



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I507429 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：099122046

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*C08F230/02 (2006.01)**C08G77/30 (2006.01)**C08G77/58 (2006.01)**C08B15/05 (2006.01)**C07F9/53 (2006.01)**C08F2/50 (2006.01)*

(30)優先權：2009/07/06

歐洲專利局

09164610.9

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：葛魯茲麥契 漢斯約格 GRUTZMACHER, HANSJORG (DE)；歐圖 提摩 OTT,

TIMO (DE)；戴特里克 克特 DIETLIKER, KURT (CH)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101065388A

CN 101432374A

EP 2065362A1

Timo Ott: "Synthesis and application of highly functionalised acylphosphane oxides", ETH(蘇黎世聯邦理工學院)博士論文, 網頁資訊 [http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:82?q=](http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:82?q=(keywords_en:PHOTOCHEMICAL%20POLYMERIZATION))

(keywords_en:PHOTOCHEMICAL%20POLYMERIZATION), 公開日期 2008 年。

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 102 頁

(54)名稱

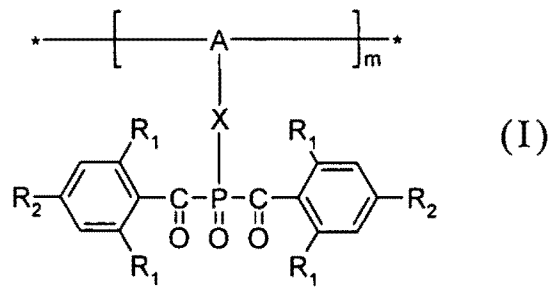
聚合物鍵合之雙醯基磷氧化物

POLYMER-BOUND BISACYLPHOSPHINE OXIDES

(57)摘要

本發明係關於一種經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物，其特徵在於該雙醯基磷氧化物部分經由磷原子、視情況經由間隔基團連接至寡聚物或聚合物骨架；以及適於製備該等聚合物或寡聚物之特定官能化雙醯基磷氧化物。

The invention pertains to an oligomer or polymer substituted by one or more bisacyl-phosphine oxide moieties, characterized in that said bisacylphosphine oxide moiety, is linked via the phosphorous atom, optionally via a spacer group to the oligomer or polymer backbone; as well as to specifically functionalized bisacylphosphine oxides, suitable to prepare said polymers or oligomers.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99122046

00F 1/2 (2006.01)

※ 申請日：99.7.5

※IPC 分類：00G 1/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

00B 1/58 (2006.01)

聚合物鍵合之雙醯基磷氧化物

00B 1/5 (2006.01)

POLYMER-BOUND BISACYLPHOSPHINE OXIDES

01F 5/2 (2006.01)

二、中文發明摘要：

00F 1/60 (2006.01)

本發明係關於一種經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物，其特徵在於該雙醯基磷氧化物部分經由磷原子、視情況經由間隔基團連接至寡聚物或聚合物骨架；以及適於製備該等聚合物或寡聚物之特定官能化雙醯基磷氧化物。

三、英文發明摘要：

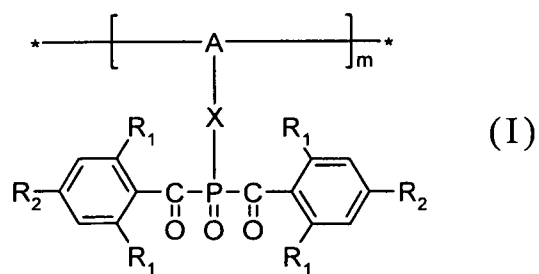
The invention pertains to an oligomer or polymer substituted by one or more bisacylphosphine oxide moieties, characterized in that said bisacylphosphine oxide moiety is linked via the phosphorous atom, optionally via a spacer group, to the oligomer or polymer backbone; as well as to specifically functionalized bisacylphosphine oxides, suitable to prepare said polymers or oligomers.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎高分子光起始劑及其製備方法以及其在光可聚合組合物、具體而言在印刷油墨中之用途。

【先前技術】

雙醯基磷氧化物作為優良光起始劑而眾所周知且廣泛用於諸如塗料、印刷油墨或電子材料等應用中(例如，參見W. Rutsch等人，Prog. Org. Coatings 1996, 27, 227)。雙醯基磷氧化物光起始劑吸收UV-A/vis區域中之光且伴有光漂白，其提供不與其他光起始劑類型匹配之獨特固化性質。迄今為止報導之雙醯基磷氧化物主要係單官能光起始劑，即每個分子具有一個光活性雙醯基磷氧化物結構單元。此外，該等化合物通常具有MG<1000且並不具有可與其他實體(例如，樹脂組份、載體材料或基質表面)容易地進行化學反應之官能團。

對許多應用而言，愈加關注具有較高分子量之光起始劑或由適宜官能團取代之光起始劑。舉例而言，US 7166647、US 7354957或WO 97/1737主張多官能光起始劑，其中若干光活性基團連接至多官能核心材料。所用光起始劑部分係二苯甲酮-、9-噻噸酮-、 α -羥基酮或 α -胺基酮類型。二官能單醯基磷氧化物衍生物報告於US 5410060、WO 03/19295及WO 09/03065中。US 7396861, L. Angiolini等人之J. Appl. Polym. Sci. 1994, 51, 133, ibidem 1995, 57, 519; WO 00/55212, WO 00/55214以及J.

H. de Groot 等人之 *Biomacromolecules* 2001, 2(4), 1271, WO 09/030658 揭示具有(例如)鍵合至樹枝狀聚合物、均聚物及共聚物之丙烯酸酯基團的單醯基磷氧化物。WO 09/068590 揭示一種製備丙烯酸酯官能化單-及雙醯基磷氧化物的方法。

WO 03/104245 闡述二聚及多聚單-及雙醯基磷氧化物光起始劑，其中單-或雙醯基磷氧化物部分經由苯甲醯基連接至核心。WO 06/056541 揭示一種製備醯基磷烷及其衍生物之方法。使用此方法製備若干二官能雙醯基磷氧化物衍生物，其中兩個光活性部分經由磷上之取代基連接。

已知聚合物鍵合之醯基磷氧化物光起始劑主要限於單醯基磷氧化物結構且主要經由苯甲醯基部分連接至載體。因此，業內需要寡聚物或聚合物鍵合之雙醯基磷氧化物結構，其中光活性部分經由磷原子優先連接至聚合物骨架或載體材料。經由磷上之取代基連接至(例如)聚合物載體材料的雙醯基磷氧化物結構可在載體材料上形成高基團密度且由此產生高反應性。

【發明內容】

本發明提供該等經由磷原子連接至聚合物或載體材料之寡聚物或聚合物鍵合之雙醯基磷氧化物光起始劑、以及用作製備寡聚物及聚合物之起始材料的相應官能化雙醯基磷氧化物中間體。

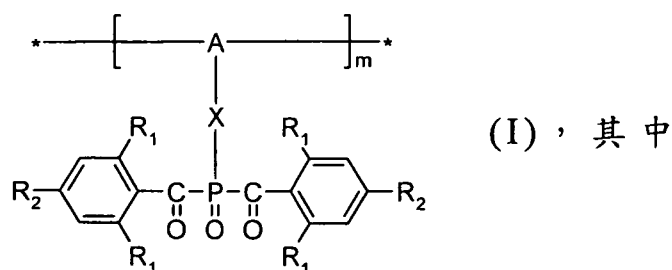
因此，本發明之標的係由雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物，其特徵在於該雙醯基磷氧化物部分經由磷

