 US 4 943 516 中。

重要的组合物是其中组分 (B) 为可碱催化聚合或固化的有机材料的那些。该有机材料可以单官能或多官能单体、低聚物或聚合物形式存在。优选的低聚/聚合体系如下。

可由碱催化的此类粘合剂体系的实例为:

1. 带烷氧基硅烷侧基或烷氧基硅氧烷侧基的丙烯酸酯共聚物, 如 US 4 772 672 或 US 4 444 974 中描述的聚合物;

- 2.含羟基聚丙烯酸酯, 聚酯和/或聚醚与脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系;
- 3.官能聚丙烯酸酯和聚环氧化物, 含羧基、酸酐基、硫醇基或氨基的聚丙烯酸酯的双组分体系;
- 4.含有羟基的氟改性或硅改性聚丙烯酸酯, 聚酯和/或聚醚与脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系;
- 5.(聚)酮亚胺与脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系;
- 6.(聚)酮亚胺与不饱和丙烯酸酯树脂或乙酰乙酸酯树脂或甲基- α -丙烯酸酯氨基-甲基甘醇酸酯的双组分体系;
- 7.含酸酐基的聚丙烯酸酯和聚胺的双组分体系;
- 8.(聚)噁唑烷和含酸酐基团的聚丙烯酸酯或不饱和丙烯酸酯树脂或多异氰酸酯的双组分体系;
- 9.含环氧基的聚丙烯酸酯与含羧基或氨基的聚丙烯酸酯的双组分体系;
- 10.基于烯丙基/缩水甘油醚的聚合物;
- 11.(多)醇与(多)异氰酸酯的双组分体系。

在这些体系中, 尤其优选第1-3项。

上述化合物的任何混合物或组合也是合适的。

通过碱的催化, 该体系的各组分在环境温度或高温下反应, 形成适于许多应用的交联涂层体系。

在该新型组合物中的组分(A)的存在量通常为0.1-20wt%, 优选1-10wt%, 如1-5wt%。

光生碱产生剂化合物对辐射的敏感性可通过使所述化合物与合适的增感剂(C)混合而进一步增加。此类增感剂的实例尤其是选自三重态能量(triplet energy)为225-310kJ/mol的羰基化合物的增感剂。此外, 合适的增感剂化合物实例是噻吨酮、咕吨酮、邻苯二甲酰亚胺、蒽醌、苯乙酮、苯基·乙基酮、二苯甲酮、酰基萘、2(酰基亚甲基)噻唑啉、3-酰基香豆素和3,3-羰基双香豆素。优选的增感剂是噻吨酮、3-酰基香豆素以及2(芳酰基亚甲基)噻唑啉, 特别优选噻吨酮和3-酰基香豆素。

可用作本发明组分 (C) 的各化合物实例公开于 US 4 992 547 第 16 栏第 58 行至第 17 栏第 51 行中并引入本文供参考。

这些增感剂组分 (C) 增加所产生的胺类碱的反应性而不缩短该组合物的贮存期限。

组合物中增感剂 (C) 的量为 0.01 - 5wt%，优选 0.025 - 2wt%。

式 I、II 和 III 的潜在碱产生剂化合物的光致断裂还产生游离基这一事实尤其可用于双固化体系 (= 混合体系) 中，其中游离基引发剂和碱催化剂同时需要。因此，式 I、II 和 III 化合物也可在双固化体系中同时用作潜在碱和游离基引发剂。

因此本发明还涉及除组分 (B) 外额外含有可游离基聚合的化合物 (D) 的体系。此类化合物 (D) 是可包括一个或多个烯属双键的不饱和化合物。它们可以具有低分子量 (单体) 或高分子量 (低聚体)。含一个双键的单体实例是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基或羟烷基酯，如丙烯酸的甲酯、乙酯、丁酯、2-乙基己酯和 2-羟乙酯，丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。聚硅氧烷丙烯酸酯也是有利的。其他实例是丙烯腈，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-取代的 (甲基) 丙烯酰胺，乙烯基酯如乙酸乙烯酯，乙烯基醚如异丁基乙烯基醚，苯乙烯，烷基苯乙烯和卤代苯乙烯，N-乙烯基吡咯烷酮，氯乙烯和 1, 1-二氯乙烯。

含两个或多个双键的单体实例是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1, 6-己二醇和双酚 A 的二丙烯酸酯，以及 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，季戊四醇的三丙烯酸酯或四丙烯酸酯，丙烯酸乙烯基酯，二乙烯基苯，琥珀酸二乙烯基酯，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-丙烯酰乙基) 酯。

较高分子量的多不饱和化合物 (低聚体) 的实例是丙烯酸化环氧树脂，丙烯酸化聚酯，含乙烯基醚或环氧基的聚酯，还有聚氨酯和聚醚。不饱和低聚体的其他实例是不饱和聚酯树脂，它们通常由马来酸、邻苯

二甲酸和一种或多种二醇制备且分子量约为 500 - 3000。此外，也可以使用乙烯基醚单体和低聚体，以及马来酸酯封端的带有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧化物主链的低聚体。特别合适的是带乙烯基醚基团的低聚物与 W 0 90/01512 中所述聚合物的组合。然而，乙烯基醚与马来酸官能化的单体的共聚物也是合适的。这种不饱和低聚体也可称为预聚物。

特别合适的实例是乙烯属不饱和羧酸和多醇或聚环氧化物的酯，以及在链中或侧基中具有乙烯属不饱和基团的聚合物，如不饱和聚酯，聚酰胺和聚氨酯及其共聚物，醇酸树脂，聚丁二烯和丁二烯共聚物，聚异戊二烯和异戊二烯共聚物，在侧链中含（甲基）丙烯酸基团的聚合物和共聚物，还有一种或多种这些聚合物的混合物。

不饱和羧酸的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、肉桂酸和不饱和脂肪酸如亚麻酸或油酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