原子、視情況經由間隔基團連接至該寡聚物或聚合物骨架。

在上述寡聚物或聚合物中，間隔基團並非雙醯基磷氧化物部分之兩個苯甲醯基中之一者。因此，本發明之標的係由雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物，其特徵在於該雙醯基磷氧化物部分經由磷原子、視情況經由間隔基團連接至該寡聚物或聚合物骨架，限制條件為該間隔基團並非雙醯基磷氧化物部分之兩個苯甲醯基中之一者。

聚合物或寡聚物包含(例如)2個或更多個、具體而言3個或更多個雙醯基磷氧化物部分。

具體而言，該寡聚物或聚合物包含式I之單元



m 係等於或大於2之整數；

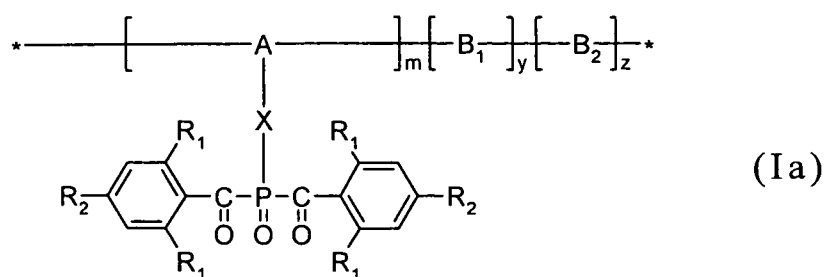
A 係寡聚物或聚合物骨架之重複單元或多官能寡聚物單元；

X 係直接鍵結或間隔基團；

R₁ 係C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或Cl；且

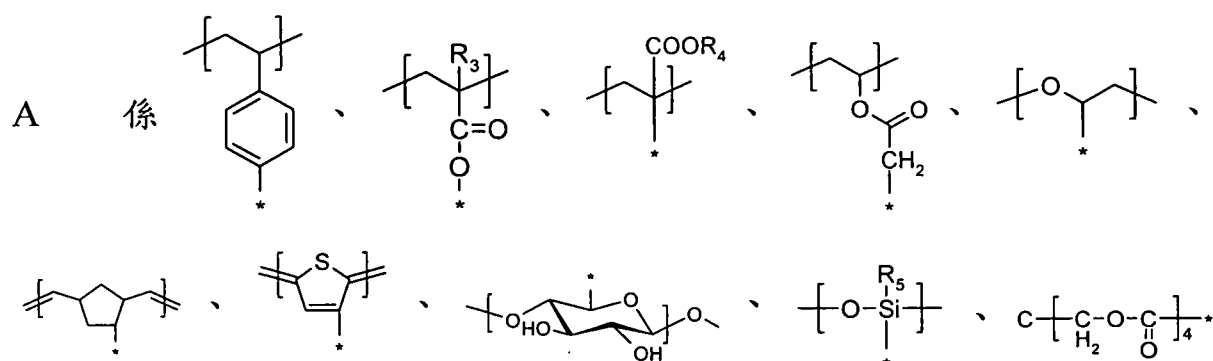
R₂ 係氫、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或Cl。

舉例而言，寡聚物或聚合物包含式Ia之單元

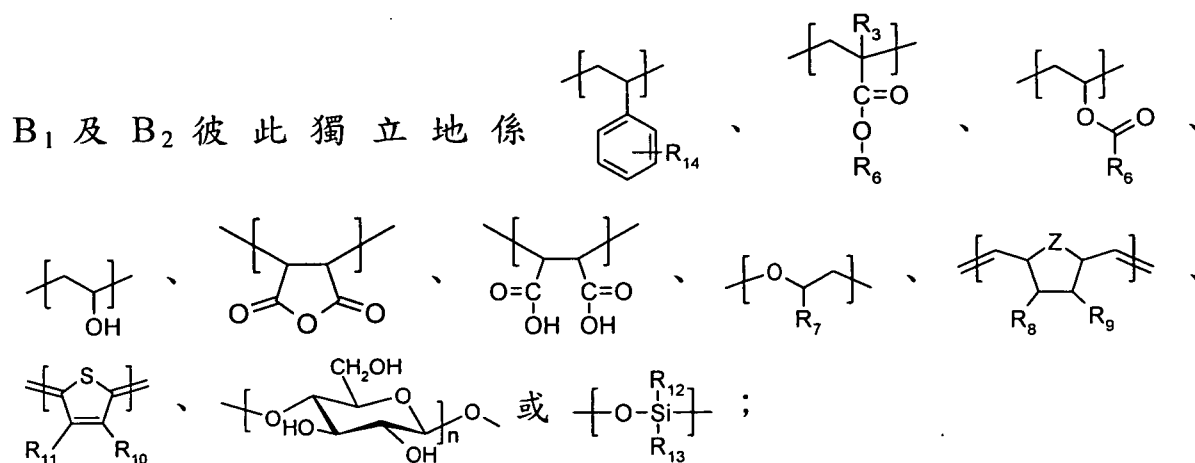


m 係等於或大於2之整數；

y及z彼此獨立地係整數0至15000；



或 $\text{H}_5\text{C}_2\text{---C} \left[\text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \right]_3 *$ ，其中星號表示與X之鍵結；



其中A、 B_1 及 B_2 經由無規或嵌段聚合併入相同聚合物骨架中；

X 係直接鍵結、 $\text{C}_1\text{---}\text{C}_{10}$ -伸烷基、 $\text{---}(\text{CH}_2)_o\text{---NH---CO---O---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_o\text{---NH---CO---O---CH}_2\text{---CHOH---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_o\text{---NH---CO---NH---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_o\text{---NH---CO---S---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_o\text{---O---CO---CHR}_3\text{---CH}_2\text{---NH---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $*\text{---}(\text{CH}_2)_o\text{---O---CO---CHR}_3\text{---CH}_2\text{---NH---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_o\text{---CO---O---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、

烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2)_0\text{-C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 全氟烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{10}$ 全氟烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基，其未經取代或經 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基或Cl取代；

R_8 係氫、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、 $(\text{CO})\text{O-R}_{15}$ 或CN；

R_9 係氫或 $(\text{CO})\text{O-R}_{15}$ ；

或者 R_8 與 R_9 一起形成 $-(\text{CH}_2)_w-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2-$ 、 $-(\text{CO})\text{-O-(CO)-}$ 、 $-(\text{CO})\text{-N(R}_{16}\text{)-CO-}$ 或；

R_{10} 係氫、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基或 $-\text{SO}_3^-\text{E}^+$ ；

R_{11} 係氫；

或者 R_{10} 與 R_{11} 一起形成 $-\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ ；

R_{12} 及 R_{13} 彼此獨立地係 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、乙烯基、苯基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基；

R_{14} 係氫、 CH_2Br 、 CH_2Cl 或I；

R_{15} 係氫、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基或苄基；

R_{16} 係 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或苯基；

w 係整數3至10；

E 係陽離子；且

Z 係 CH_2 或O。

本發明之又一標的係上述式Ia之寡聚物或聚合物。

令人感興趣者係上述式Ia之寡聚物或聚合物，其中

z 係0；

y 係0或係介於如技術方案2中所定義之m與20倍m之間之整數；

R_1 係 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基；

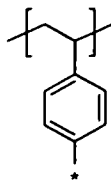
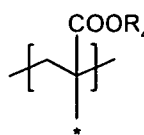
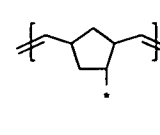
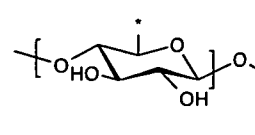
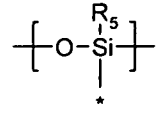
R_2 係 C_1 - C_4 -烷基；