合适的多醇是芳族多醇，特别是脂族和环脂族多醇。芳族多醇的实例是氢醌，4，4'-二羟基联苯，2，2-二（4-羟基苯基）丙烷，还有酚醛清漆和甲酚。聚环氧化物的实例是基于上述多醇，尤其是芳族多醇和表氯醇的那些。其他合适的多醇是在聚合物链中或在侧基中含羟基的聚合物和共聚物，实例是聚乙烯醇和其共聚物，或聚甲基丙烯酸羟烷基酯或其共聚物。其他合适的多醇是带羟端基的低聚酯。

脂族和环脂族多醇的实例是具有优选 2 - 12 个碳原子的亚烷基二醇如乙二醇，1，2-或1，3-丙二醇，1，2-、1，3-或1，4-丁二醇，戊二醇，己二醇，辛二醇，十二烷二醇，二甘醇，三甘醇，分子量优选为 200 - 1500 的聚乙二醇，1，3-环戊烷二醇，1，2-、1，3-或1，4-环己烷二醇，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。

这些多醇可以用一种不饱和羧酸或用几种不同的不饱和羧酸部分或完全酯化，在部分酯中，游离羟基可被改性，例如醚化或用其他羧酸酯化。

酯的实例是：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，二甲基丙烯酸 1, 4 - 丁二醇酯，二甲基丙烯酸三甘醇酯，二丙烯酸四甘醇酯，二丙烯酸季戊四醇酯，三丙烯酸季戊四醇酯，四丙烯酸季戊四醇酯，二丙烯酸二季戊四醇酯，三丙烯酸二季戊四醇酯，四丙烯酸二季戊四醇酯，五丙烯酸二季戊四醇酯，六丙烯酸二季戊四醇酯，八丙烯酸三季戊四醇酯，二甲基丙烯酸季戊四醇酯，三甲基丙烯酸季戊四醇酯，二甲基丙烯酸二季戊四醇酯，四甲基丙烯酸二季戊四醇酯，八甲基丙烯酸三季戊四醇酯，二衣康酸季戊四醇酯，三衣康酸二季戊四醇酯，五衣康酸二季戊四醇酯，六衣康酸二季戊四醇酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸 1, 3 - 丁二醇酯，二甲基丙烯酸 1, 3 - 丁二醇酯，二衣康酸 1, 4 - 丁二醇酯，三丙烯酸山梨醇酯，四丙烯酸山梨醇酯，季戊四醇改性的三丙烯酸酯，四甲基丙烯酸山梨醇酯，五丙烯酸山梨醇酯，六丙烯酸山梨醇酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的低聚酯，甘油的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯，二丙烯酸 1, 4 - 环己烷酯，分子量为 200 - 1500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯，或其混合物。

合适的组分 (D) 还可以是相同或不同不饱和羧酸与具有优选 2 - 6 个，尤其 2 - 4 个氨基的芳族、环脂族和脂族聚胺的酰胺。这类聚胺的实例是乙二胺，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，双苯二胺，二- β -氨基乙基醚，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，二(β -氨基乙氧基)-或二(β -氨基丙氧基)乙烷。其他合适的聚胺是优选在侧链中含有额外氨基的聚合物和共聚物，以及具有端氨基的低聚酰胺。此类不饱和酰胺的实例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，甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰氨基乙基酯和 N - [(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

合适的饱和聚酯和聚酰胺例如衍生自马来酸和二醇或二胺。某些马来酸可用其他二元羧酸代替。它们可与乙烯属不饱和共聚单体如苯乙

烯一起使用。聚酯和聚酰胺也可衍生自二元羧酸和乙烯属不饱和二醇或二胺，尤其是具有较长链，如 6 - 20 个碳原子的那些。聚氨酯的实例是分别由饱和或不饱和二异氰酸酯和不饱和或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。合适的共聚单体实例是烯烃，如乙烯、丙烯、丁烯和己烯，（甲基）丙烯酸酯，丙烯腈，苯乙烯或氯乙烯。在侧链中带有（甲基）丙烯酸酯基的聚合物同样是已知的。例如它们可以是基于酚醛清漆的环氧树脂与（甲基）丙烯酸的反应产物，或可以用（甲基）丙烯酸酯化的乙烯醇或其羟烷基衍生物的均聚物或共聚物，或可以用（甲基）丙烯酸羟烷基酯酯化的（甲基）丙烯酸酯均聚物和共聚物。

可光聚合的化合物可单独使用或以任意所需混合物使用。优选使用（甲基）丙烯酸多元醇酯的混合物。

也可将粘合剂加到该新颖组合物中且在可光聚合化合物为液态或粘稠物质时这特别有利。粘合剂的量例如可为 5 - 95wt%，优选 10 - 90wt%，尤其 40 - 90wt%，以总固含量为基准计。粘合剂的选择取决于应用领域和该领域所需性能，如在含水体系和有机溶剂体系中的展开能力，与基材的粘合以及对氧的敏感性。

合适的粘合剂实例是分子量约 5000 - 2000000，优选 10000 - 1000000 的聚合物。典型实例是：丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物，例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸共聚物，聚（甲基丙烯酸烷基酯），聚（丙烯酸烷基酯）；纤维素酯和纤维素醚，如乙酸纤维素，乙酰丁酸纤维素，甲基纤维素，乙基纤维素；聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯醇缩甲醛，环化橡胶，聚醚如聚环氧乙烷，聚环氧丙烷和聚四氢呋喃；聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚氨酯，氯化聚烯烃，聚氯乙烯，氯乙烯/1，1 - 二氯乙烯共聚物，1，1 - 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，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，聚合物如聚己内酰胺和聚（六亚甲基己二酰胺），以及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不可光聚合的成膜组分混合使用。这些组分