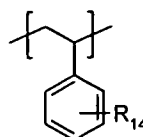
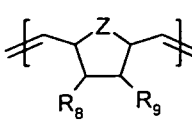
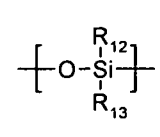
X 係直接鍵結、 C_1 - C_{10} -伸烷基、 $-(CH_2)_o-O(CO)-CH_2-*$ 或，其中星號表示與雙醯基磷氧化物部分之鍵結；

o 及 q 係 1；

r 係 0；

s 係 0；

A 係 、、、 或 ，其中星號表示與 X 之鍵結；

B_1 係 、 或 ；

其中 A 及 B_1 經由無規或嵌段聚合併入相同聚合物骨架中；

R_4 係 C_1 - C_4 烷基；

R_5 係甲基、苯基或乙氧基；

R_8 係氫；

R_9 係氫；

R_{12} 及 R_{13} 彼此獨立地係 C_1 - C_4 -烷基、乙烯基或 C_1 - C_4 烷氧基；

R_{14} 係氫、 CH_2Br 或 I ；且

Z 為 CH_2 。

熟習此項技術者明瞭未在式 I 及 Ia 中精確定義但由星號* 代表之端基。該等基團取決於相應聚合物骨架 A 及已用於

製備之聚合起始劑的種類。實例係氫、相應可聚合基團(例如， $-\text{CH}=\text{CR}-\text{COOR}'$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$)、或相應起始劑基團(例如， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$ (源自過氧苯甲醯)、 $\text{NC}-(\text{CH}_3)_2-$ (源自AIBN)等)。此列表決非詳盡無遺，端基可另外在(例如)所定義可控聚合反應等方面不同。

式I及Ia化合物中之 m 係等於或大於2之整數，舉例而言， m 係整數2至2000、2至1200、3至200、3至1200、50至2000、50至1200、100至2000、100至1200、150至2000或150至1200。

y 及 z 彼此獨立地係整數0至15000；例如，0至10000；0或500至10000；0或1000至10000；0或2000至9500；0或2500至9500。

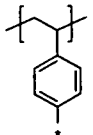
z 較佳係0；且具體而言， y 具有上述含義中之一者。

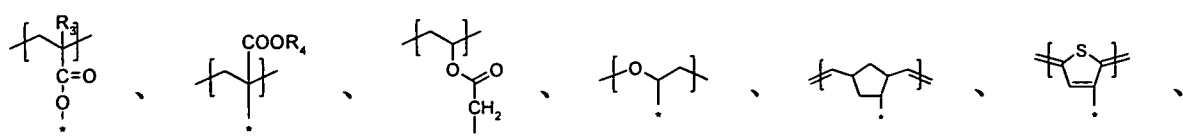
o 、 p 及 q 彼此獨立地係整數1至4，例如，1、2或3，例如，1或2，較佳地， o 、 p 及 q 係1。

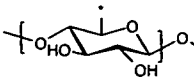
r 係整數0至2，例如0或1，尤其 r 係0。

s 係0或1，具體而言， s 係0。

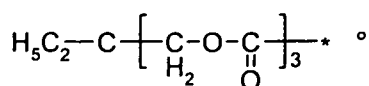
t 係整數1或2。

A係寡聚物或聚合物骨架之重複單元，例如，、

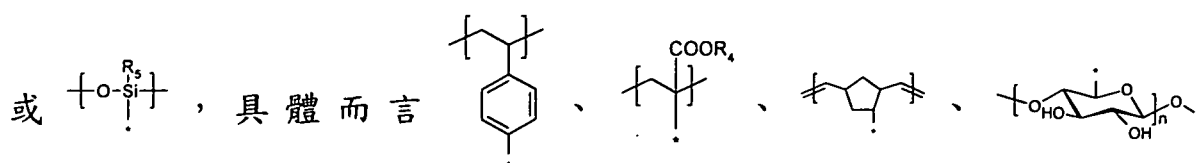


或，其中星號表示與X之鍵結；或A係多

官能寡聚物單元，例如， $\text{C} \left[\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \right]_4^*$ 或



令人感興趣者係



或 $\left[\text{O}-\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_5 \end{smallmatrix} \right]$ ，其中星號表示與X之鍵結。

X係直接鍵結或間隔基團。適宜間隔基團X之實例係
 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -伸烷基、 $-(\text{CH}_2)_o\text{-NH-CO-O-(CH}_2)_p\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-NH-CO-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-*}$ 、 $-(\text{CH}_2)_o\text{-NH-CO-NH-(CH}_2)_p\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-NH-CO-S-(CH}_2)_p\text{-*}$ 、 $-(\text{CH}_2)_o\text{-O-CO-CHR}_3\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_p\text{-*}$ 、

$\text{*-(CH}_2)_o\text{-O-CO-CHR}_3\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_p\text{-}$ 、 $-(\text{CH}_2)_o\text{-CO-O-(CH}_2)_p\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-O-CO-CHR}_3\text{-CH}_2\text{-S-(CH}_2)_p\text{-*}$ 、 $\text{*-(CH}_2)_o\text{-O-CO-CHR}_3\text{-CH}_2\text{-S-(CH}_2)_p\text{-}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-O-CO-CH(COCH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(COOR}_3\text{)CH}_2\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(COOR}_3\text{)CH}_2\text{-*}$ 、 $-(\text{CH}_2)_o\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(COOR}_3\text{)CH}_2\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-O-CO-CH(COCH}_3\text{)-CH}_2\text{-CHR}_3\text{-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_t\text{(CO)CH}_2\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-NH-CH}_2\text{-CHR}_3\text{-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_t\text{(CO)CH}_2\text{-*}$ 、

$-(\text{CH})_o\text{-S-CH}_2\text{-CHR}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-S-CH}_2\text{-CHR}_3\text{-CO-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_t\text{(CO)CH}_2\text{-*}$ 、

$-(\text{CH}_2)_o\text{-NH-CH}_2\text{-CHR}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-*}$ 、

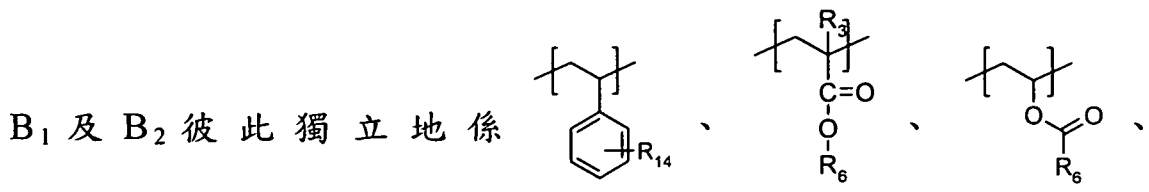
$-(\text{CH}_2)_o\text{-O-CO-CH(COCH}_3\text{)-CH}_2\text{-CHR}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-*}$ 、

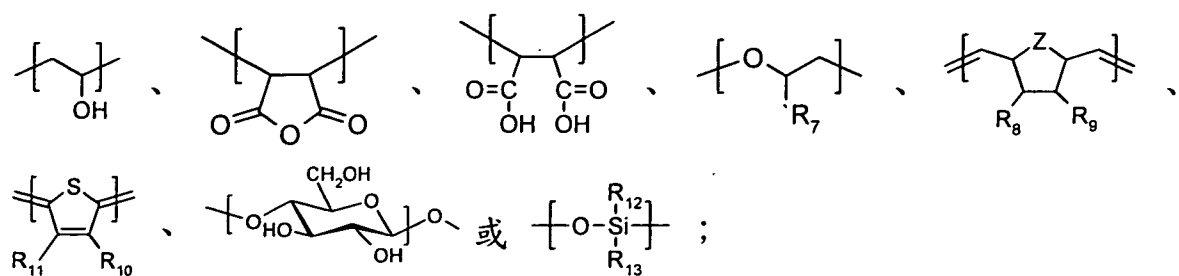
$-(\text{CH}_2)_o\text{-CO-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-*}$ 、 $-(\text{CH}_2)_o\text{-O(CO)-CH}_2\text{-*}$ 、