例如可以是物理干燥的聚合物或其在有机溶剂中的溶液，有机溶剂如硝化纤维素或乙酰丁酸纤维素。然而，它们还可以是可化学和/或热固化（可热固化）的树脂，实例是多异氰酸酯，聚环氧化物和密胺树脂。可热固化树脂的同时使用对在这类体系（也称混合体系）中的使用是重要的，该体系在第一阶段光聚合，然后由第二阶段的热后处理而交联。

在混合体系（还有包含可阴离子和游离基固化的组分的体系，以及包含可化学和热固化的组分的体系）中，该可光聚合的混合物除光引发剂外还可包括各种添加剂。添加剂的实例是热抑制剂，用来防止早期聚合，其实例是氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基苯酚、 β -萘酚或位阻酚类，如 2, 6-二叔丁基对甲酚。为增加在暗处的储存稳定性，例如可以使用铜化合物，如铜的环烷酸盐、硬脂酸盐或辛酸盐，磷化合物，如三苯基磷、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯或亚磷酸三苄酯。为在混合体系中于聚合时排除大气氧，可以加入石蜡或类似蜡状物质，它们在聚合物中溶解性差，在聚合开始时迁移到表面并形成防止空气进入的透明表面层。也可以使用氧不可透过层。可以少量加入的光稳定剂是 UV 吸收剂，如羟苯基苯并三唑、羟苯基二苯酮、草酰胺或羟苯基均三嗪型。这些化合物可单独使用或混合使用，加入或不加入合适（低）碱性的位阻胺类（HALS），如琥珀酸二（1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基）酯。

这类 UV 吸收剂和光稳定剂的实例是：

1. 2-(2'-羟苯基)苯并三唑，例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3', 5'-二叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3', 5'-二叔丁基-2'-羟苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3', 5'-二叔戊基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3', 5'-双-(α, α -二甲基苄基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羧基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羧基乙基]-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、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]的混合物; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟苯基]苯并三唑与聚乙二醇300的酯基转移产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, 其中 $R = 3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基。

2. 2-羟基二苯(甲)酮, 例如4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

3. 取代或未取代苯甲酸的酯, 例如水杨酸4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰间苯二酚、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2,4-二叔丁基苯基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

4. 丙烯酸酯, 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 -氰乙基)-2-甲基二氢吡啶。

5. 2-(2-羟苯基)-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-(2,4-二羟苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十

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

6. 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、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三-十八烷基酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸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醇酯、4,4'-亚联苯基二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷辛因、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷辛因、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。

取决于所需用途,用于本发明组合物的其他常用添加剂是荧光增白剂,填料,颜料,染料,润湿剂,匀涂助剂,流动改进剂和粘合促进剂。为了固化厚且着色的涂层,适当的是加入玻璃珠或粉化玻璃纤维,如US 5 013 768所述。

在某些情形下,尤其对于包含可由不同机理固化的组分的体系,有利的是除组分(A)外加入一种或多种其他已知的光引发剂(E),如二苯甲酮、二苯甲酮衍生物、苯乙酮、苯乙酮衍生物、苯基乙醛酸酯、二酮(如樟脑醌)、蒽醌、噻吨酮、吡啶、电子传递引发剂(如硼酸盐/染料体系)、 α -羟基环烷基苯基酮、二烷氧基苯乙酮、 α -羟基苯乙酮、4-芳酰基-1,3-二氧戊环、苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮、单酰基氧化膦、双酰基氧化膦、三酰基氧化膦、二茂钛或二茂铁鎓(ferrocenium)化合物、三嗪类和酮肟类。

特别合适的光引发剂实例是:1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷,1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-

- 甲基乙烷, 1 - 苯甲酰基 - 1 - 羟基 - 1 - 甲基乙烷, 1 - [4 - (2 - 羟基乙氧基) 苯甲酰基] - 1 - 羟基 - 1 - 甲基乙烷, 1 - [4 - (丙烯酰氧基乙氧基) 苯甲酰基] - 1 - 羟基 - 1 - 甲基乙烷, 二苯酮, 苯基 - 1 - 羟基环己基酮, 苯偶酰二甲基缩酮, 双 (环戊二烯基) 双 (2, 6 - 二氟 - 3 - 吡咯基苯基) 钛, 环戊二烯基 - 芳烃 - 铁 (II) 配合物盐, 如 (η^6 - 异丙基苯) (η^5 - 环戊二烯基) 铁 (II) 六氟磷酸盐, 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦, 双 (2, 6 - 二甲氧基苯甲酰基) - (2, 4, 4 - 三甲基戊基) 氧化膦, 双 (2, 4, 6 - 三甲基苯甲酰基) - 2, 4 - 二戊氧基苯基氧化膦或双 (2, 4, 6 - 三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦。

因此本发明还提供除潜在碱光引发剂 (A) 外还含有至少一种用于游离基聚合的其他光引发剂 (E) 和/或其他常用添加剂的组合物。

式 I、II 和 III 化合物适于作为光生碱产生剂。因此, 它们可用于进行碱催化反应的方法中。该方法的特征在于上述组合物用波长为 200 - 700nm 的光辐照。

因此本发明还涉及一种在碱催化的聚合反应中以光化学方式产生碱的方法, 其特征在于将上述式 I、II 或 III 的化合物作为潜在碱加到待聚合的混合物中并用波长为 200 - 700nm 的光辐照以产生该碱。所述方法可在选自三重态能量为 225 - 301kJ/mol 的羰基化合物的增感剂存在下进行。这类增感剂化合物如上所述且称作该新型组合物的组分 (C)。在某些情况下有利的是在辐照过程中或之后加热该组合物。交联反应通常可被加速, 因而在另一方面本发明涉及一种固化包含如下组分的组合物的方法:

(A) 一种如上所定义的式 I、II 或 III 的化合物,

(B) 至少一种能以碱催化的加成反应或取代反应反应的有机化合物;
和

(C) 任意性可有可无的增感剂,

其中

(1) 所述组合物用波长为 200 - 700nm 的光辐照以从式 I、II 或 III

的光敏前体产生碱催化剂，和

(2) 随后使用在步骤(1)中光致生成的碱作催化剂进行热固化。

该新组合物的光敏性通常从约 200nm 延伸至 700nm。合适的辐照例如是阳光或来自人造光源的光。因此使用许多不同类型的光源。点光源和阵列(“灯毯”)都是合适的。实例是碳弧灯，氙弧灯，中、高和低压汞灯，可能的话用金属卤化物掺杂(金属-卤素灯)，微波激活金属蒸气灯，激态原子灯，超光化荧光灯，荧光灯，氙白炽灯，电子闪光灯，照相泛光灯，电子束和 X 射线，由同步加速器或激光等离子体产生。灯与本发明待曝光基材的距离可随预期的应用和灯的种类及输出而变化，且例如可为 2cm - 150cm。激光光源如激态原子激光尤其合适。也可使用在可见区的激光。在这种情况下，该新材料的高度敏感性是非常有利的。通过该方法，可以生产电子工业中的印刷电路，胶印版或凸印版，还有照相用图像记录材料。

热步骤(2)的温度可从室温(约 25℃)变至 180℃。优选的温度范围取决于具体的碱催化反应。例如对于酸/环氧体系，温度范围为 70 - 160℃，对环氧/硫醇反应，温度范围为室温至 120℃。

本发明还涉及一种上述方法，其中热固化步骤(2)之后是显影步骤(3)。

显影指的是除去组合物的非交联部分。本领域熟练技术人员熟知合适的显影方法。

还可以进行上一方法以使显影步骤(3)在光化学步骤(1)之后，热固化步骤(2)之前，或使步骤(1)、(2)和(3)之后是第二热固化步骤(4)。

当然也可将式 I、II 或 III 的化合物或这类催化剂的前体以外的其他碱催化剂加入该组合物中作为热固化步骤(2)的助催化剂。

这类催化剂例如是咪唑衍生物，三嗪衍生物，胍衍生物。具体实例为 2PHZ，2E4MZ - CNS (购自 Shikoku Chemicals 的咪唑衍生物)，乙酰胍胺，苯并胍胺，双氰胺。这些热催化剂的使用例如描述于 US 4 943 516，JP 7 - 278266，JP 1 - 141 904，JP 3 - 71137，JP 6 -

138655, JP 5 - 140251, JP 6 - 67430, JP 3 - 172317, JP 6 - 161108, JP 7 - 26183.

由于式 I、II 和 III 化合物也可用作游离基光引发剂 (已如上所述), 所以该方法也可在混合体系, 即可阴离子和游离基固化组分的混合物中进行。因此, 在本方法中, 该组合物还可包含可游离基聚合的单体, 低聚体或聚合物 (D)。

本发明的光生碱产生剂尤其用于其中需要高的热稳定性和/或良好的耐溶剂性, 低导电性, 良好机械性能的应用中, 例如在防焊剂、保形涂料、电气器件的包封、立体石印术等。此外, 它们可用于组合物的光学照相, 使用碱催化的机理或双固化 (游离基和阴离子), 其中 α -氨基酮化合物同时为游离基光引发剂和光生碱产生剂 (这类组合物如上所述)。

本发明还提供除组分 (A) 和 (B) 外包含至少一种烯属不饱和可光聚合化合物的组合物, 该化合物在水中乳化、分散或溶解。

这种可辐射固化的含水预聚物分散液以多种形式市售。该术语意指水和至少一种分散于其中的预聚物的分散液。这些体系中水的浓度例如为 5 - 80wt%, 特别是 30 - 60wt%。可辐射固化的预聚物或预聚物混合物的存在浓度例如为 95 - 20wt%, 特别是 70 - 40wt%。水和预聚物在这些组合物中的总百分数在每种情况下为 100, 其中取决于预期的应用加入各种量的助剂和添加剂。可辐射固化的水分散的成膜预聚物 (通常也溶解) 对于含水预聚物分散液来说是单官能或多官能烯属不饱和预聚物, 它们本身是已知的, 可由游离基引发且含有例如 0.01 - 1.0mol 可聚合双键/100g 预聚物, 且平均分分子量例如至少为 400, 尤其是 500 - 10000。然而, 取决于预期的应用, 具有更高分子量的预聚物可能也是合适的。

例如使用含可聚合 C - C 双键且具有最大酸值为 10 的聚酯, 含可聚合 C - C 双键的聚醚, 每分子含至少两个环氧基的聚环氧化物与至少一种 α, β -烯属不饱和羧酸反应的含羟基产物, 聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯和含丙烯酸基的 α, β -烯属不饱和丙烯酸共聚物, 如 EP - A - 12 339

所述。这些预聚物的混合物也可使用。EP - A - 33 896 中所述可聚合预聚物也是合适的，它们是平均分子量至少 600，每 100g 预聚物的羧基含量为 0.2 - 15 % 且可聚合 C - C 双键含量为 0.01 - 0.8 mol 的可聚合预聚物的硫醚加合物。其他合适的基于特定（甲基）丙烯酸烷基酯预聚物的含水分散液描述于 EP - A - 41125 中；由聚氨酯丙烯酸酯制得的合适的可水分散且可辐射固化的预聚物公开于 DE - A - 2 936 039 中。水可稀释或水性抗蚀组合物例如公开于 JP - A 4 - 169 985，JP - A 4 - 169986，JP - A 4 - 169987 和 JP - A 4 - 31361 中。

这些可辐射固化的含水预聚物分散液可包括其他添加剂如分散助剂，乳化剂，抗氧剂，光稳定剂，染料，颜料，填料（例如滑石、石膏、硅石、金红石、炭黑、氧化锌和铁氧化物），反应促进剂，匀涂剂，润滑剂，润湿剂，增稠剂，消光剂，消泡剂和其他常用于涂料领域的助剂。合适的分散助剂是含有极性基团的高分子量水溶性有机化合物，实例有聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮和纤维素醚。可以使用的乳化剂是非离子乳化剂，可能的话还有离子乳化剂。