$-(CH_2CH_2O)_t-(CO)-CH_2-*$ 、 $-(CH_2)_o-CHOH-CH_2-O(CO)-CH_2-*$ 或
 $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}(\text{H}_2)=\text{N}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{C}(\text{H}_2)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)-*$ ，其中星號表示與雙醯基磷氧化
物部分之鍵結。

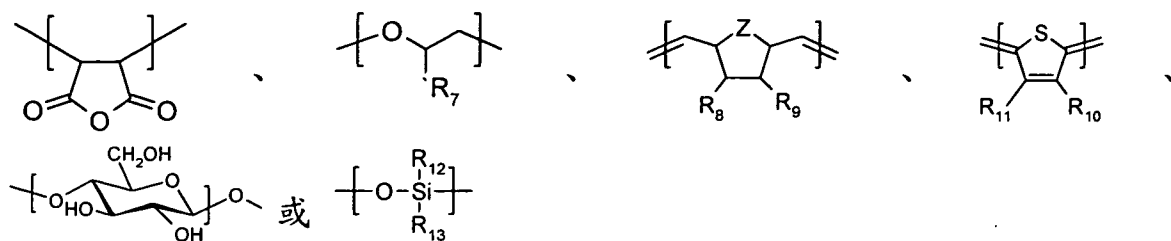
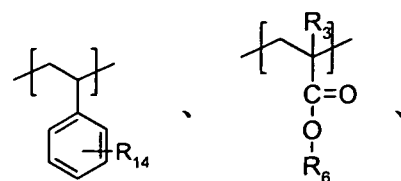
令人感興趣之間隔基團 X 係 C_1-C_{10} -伸烷基、
 $-(CH_2)_o-NH-CO-O-(CH_2)_p-*$ 、 $-(CH_2)_o-NH-CO-NH-(CH_2)_p-*$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CO-S-(CH_2)_p-*$ 、 $-(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-NH-(CH_2)_p-*$ 、
 $*(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-NH-(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_o-CO-O-(CH_2)_p-$ 、
 $-(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-S-(CH_2)_p-*$ 、 $*(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-S-(CH_2)_p-$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CH_2-CH_2-C(COOR_3)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-S-CH_2-CH_2-C(COOR_3)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CH_2-CHR_3-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_t(CO)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-S-CH_2-CHR_3-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_t(CO)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-CO-O-CH_2-CHOH-CH_2-*$ 、 $-(CH_2)_o-O(CO)-CH_2-*$ 、
 $-(CH_2CH_2O)_t-(CO)-CH_2-*$ 或 $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}(\text{H}_2)=\text{N}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{C}(\text{H}_2)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)-*$ ，其
中星號表示與雙醯基磷氧化物部分之鍵結。

具體而言，X 表示直接鍵結、 C_1-C_{10} -伸烷基、
 $-(CH_2)_o-O(CO)-CH_2-*$ 、 $-(CH_2)_o-NH-CH_2-CH_2-C(COOR_3)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-S-CH_2-CH_2-C(COOR_3)CH_2-*$ 或 $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}(\text{H}_2)=\text{N}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{C}(\text{H}_2)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{H}_2)-*$ ，
其中星號表示與雙醯基磷氧化物部分之鍵結。

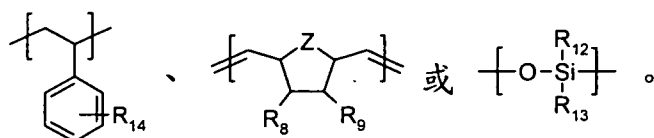




令人感興趣之基團 B_1 及 B_2 係



B_1 及 B_2 尤其係



在本發明聚合物或寡聚物中，單元A、B₁及B₂經由無規或嵌段聚合併入相同聚合物骨架中。最終聚合物中之基團的分佈具有統計性。

令人感興趣者係僅包含單元A之聚合物或寡聚物、以及除單元A外亦包含單元B₁及B₂之該等聚合物或寡聚物，例如，除單元A外亦包含單元B₁之聚合物或寡聚物。

R₁ 係 C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl，例如，R₁ 係 C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 烷氧基。

R₂係氫、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或Cl，例如，R₂係C₁-C₄烷基或氫。在R₁係C₁-C₄烷氧基之情形下，R₂較佳係氫。具體而言，R₁及R₂係C₁-C₄-烷基。

R_3 係 氫 或 甲 基。

R_4 係 C_1 - C_4 烷基、尤其甲基或乙基、具體而言乙基。

R_5 係甲基、苯基或乙氧基。

R_6 係 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_9 全氟烷基；

較佳 R_6 係 C_1 - C_4 烷基。

R_7 係 C_1 - C_{10} 烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{10}$ 烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{10}$ 環烷基-亞烷基-、 C_1 - C_9 全氟烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{10}$ 全氟烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_6\text{-}C_{10}$ 芳基，其未經取代或經 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或Cl取代。

較佳 R_7 係 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{10}$ 烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{10}$ 環烷基-亞烷基-、 $\text{CH}_2\text{-O-}C_6\text{-}C_{10}$ 芳基，其未經取代或經 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代。

R_8 係氫、 C_1 - C_8 烷基、 $(\text{CO})\text{O-}R_{15}$ 或CN；例如， R_8 係氫或 C_1 - C_4 烷基、具體而言氫；

R_9 係氫或 $(\text{CO})\text{O-}R_{15}$ 、具體而言氫；

或者 R_8 與 R_9 一起形成 $-(\text{CH}_2)_w$ -、 $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2$ -、 $-(\text{CO})\text{-O-}(\text{CO})$ -、 $-(\text{CO})\text{-N(R}_{16})\text{-CO-}$ 或 ，例如， R_8 與 R_9 一起形成 $-(\text{CH}_2)_w$ -或 $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2$ -、具體而言 $-(\text{CH}_2)_w$ -。

w 係3至10之整數，例如，3至8、3至5、具體而言3或4、尤其為3。

R_{10} 係氫、 C_1 - C_8 -烷基或 $-\text{SO}_3^-\text{E}^+$ 、尤其氫或 C_1 - C_8 -烷基、具體而言氫。

基團 $-\text{SO}_3^-\text{E}^+$ 中之E係陽離子、具體而言(例如)鹼金屬離子(例如，Na、K或Li)、或銨陽離子 NH_4^+ 以及相應單-、二-、三-或四烷基銨陽離子(例如，三甲基銨、四甲基

鉅、四丁基鉅、十四烷基鉅、三甲基-正-十六烷基鉅、三甲基羥基甲基鉅等)；

R_{11} 係氫；

或者 R_{10} 及 R_{11} 一起形成 $-O-CH_2CH_2-O-$ ；

R_{12} 及 R_{13} 係(例如) C_1-C_4 -烷基、乙烯基、苯基或 C_1-C_4 烷氧基。

R_{14} 係氫、 CH_2Br 、 CH_2Cl 或 I 、具體而言氫、 CH_2Br 或 I 。

R_{15} 係氫、 C_1-C_4 -烷基、苄基。

R_{16} 係 C_1-C_4 烷基或苯基。

Z 係 CH_2 或 O 、具體而言 CH_2 。

C_1-C_{10} 烷基係直鏈或具支鏈且係(例如) C_1-C_9 -、 C_1-C_8 -、 C_1-C_6 -或 C_1-C_4 烷基。實例係甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基或癸基。

C_1-C_8 烷基及 C_1-C_4 烷基具有如上文針對 C_1-C_{10} 烷基所給出且針對相應 C 原子數之含義。

在基團 $-CH_2-O-C_1-C_{10}$ 烷基中， C_1-C_{10} 烷基係如上文所給出定義。

C_1-C_{10} 全氟烷基係(例如) C_1-C_9 -、 C_1-C_8 -、 C_1-C_6 -或 C_1-C_4 全氟烷基。其意指 C_1-C_{10} -、 C_1-C_9 -、 C_1-C_8 -、 C_1-C_6 -或 C_1-C_4 烷基，其係直鏈或具支鏈且係如上文所定義且其中氫原子經氟原子完全替代。較佳實例係三氟甲基。

在基團 $-CH_2-O-C_1-C_{10}$ 全氟烷基中，全氟烷基係如上文所

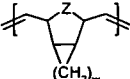
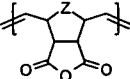
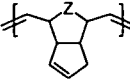
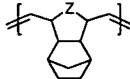
給出定義。

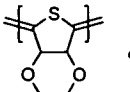
C_1 - C_4 烷氧基係直鏈或具支鏈且係(例如)甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、異丁氧基或第三丁氧基。

例如，在基團 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_0-\text{C}_5-\text{C}_8$ 環烷基中， C_5 - C_8 環烷基係(例如)環戊基、環己基或環辛基。

在基團 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6-\text{C}_{10}$ 芳基及 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_0-\text{C}_6-\text{C}_{10}$ 芳基中， C_6 - C_{10} 芳基係(例如)苯基或萘基，例如，1-萘基或2-萘基、較佳苯基。

經取代 C_6 - C_{10} 芳基係(例如)經取代1至5次、例如，一次、兩次或三次、具體而言一次或兩次。舉例而言，苯環處之取代基位於苯環之2、3或4位或2,4-、2,6-或2,4,6-位。取代基係如上所定義。

若 R_8 與 R_9 一起形成 $-(\text{CH}_2)_w-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CO})-\text{O}-(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CO})-\text{N}(\text{R}_{16})-\text{CO}-$ 或 ，則(例如)形成如以下之結構    。

若 R_{10} 與 R_{11} 一起形成 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ ，則形成以下結構 。

C_1 - C_{10} 伸烷基係直鏈或具支鏈伸烷基，例如，亞甲基、伸乙基、伸丙基、1-甲基伸乙基、1,1-二甲基伸乙基、伸丁基、1-甲基伸丙基、2-甲基-伸丙基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基或伸癸基。

術語「及/或」或「或/及」在本發明上下文中欲表達不

僅可存在所定義替代物(取代基)中之一者，而且可存在總共若干所定義替代物(取代基)，即不同替代物(取代基)之混合物。術語「至少」欲定義一個或一個以上，例如一個或兩個或三個、較佳一個或兩個。術語「視情況經取代」意指其提及之基團未經取代或經取代。在整個本說明書及下文之申請專利範圍中，除非上下文另有要求，否則詞語「包含(comprise)」或變體(例如，「comprises」或「comprising」)應理解為暗指包括所述整數或步驟或整數群組或步驟群組，但並不排除任一其他整數或步驟或整數群組或步驟群組。

術語「(甲基)丙烯酸酯」在本申請案上下文中欲指丙烯酸酯以及相應甲基丙烯酸酯。

較佳地，當提及上文及整個文本上下文中所述之式I、Ia及II之化合物時，不僅欲指化合物之該等形式，且欲指申請專利範圍中之所有類別。亦即，係指包含該等化合物之組合物、以及採用該等化合物之用途或方法性技術方案。

雙醯基磷氧化物(BAPO)官能化聚合物主要可使用(例如)兩個概念中之任一者來獲得。

1) 聚合物合成概念：=經由具有可聚合官能團之BAPO衍生物的聚合或共聚合來合成。

BAPO-官能化聚合物係經由帶有適宜官能團之BAPO衍生物(「BAPO單體」)的(共)聚合來合成，該適宜官能團可單獨進行聚合、加聚反應或縮聚反應，或與能夠在相同聚合、加聚或縮聚製程中反應之其他單體一起進行反應。對

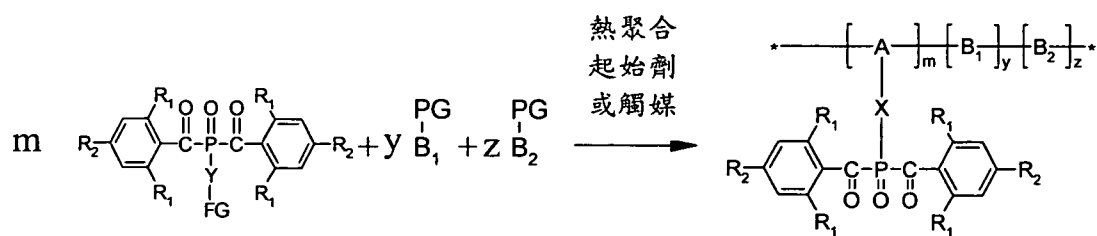
於聚合、加聚或縮聚製程，可使用聚合物化學中所用且彼等熟習此項技術者已知之任一該製程，其可能使用適宜聚合、加聚或縮聚起始劑或觸媒，限制條件為反應條件與BAPO官能團相容。因而，排除使用200-500 nm範圍內之光的光誘發聚合製程，此乃因在該等條件下BAPO部分會進行光反應。在此概念中，使用低分子量可共聚合BAPO衍生物作為起始材料。

根據此方法，在均聚或共聚反應中使用帶有經由適宜間隔體連接至磷原子之反應性基團的BAPO化合物作為單體單元。該等製程之非限制性典型實例係自由基聚合、陽離子型聚合、開環易位聚合(ROMP)、噻吩衍生物經由電化學氧化之聚合、邁克爾(Michael)加成或矽氧烷縮聚。端視所用官能團之類型，可使用特定聚合製程之任一已知技術。該等技術之非限制性典型實例係在自由基共聚合情況下之無規聚合，或使用用於可控聚合之任一已知技術(例如 ATRP、NOR等)的可控聚合。端視所用技術而定，可製備具有不同特性之聚合物，例如，無規聚合物、嵌段聚合物或刷狀型聚合物。若實施共聚合，則除BAPO單體外亦使用一或多個不帶有BAPO基團之額外可聚合單體。或者，可使一或多個不同BAPO單體共聚合，其可能與非BAPO單體共聚合。藉由適當選擇額外單體化合物之類型及比率，獲得具有不同性質之BAPO官能化聚合物，例如直鏈聚合物(若使用單官能單體)、聚合物網絡(若使用多官能單體)、溶於或不溶於指定溶劑中之聚合物、液體或固

體聚合物、以及具有不同極性、黏度、與其他組份之相容性的聚合物等。該對聚合物性質之優化已為彼等熟習此項技術者所熟知。此外，使用適當聚合技術(例如，可控聚合)可製備具有自寡聚物(少量單體單元)擴大至聚合物(大量聚合物單元)之較窄分子量分佈的聚合物。該等技術已為彼等熟習此項技術者所熟知，其產生具有不同性質(例如黏度)之聚合物。例如，參見C. J. Hawker, Acc. Chem. Res. 1997, 30, 373 ; K. Matyjaszewski, J. Xia Chem. Rev. 2001, 101, 2921 ; W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 93 ; G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Tang, Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1133。