本发明组合物也可用于可辐射固化的粉末涂料。粉末涂料可以基于包括混合体系的所述树脂组合物。可 UV 固化的粉末涂料可通过混合带羧酸基团的聚合物和环氧化物并加入光生碱产生剂（或其混合物）来配制。混合粉末涂料也可通过将含反应性双键的固体树脂和单体加到带羧酸基团的聚合物和环氧化物及光生碱产生剂（单独或与游离基引发剂组合）中来配制。含反应性双键的树脂和单体例如是马来酸酯，乙烯基醚，丙烯酸酯，丙烯酰胺及其混合物。粉末涂料也可包含例如如 DE - A - 42 28 514 和 EP - A - 636 669 中所述的粘合剂。粉末涂料还可包含白色或着色颜料。例如二氧化钛，优选金红石型二氧化钛可以至多 50 wt % 的浓度使用，以得到具有良好遮盖能力的固化粉末涂料。该方法通常包括将粉末静电喷涂或摩擦静电喷涂至基材如金属或木材上，通过加热熔化粉末，且在形成光滑薄膜后用紫外光和/或可见光辐射固化涂层，使用例如中压汞灯，金属卤化物灯或氙灯。辐照可以在涂覆制品仍然温热时进行，以促进固化，但是在冷却和第二次热处理后进行辐照（在不同部

位或在不同部件组装后)也是可能的。与可热固化的粉末涂料相比,可辐射固化的粉末涂料的一个具体优点是为了确保形成光滑的高光泽涂层,若需要可延迟粉末颗粒熔融后的流动时间。与可热固化体系相反,可辐射固化的粉末涂料可配制成在较低温度下熔融,而不会产生缩短其寿命的不希望有的效应。为此,它们还适于作为热敏基材例如木材或塑料的涂料。此外,粉末涂料配方还可包括 UV 吸收剂和其他添加剂。合适的实例如上所述。

可光聚合的组合物可用于各种目的,例如作为印刷油墨,作为透明面漆,作为白色面漆,例如用于木材或金属,作为涂料,特别是用于纸、木材、金属或塑料,作为粉末涂料,作为用于路标和建筑物的标记的可日光固化的涂料,用于照相复制技术,用于全息记录材料,用于图像记录技术或用于生产可用有机溶剂或用碱溶液显影的印刷板,用于生产丝网印刷的掩模,作为牙科填充组合物,用作粘合剂(包括压敏粘合剂),作为层压树脂,作为抗蚀剂或永久抗蚀剂,以及作为用于电子电路的焊剂遮盖物和可光照相的电介质,用于通过成批固化(在透明模具中 UV 固化)或通过立体石印技术生产三维制品,用于生产复合材料和其它厚层组合物,用于涂覆或密封电子组件,或作为光学纤维的涂料。

在混合固化体系的涂料中,通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物,该混合物还可包括单不饱和单体。这里主要是预聚物限定了涂覆膜的性能,通过对其进行改性熟练工人能影响固化膜的性能。多不饱和单体用作使涂膜不溶的交联剂。单不饱和单体用作反应性稀释剂,用来降低粘度而无需使用溶剂。

新型可光固化组合物例如适于作为所有基材的涂料,这些基材例如是木材,织物,纸张,陶瓷,玻璃,塑料如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或乙酸纤维素,尤其是薄膜形式,还有金属如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或 Co 和 GaAs、Si 或 SiO_2 , 其上可施加保护层或通过成影像地曝光来产生复制图像。

基材的涂覆可通过向基材上施加液体组合物、溶液或悬浮液来进行。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物类型和涂覆方法。溶剂应呈惰

性，即它应不与各组分发生化学反应且应能在涂覆后在过程中再次除去。合适溶剂的实例是酮类，醚类和酯类，如甲乙酮，异丁基甲基酮，环戊酮，环己酮，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-乙氧基丙酸甲酯。

溶液借助已知的涂覆技术如旋涂、浸涂、刮涂、幕式淋涂、刷涂、喷涂、尤其是静电喷涂，及逆向辊涂，还有电泳沉积，均匀施于基材上。还可以将光敏层施于暂时的柔性载体上，然后通过经层压转移该层而涂覆最终的基材，如镀铜电路板。

施加量（涂层厚度）和基材（层载体）的性质取决于所需应用领域。涂层厚度范围通常为约 $0.1\mu\text{m}$ 至大于 $100\mu\text{m}$ 。

该新的对辐射敏感的组合物可用作负性光刻胶，对光具有非常高的敏感性且能在含水的碱性介质中显影而不溶胀。它们适于作为电子器件的光刻胶（抗电镀剂，抗蚀剂，防焊剂），生产印刷板，如胶印板、曲面印刷板和凸印板，或丝网印刷板和/或生产模头，用于化学研磨或作为生产集成电路的微抗蚀剂。可能的层载体和涂覆基材的加工条件可作改变。

本发明化合物还可用于生产单层或多层的图像记录或图像复制材料（复印，复制），它们可以是单色或多色的。此外，这些材料适于彩色校样体系。在这些技术中，可以施用含有微胶囊的制剂且为了产生图像可以在辐射固化之后进行加热和/或加压处理。

用于照相信息记录的基材包括例如聚酯或乙酸纤维素薄膜，或聚合物涂覆的纸；用于胶印形式的基材是特殊处理的铝，用于生产印刷电路的基材是镀铜的层压板，而用于生产集成电路的基材是硅圆片。照相材料和胶印形式的层厚通常为约 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ，而对印刷电路来说为 $1.0\mu\text{m}$ - 约 $100\mu\text{m}$ 。