由於此概念係關於藉由聚合製程來合成新聚合物，故可將其視為新聚合物合成方法。

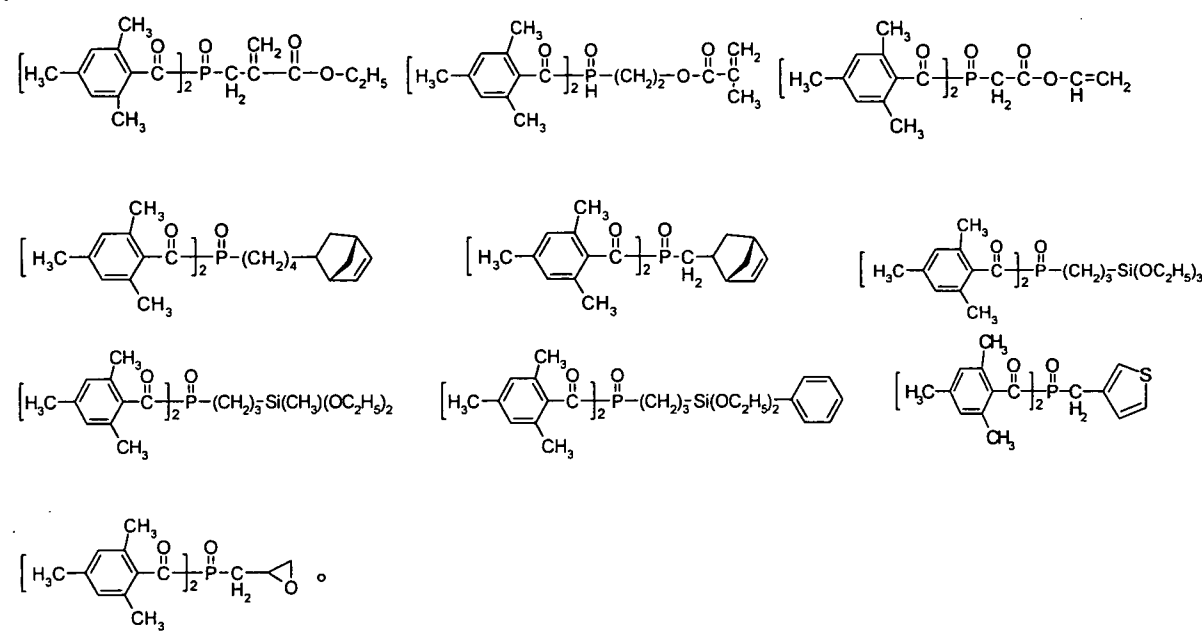
舉例而言，上述反應遵循下文給出之通用方案：



R_1 、 R_2 、 R_3 、 m 、 y 、 z 、 X 、 A 、 B_1 及 B_2 係如上文所定義，同時下文給出 Y 及 FG 之定義(參見式II)。PG係指可聚合基團，其與 FG 相容，即可與其反應。

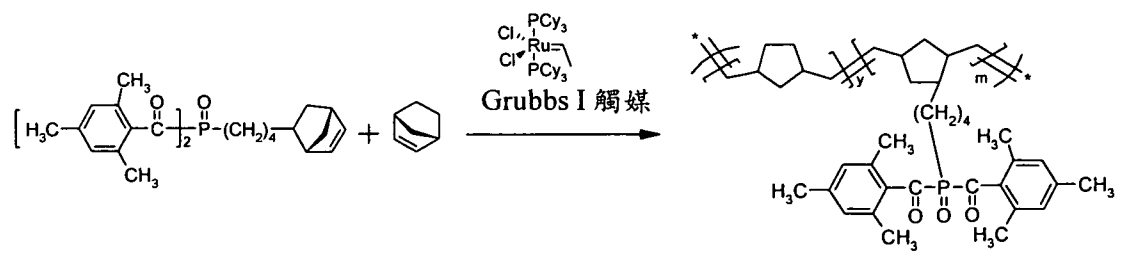
帶有可進行聚合或縮聚反應之取代基的BAPO化合物之非限制性典型實例係(例如)經(甲基)丙烯酸酯取代之BAPO、經乙烯基酯取代之BAPO、經環氧化物取代之

BAPO、經降冰片烯取代之BAPO、經噻吩取代之BAPO或經矽氧烷取代之BAPO：

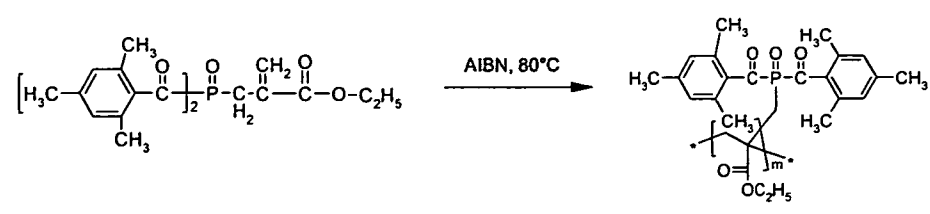


使用該等單體實施之聚合及共聚合的典型實例係：

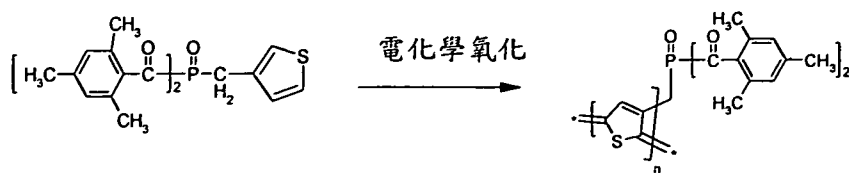
經降冰片烯取代之BAPO與降冰片烯的ROMP共聚合：



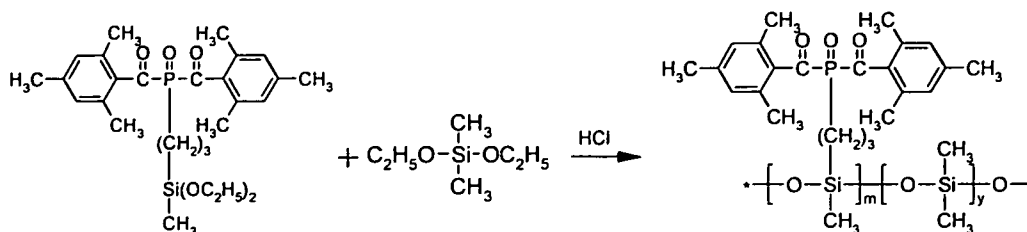
經甲基丙烯酸酯取代之BAPO的AIBN(偶氮二異丁腈)誘發之自由基均聚



藉由電化學氧化實施之經噻吩取代之BAPO的均聚



經矽氧烷取代之BAPO與矽氧烷之酸催化共縮合



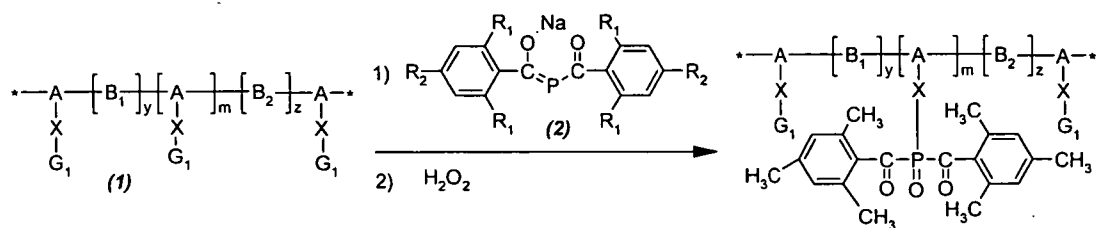
2)表面修飾概念：當聚合物在適宜條件下反應以使BAPO基團經由該反應連接至聚合物骨架時，獲得BAPO官能化聚合物。