基材涂覆后，除去溶剂，通常通过干燥，从而在基材上留下光刻胶涂层。温度范围取决于具体的碱催化剂反应，且应低于非催化反应的开始温度。

术语“成影像的”曝光包括通过包含预定图案的光掩模曝光，例如滑片，借助在计算机控制下于涂覆基材表面上移动的光束（如激光束）的曝光，以这种方式产生图像，和用计算机控制的电子束进行的辐射。

在材料成影像曝光之后且在显影之前，可有利地进行短时热处理。在这种情况下仅曝光部分被热固化。该后曝光烘烤的温度范围为室温（约 25℃）至 200℃且取决于具体的碱催化反应。优选的环氧化物酸反应温度为 100 - 160℃，而优选的硫醇环氧化物反应温度为室温至 120℃。热处理时间通常为 0.25 - 10 分钟。

可光固化的组合物还可用于一种生产类似于例如 DE - A - 40 13 358 所述的印刷板或光刻胶的方法中。

在曝光和热处理（若进行）之后，光敏涂层的未曝光部分用显影剂以本身已知的方式除去。

如上所述，该新型组合物尤其可用碱溶液显影。特别合适的碱性显影剂水溶液为四烷基氢氧化铵的水溶液或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐水溶液。若需要，还可加入少量润湿剂和/或有机溶剂到这些溶液中。可以少量加入显影剂液体中的典型有机溶剂的实例是环己酮，2 - 乙氧基乙醇，甲苯，丙酮及其混合物。

使用光固化的另一领域是涂覆金属，如涂覆金属板和管，罐或瓶盖，和光固化聚合物涂料，例如基于 PVC 的地板或墙壁覆盖物。纸张涂层光固化的实例是标签，记录套筒和书封面的无色罩面漆。

本发明组合物和化合物可用于生产导波板和光学开关，其中有利的是在辐射和未辐射区域之间产生不同的折射率。

可光固化组合物在成像技术和信息载体的光学生产中的应用也是重要的。在这类应用中，如上所述，用 UV 或可见光通过光掩模辐照施于载体上的涂层（干或湿），并通过用溶剂（= 显影剂）处理来除去该层的未曝光部分。将可光固化层施于金属上也可通过电沉积进行。曝光区通过交联聚合，因而不溶且保留在载体上。适当着色产生可见图像。当载体为金属化层时，金属在曝光和显影之后可以在未曝光区刻蚀掉或通过电镀增强。以此方式可生产印刷电子电路和光刻胶。

本发明还提供上述组合物在制备着色和未着色漆和清漆，印刷油墨，粉末涂料，印刷板，粘合剂，牙科组合物，导波板，光学开关，彩色校样体系，复合组合物，玻璃纤维电缆涂料，丝网印刷模版，抗蚀材料，用于照相复制，用于包封电子和电气组件，用于生产磁性记录材料，用于通过立体石印术生产三维制品，以及作为图像记录材料，尤其用于全息记录的用途。该组合物优选用于生产抗蚀材料，焊剂遮蔽物，保形涂料，保护性涂料，粉末涂料，印铁清漆，玻璃纤维涂料，导波板，印刷板，粘合剂，油墨，丝网印刷模版，增强复合材料，光学开关，彩色校样体系，磁性记录介质，牙科材料，用于立体石印和全息照相方法中，以及用于生产抗蚀材料，焊剂遮蔽物，保形涂料，保护性涂料，粉末涂料，印铁清漆，玻璃纤维涂料，导波板，印刷板，粘合剂，油墨，丝网印刷模版，增强复合材料，光学开关，彩色校样体系，磁性记录介质，牙科材料的方法中，或用于以立体石印或全息照相方法进行的方法中。

式 I、II 和 III 的化合物是可以光化学方式活化且在暴露于紫外光之前具有惊人的极好潜伏期的碱的产生剂。它们还在近紫外区具有高吸收性且在该分子的取代苯甲酰部分光断裂后具有高催化活性。

下列实施例更详细说明本发明。在本说明书其余部分和权利要求书中的份数和百分数均按重量计，除非另有说明。当涉及具有多于 3 个碳原子的烷基且未提到具体的异构体时，在每种情况下都指正异构体。

实施例 1：光生碱活性：证明 α -氨基酮在辐射前的潜伏期和辐射后的催化活性

1. (a) 通过混合如下组分制备一配方：

200 份带 3 - 5 % 羧基官能的聚丙烯酸酯 ([®] Carboset 525，由 Goodrich, USA 提供) 和

100 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180，由 Ciba Specialty Chemicals 提供)。

将该配方的一个样品进行差示扫描量热分析 (DSC)。该 DSC 曲线 (加热速率 10 °C/分) 显示 242 °C 的峰值温度。

1. (b) 通过混合以下组分制备一配方：

200 份具有 3 - 5 % 羧基官能的聚丙烯酸酯 (®Carboset 525, 由 Goodrich, USA 提供) 和

100 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供),

6 份 4 -(甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷(®Irgacure 907, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)。

将该配方的一个样品进行 DSC (加热速率 10 °C/分)。该 DSC 曲线显示出 243 °C 的峰值温度。第二样品在 40 秒内用金属卤化物灯 (ORC SM X 3000, 3kW) 辐照, 峰值为 169 °C。

1. (c) 通过混合如下组分制备一配方:

200 份具有 3 - 5 % 羧基官能的聚丙烯酸酯 (®Carboset 525, 由 Goodrich, USA 提供) 和

100 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供),

6 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷 (®Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)。

将该配方的一个样品进行 DSC (加热速率 10 °C/分)。该 DSC 曲线显示出 212 °C 的峰值温度。第二样品在 40 秒内用金属卤化物灯 (ORC SM X 3000, 3kW) 辐照, 峰值为 152 °C。

实施例 2:

2. (a) 通过混合以下组分制备一配方:

200 份具有 3 - 5 % 羧基官能的聚丙烯酸酯 (®Carboset 525, 由 Goodrich, USA 提供) 和

100 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供),

9 份 4 -(甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷(®Irgacure 907, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供),

450 份丙酮。

2. (b) 通过混合以下组分制备一配方:

200 份具有 3 - 5 % 羧基官能的聚丙烯酸酯 ([®]Carboset 525, 由 Goodrich, USA 提供) 和

100 份环氧苯酚酚醛漆 (GY1180, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供),

9 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷 ([®]Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供),

450 份丙酮。

将各配方样品使用 100 μ m 绕线刮涂器施于铝板上并在空气中于 50 $^{\circ}$ C 干燥 15 分钟。所得厚度为约 25 μ m 的抗蚀层用聚酯箔紧紧覆盖, 再用具有 21 梯级不同光密度的标准化试验负片 (Stouffer 光劈) 覆盖, 最后在顶部用第二聚酯膜覆盖, 并将所得层压板固定于金属板上。样品在第一试验系列中以 60cm 距离用 3kW 金属卤化物灯 (ORC SM X 3000) 辐照 80 秒, 在第二试验系列中辐照 160 秒, 在第三试验系列中辐照 320 秒。辐照后, 样品在配方 (a) 情况下于 150 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟, 在配方 (b) 情况下于 130 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟。然后在超声浴中用乙醇显影样品 5 分钟。将抗蚀层的最高不粘梯级作为对该抗蚀层敏感性的度量。梯级数越高, 抗蚀配方的反应性越大。结果总结于表 1。

表 1

配方	辐照如下时间后达到的梯级数		
	80 秒	160 秒	320 秒
2. (a)	6	8	10
2. (b)	6	8	10

实施例 3: (光生碱活性: 证明 α - 氨基酮在辐照前的潜伏期和辐照后的催化活性)

配方 3. (a):

200 份环氧苯酚酚醛漆 (GY1180, 由 AsahiCIBA, Japan 提供)

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇 (由 Sigma - Aldrich, Japan 提供)

DSC 曲线 (加热速率 10 $^{\circ}$ C/分) 显示 175 $^{\circ}$ C 的峰值温度。

配方 3. (b) :

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 AsahiCIBA, Japan 提供)

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇 (由 Sigma-Aldrich, Japan 提供)

6 份 4 - (甲硫基苯甲酰基) - 1 - 甲基 - 1 - 吗啉代乙烷[®]Irgacure 907, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 167 °C 的峰值温度。用金属卤化物灯 (ORC SMX 3000, 3kW) 辐照样品 40 秒之后 DSC 曲线的峰值为 71 °C。

配方 3. (c) :

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 AsahiCIBA, Japan 提供)

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇 (由 Sigma-Aldrich, Japan 提供)

6 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷 ([®]Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 172 °C 的峰值温度。用金属卤化物灯 (ORC SMX 3000, 3kW) 辐照样品 40 秒之后 DSC 曲线的峰值为 44 °C。

实施例 4 : (光生碱活性: 证明 α - 氨基酮在辐照前的潜伏期和在辐照后的催化活性)

配方 4. (a) :

200 份环氧甲酚酚醛清漆 (ECN1299, 由 AsahiCIBA, Japan 提供)

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇 (由 Sigma-Aldrich, Japan 提供)

DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 148 °C 的峰值温度。

配方 4. (b) :

200 份环氧甲酚酚醛清漆 (ECN1299, 由 AsahiCIBA, Japan 提供)

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇 (由 Sigma-Aldrich, Japan 提供)

6 份 4 - (甲硫基苯甲酰基) - 1 - 甲基 - 1 - 吗啉代乙烷[®]Irgacure 907, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 149 °C 的峰值温度(开始温度为 105 °C), 用金属卤化物灯(ORC SM X 3000, 3kW)辐照样品 40 秒后, DSC 曲线的峰值为 135 °C(开始温度 50 °C)。

配方 4. (c):

200 份环氧甲酚酚醛清漆 (ECN1299, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份 4, 4'-硫代二苯硫醇 (由 Sigma-Aldrich, Japan 提供)

6 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷 (®Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光下 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 145 °C 的峰值温度。辐照样品 40 秒后 DSC 曲线显示 87 °C 的峰值。

实施例 5: (光生碱活性: 证明 α - 氨基酮在辐照前的潜伏期和在辐照后的催化活性)

配方 5. (a):

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份 DL - 二硫苏糖醇 (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 121 °C 的峰值温度。

配方 5. (b):

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份 DL - 二硫苏糖醇 (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

6 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷 (®Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 121 °C 的峰值温度。辐照样品 40 秒后 DSC 曲线显示 69 °C 的峰值。

实施例 6: (光生碱活性: 证明 α - 氨基酮在辐照前的潜伏期和在辐照后的催化活性)

配方 6. (a):

200 份环氧甲酚酚醛清漆 (ECN 1299, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份 DL - 二硫苏糖醇 (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

DSC 曲线 (加热速率 10 °C/分) 显示 138 °C 的峰值温度。

配方 6. (b) :

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (ECN 1299, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份 DL - 二硫苏糖醇 (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

6 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷
([®]Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线 (加热速率 10 °C/分) 显示 135 °C 的峰值温度。

辐照样品 40 秒钟后 DSC 峰值为 91 °C。

实施例 7: (光生碱活性: 证明 α - 氨基酮在辐照前的潜伏期和在辐照后的催化活性)

配方 7. (a) :

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

100 份季戊四醇四 (巯基乙酸酯) (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

DSC 曲线 (加热速率 10 °C/分钟) 显示 240 °C 的峰值温度。

配方 7. (b) :

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

100 份季戊四醇四 (巯基乙酸酯) (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

6 份 4 - (甲巯基苯甲酰基) - 1 - 甲基 - 1 - 吗啉代乙烷 ([®]Irgacure 907, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线 (加热速率 10 °C/分) 显示 243 °C 的峰值温度。