為了經由聚合物之表面修飾產生BAPO官能化聚合物，可使用兩種不同方法：

2a)對具有適於參與BAPO合成之反應性基團的預形成聚合物之修飾

當聚合物具有可在任一已知BAPO合成方法中反應之適宜官能團時，聚合物可用作BAPO合成之試劑，其係在聚合物骨架上預形成。在此概念中，不使用低分子量BAPO化合物。使用具有官能團(1)之預形成聚合物作為與磷酸烯醇式鹽(phosphoenolate)((2)，此化合物之合成闡述於WO 06/056541之實例1a-1c中)反應之反應物(=烷基化劑)。因而，在此方法中，官能化聚合物係BAPO結構合成中之試劑。端視聚合物上之官能團而定，使用或不使用適宜觸媒實施該反應。

由於此概念係關於預形成聚合物，故可將其視為表面修飾技術。該反應遵循以下通用方案：



A 、 B_1 、 B_2 、 R_1 、 R_2 、 X 、 y 、 m 、 z 係如上文所定義；

G_1 係鹵素、 $-OSO_2-C_1-C_4$ 烷基、 $-OSO_2$ -苯基或 $-OSO_2$ -萘基，其中苯基或萘基視情況經 C_1-C_4 烷基取代一次或兩次。

具體而言， A 係 $-C_6H_4-CH_2-$ 或 $-C_6H_4-$ ，而 G_1 具體而言表示 Cl 、 Br 或 I 。

典型實例係直接與磷酸烯醇式鹽(2)反應之聚(溴甲基苯乙烯)或在適宜鈀觸媒存在下與(2)反應之聚(碘苯乙烯)的反應(參見下文具體實例52及53)。

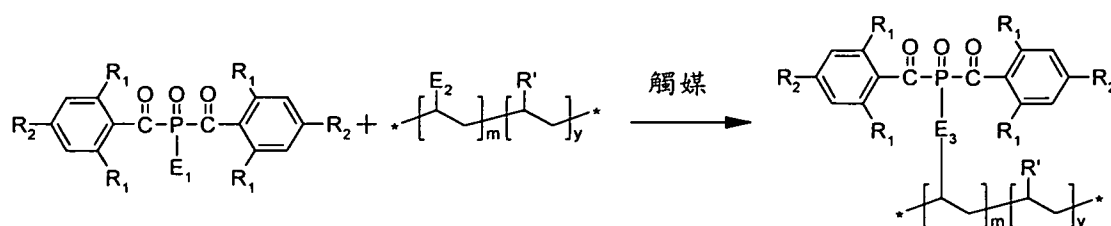
2b)將官能化BAPO衍生物附接至帶有適宜反應性基團之聚合物上

當利用能夠與聚合物上之適宜官能團反應之適宜反應性基團官能化低分子量BAPO時，可使經官能化BAPO與聚合物反應以產生BAPO官能化聚合物。在此概念中，使用低分子量官能化BAPO化合物。

此概念使用帶有反應官能團 E_1 之BAPO衍生物，該反應官能團 E_1 能夠與鍵合至聚合物之第二反應官能團 E_2 進行化學反應。能夠在兩個反應性基團之間形成穩定新鍵結或連

接基團(E₃)之E₁與E₂之間的任一反應適用於此轉化。帶有官能團E₂之聚合物可為彼等熟習此項技術者已知之任一類型。其可為直鏈聚合物(例如，均聚物、無規共聚物、嵌段聚合物、遙爪聚合物)，或其可為非直鏈聚合物(例如，接枝聚合物、梳形聚合物、樹枝狀聚合物、樹枝形聚合物或倍半矽氧烷)。端視重複單元之數量而定，帶有官能團E₂之部分係(例如)聚合物、寡聚物或多官能分子。

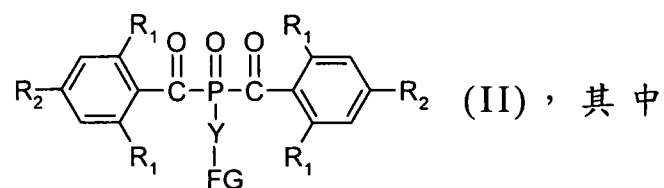
由於此概念亦係關於預形成聚合物，故將其視為表面修飾技術。該反應遵循以下通用方案：



非限制性典型實例係經矽氧烷取代之BAPO衍生物中之矽氧烷基團與聚合物上之羥基的縮合反應、或經炔烴取代之BAPO中之炔烴三鍵與聚合物上之疊氮基的銅催化環加成反應(「點擊反應」(click-reaction))、帶有胺基或硫醇官能團之BAPO化合物與鍵合至聚合物骨架之(甲基)丙烯酸酯雙鍵的邁克爾加成(邁克爾加成)、或由酯基團取代之BAPO化合物與帶有羥基之聚合物的轉酯化反應、或與之相反的帶有羥基之BAPO化合物與經酯基團取代之聚合物的轉酯化反應。

本發明之標的另外係雙膦基磷氧化物化合物，其在P原子處帶有適宜基團以進行上述反應。

較佳地，該等化合物具有式(II)



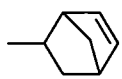
R₁ 係 C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl；

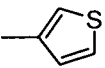
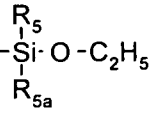
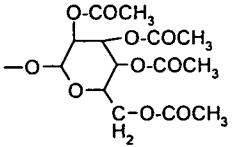
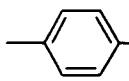
R₂ 係 H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl；

Y 係 -(CH₂)_a-或 -CH₂-CHOH-CH₂-；

a 係整數 1 至 10；

FG 係 Cl、Br、OH、SH、NH₂、N₃、COOH、COO⁻E⁺、COOCH₃、COONH₂、COO-[CH₂-CH₂-O]_b-CH₂-C≡CH、

COO-[CH₂-CH₂-O]_c-C(=O)-C(R₃)=CH₂、-C(=O)-C(=O)-O-R₄、-C≡CH、、

、、 或 ；

b 係 0、1 或 2；

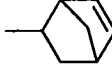
c 係 1 或 2；

R₃ 係氫或甲基；

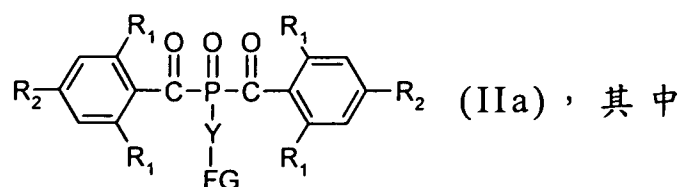
R₄ 係 C₁-C₄烷基，具體而言乙基；

R₅及 R_{5a}彼此獨立地係甲基、苯基或乙氧基；

E 係陽離子；

限制條件為，若 n 係 1，則 FG 不為 COOCH₃ 或 。

又一令人感興趣者係式(IIa)化合物之用途



R₁ 係 C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl；

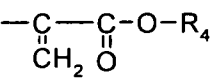
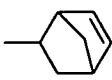
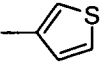
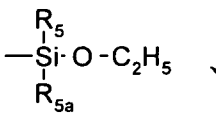
R₂ 係 H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl；