在用金属卤化物灯 (ORC SM X 3000, 3kW) 辐照样品 40 秒后 DSC 峰值为 161 °C。

配方 7. (c) :

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

100 份季戊四醇四 (巯基乙酸酯) (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

6 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷
([®]Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 242 °C 的峰值温度。
辐照样品 40 秒后 DSC 峰值为 124 °C。

实施例 8：(光生碱活性：证明 α -氨基酮在辐照前的潜伏期和在辐照后的催化活性)

配方 8. (a)：

200 份环氧甲酚酚醛清漆 (ECN 1299, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份季戊四醇四(巯基乙酸酯) (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 199 °C 的峰值温度。

配方 8. (b)：

200 份环氧甲酚酚醛清漆 (ECN 1299, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份季戊四醇四(巯基乙酸酯) (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

6 份 4-(甲巯基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷[®]Irgacure 907, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 212 °C 的峰值温度。
用金属卤化物灯 (ORC SM X 3000, 3kW) 辐照样品 40 秒后峰值为 167 °C。

配方 8. (c)

200 份环氧甲酚酚醛清漆 (ECN 1299, 由 Asahi CIBA, Japan 提供)

50 份季戊四醇四(巯基乙酸酯) (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

6 份 (4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷[®]Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

在不曝光时 DSC 曲线(加热速率 10 °C/分)显示 201 °C 的峰值温度。
用金属卤化物灯 (ORC SM X 3000, 3kW) 辐照样品 40 秒后 DSC 峰值为 124 °C。

实施例 9：（证明由离子机理固化的可光照相热固性组合物可用本发明方法获得）

通过混合以下组分（重量份）制备下列配方：

配方 9. (a)：

200 份环氧甲酚酚醛清漆（ECN 1299，由 Asahi CIBA, Japan 提供）

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇（由 Sigma-Aldrich, Japan 提供）

6 份（4 - 吗啉代苯甲酰基） - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷
（[®]Irgacure 369，由 Ciba Specialty Chemicals 提供）

250 份四氢呋喃

配方 9. (b)：

200 份环氧甲酚酚醛清漆（ECN 1299，由 Asahi CIBA, Japan 提供）

50 份 DL - 二硫苏糖醇（由 Tokyo Kasei, Japan 提供）

6 份（4 - 吗啉代苯甲酰基） - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷
（[®]Irgacure 369，由 Ciba Specialty Chemicals 提供）

250 份四氢呋喃

配方 9. (c)：

200 份环氧甲酚酚醛清漆（ECN 1299，由 Asahi CIBA, Japan 提供）

50 份季戊四醇四（巯基乙酸酯）（由 Tokyo Kasei, Japan 提供）

6 份（4 - 吗啉代苯甲酰基） - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷
（[®]Irgacure 369，由 Ciba Specialty Chemicals 提供）

250 份四氢呋喃

配方 9. (d)

200 份环氧苯酚酚醛清漆（GY1180，由 Asahi CIBA, Japan 提供）

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇（由 Sigma-Aldrich, Japan 提供）

6 份（4 - 吗啉代苯甲酰基） - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷
（[®]Irgacure 369，由 Ciba Specialty Chemicals 提供）

150 份四氢呋喃

配方 9. (e)

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 AsahiCIBA, Japan 提供)

50 份 4, 4' - 硫代二苯硫醇 (由 Sigma-Aldrich, Japan 提供)

6 份 4 - (甲硫基苯甲酰基) - 1 - 甲基 - 1 - 吗啉代乙烷[®]Irgacure 907, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

150 份四氢呋喃

配方 9. (f)

200 份环氧苯酚酚醛清漆 (GY1180, 由 AsahiCIBA, Japan 提供)

50 份 DL - 二硫苏糖醇 (由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

6 份 (4 - 吗啉代苯甲酰基) - 1 - 苄基 - 1 - 二甲氨基丙烷 ([®]Irgacure 369, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

150 份四氢呋喃

将配方 9. (a) - 9. (f) 用绕线刮涂器涂覆于铝板上 (配方 (a-c) 的湿厚度为 50 μ m , 配方 (d-f) 的湿厚度为 36 μ m), 在空气下于 45 $^{\circ}$ C 干燥 10 分钟. 对配方 (a-c) 和 (d-f) 分别为约 23 μ m 和 18 μ m 厚的所得抗蚀层用聚酯箔紧紧覆盖, 并用 3kW 金属卤化物灯 (ORC SMX 3000) 辐照 320 秒, 该灯位于 60cm 远处. 样品通过 21 级密度光劈 (Stouffer Graphic Arts) 和 30 $^{\circ}$ C 的真空箔辐照. 辐照后样品在各种后曝光烘烤条件 (列于表 2) 下加热. 在超声浴中用乙醇和甲乙酮 (1: 1) 的混合物使样品显影. 最高的不粘梯级用作抗蚀敏感性的度量. 梯级数越高, 配方的固化效力越好. 所得敏感性列于下表 2.

表 2

		辐照 320 秒后梯级光劈的敏感性评价 所达到的梯级数									
		后曝光烘烤条件 [$^{\circ}$ C] [分钟]									
配方	时间 [秒]	r.t. 0	r.t. 15	r.t. 30	r.t. 60	r.t. 120	50 5	70 5	80 5	100 5	120 5
a	120	3	6	8	10	13	7	9	nt	nt	nt
b	60	×	4	8	10	13	6	11	nt	nt	nt
c	120	×	×	×	×	×	nt	nt	×	6	11

d	10	8	11	12	13	14	11	12	nt	nt	nt
e	10	-	4	5	7	9	4	6	nt	7	nt
f	10	-	8	11	14	16	9	14	nt	nt	nt

-: 轻微聚合, x: 无聚后, nt: 未测试, r.t: 22 - 23 ℃