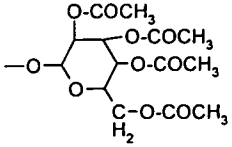
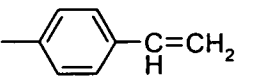
Y 係 -(CH₂)_a- 或 -CH₂-CHOH-CH₂-；

a 係整數 1 至 10；

FG 係 Cl、Br、OH、SH、NH₂、N₃、COOH、COO⁻E⁺、COOR₁₇、CH=CH₂、、

COONH₂、COO-[CH₂-CH₂-O]_b-CH₂-C≡CH、COO-[CH₂-CH₂-O]_c-C(=O)-C(R₃)=CH₂、

、-C≡CH、、、、

 或 ；

b 係 0、1 或 2；

c 係 1 或 2；

R₃ 係氫或甲基；

R₄ 係 C₁-C₄烷基，具體而言乙基；

R₅及 R_{5a}彼此獨立地係甲基、苯基或乙氧基；

E 係陽離子，具體而言 Na、K 或 Li；

R₁₇ 係 C₁-C₄烷基或 CH=CH₂；

其用於製備如上文所定義式 I 聚合物或寡聚物；以及

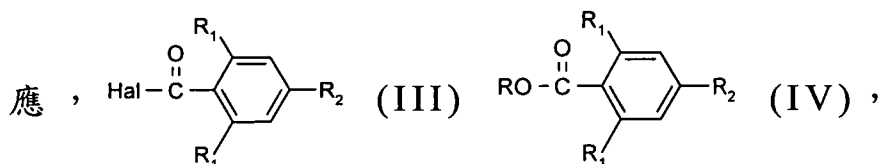
如上文所定義式 II 化合物用於製備如上文所定義式 I 聚合物或寡聚物的用途。

舉例而言，根據如 WO 06/056541 中所述製程製備式 II 及 IIa 之化合物。

該製程包含以下步驟：

- a) 使元素磷 $[P]_{\infty}$ 、 $P(Hal)_3$ 或其他磷原子之形式氧化態高於 (-3) 之磷化合物與還原性金屬視情況在觸媒或激活劑存在下在溶劑中接觸以獲得金屬磷化物 Me_3P 或 Me'_3P_2 ，其中 Me 係鹼金屬且 Me' 係鹼土金屬以獲得金屬多磷化物，
- b) 視情況在觸媒或激活劑存在下視情況添加質子源以獲得金屬二氫磷化物 $MePH_2$ ；

- c) 隨後與 m 個式 III 之鹵鹵或 m 個式 IV 之羧酸酯進行鹵化反應，



其中 R 係醇殘基且 R_1 及 R_2 係如上文所定義；

- d) 作為烷基化反應，隨後與親電子試劑 $FG-Y-Hal$ 、 $FG-Y-OSO_2-Y-FG$ 、 $FG-Y-OSO_2$ 烷基及諸如此類反應，其中 FG 及 Y 係如上文所定義且 Hal 表示鹵素，例如 Cl ；

從而分別獲得式 II 或 IIa 化合物，如上文所定義。

下文給出式 II 及 IIa 化合物之明確製備反應的實例。

根據本發明，上述「聚合物合成概念」亦係如上文所定義經一或多個雙鹵基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物的合成製程，其特徵在於產物係藉由以下方式來獲得：使如上文所定義之式 II 之官能化雙鹵基磷氧化物化合物進行均聚或共聚、或如上文所定義之式 IIa 之官能化雙鹵基磷氧化物化合物與視情況一或多個不含雙鹵基磷氧化物部分之

單體進行均聚或共聚，且視情況使用適宜觸媒。

術語「聚合」涵蓋「加聚」及「縮聚」反應，如熟習此項技術者所明瞭。該等人員亦熟悉具有相應預期反應之適宜官能團之化合物的選擇。

令人感興趣者亦係製備式I化合物之方法，其係藉由以下製備：

- a)使用適宜觸媒使如上文所定義式II化合物進行聚合或共聚反應-「聚合物合成概念」；或
- b)使上文所定義式II或IIa之化合物的官能團「FG」與寡聚物或聚合物骨架之第二官能團反應，該第二官能團能夠與式II或式IIa之雙醯基磷氧化物部分上的官能團反應-「附接方法」。

本發明之標的另外係根據概念2b)「將官能化BAPO衍生物附接至帶有如上文所揭示適宜反應性基團之聚合物上」合成如上文所定義經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物的方法，其特徵在於該產物係藉由以下方式來獲得：使如上文所定義之式II或IIa雙醯基磷氧化物化合物中的官能團「FG」與聚合物或共聚物骨架上能夠與雙醯基磷氧化物化合物上之該官能團反應之第二官能團反應，且視情況使用適宜觸媒。

根據上述概念2a)「預形成聚合物之修飾」，本發明之又一標的係合成上述經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物的方法，其特徵在於產物係藉由以下方式來獲得：使對稱或不對稱金屬雙醯基磷氧化物與聚合

物或共聚物骨架上能夠與金屬雙鹽基磷化物反應之官能團反應，之後用適宜氧化劑進行氧化。

適宜相應對稱或不對稱金屬雙鹽基磷化物氧化物闡述於(例如)WO 06/056541中(具體而言，參見WO 06/056541之技術方案5及6之化合物)。

本發明涵蓋具有有機聚合物骨架(例如，聚苯乙烯、聚降冰片烯、聚丙烯酸酯、聚噻吩)及無機聚合物骨架(例如，聚矽氧烷)之BAPO官能化聚合物。除合成聚合物外，亦可使用生物聚合物(例如，纖維素)作為用BAPO基團官能化之聚合物骨架。

在本專利申請案意義中，聚合物意欲涵蓋寡聚物(具有少量、至少兩個重複單元)以及聚合物(具有大量重複單元)。

令人感興趣者係與成份或自由基聚合調配物(例如，黏合劑、反應稀釋劑及交聯劑)具有高相容性之聚合物或寡聚物。較佳者亦係黏度(例如，小於或等於5000 mPas)允許材料方便操作之聚合物或寡聚物。又一令人感興趣者係(例如)重複單元數不超過100、尤其不超過50之化合物。

此處所用術語聚合物亦涵蓋均聚物(僅一種類型之重複單元)或共聚物(具有不同類型之重複單元)。若聚合物係共聚物，則此共聚物係(例如)無規共聚物或嵌段共聚物。嵌段共聚物包含聚合物骨架中之不同嵌段，或嵌段中的一些形成聚合物骨架之側鏈(所謂刷狀聚合物)。適於本發明上下文之聚合物的此一般說明並不意指具有限制性，具有上

述反應之相應官能團之聚合物的任一種皆適宜。

本發明之特徵在於BAPO結構係經由磷原子及適宜間隔體(其並非兩個苯甲醯基中之一者!)連接至聚合物骨架。此特徵係由於基於上述磷酸烯醇式鹽之烷基化的化合物之合成。

具體而言，本發明涵蓋以下類別之雙醯基磷氧化物官能化(BAPO官能化)聚合物：BAPO官能化聚苯乙烯；BAPO官能化聚降冰片烯；BAPO官能化聚丙烯酸酯；BAPO官能化聚噻吩；BAPO官能化聚矽氧烷；BAPO官能化生物聚合物；BAPO官能化聚環氧化物；BAPO官能化聚乙烯基酯及BAPO官能化樹枝狀聚合物；具體而言BAPO官能化聚苯乙烯；BAPO官能化聚降冰片烯；BAPO官能化聚丙烯酸酯；BAPO官能化聚噻吩；BAPO官能化聚矽氧烷；BAPO官能化生物聚合物；BAPO官能化聚環氧化物及BAPO官能化聚乙烯基酯。

舉例而言，BAPO官能化寡聚物及聚合物可用於表面塗層之修飾。聚合物中具有光活性BAPO部分之表面塗層可在可聚合材料或具有可與自由基反應之官能團的化合物存在下藉由完全曝露或逐步成像(image-wise)曝露於適宜波長之光中修飾及/或結構化，造成分子或聚合物鏈接枝於表面之輻照部分上。舉例而言，此製程允許使用光微影蝕刻(photolithographic)技術用以在輻照/未輻照區域中產生具有各種各樣不同性質之結構化表面。

舉例而言，BAPO官能化寡聚物及聚合物可用於形成凝

膠。該等寡聚物能夠將非極性溶劑凝膠化。極性溶劑由適宜固體材料(例如澱粉)物理凝膠化已眾所周知且廣泛用於以少量固體吸收大量液體(例如水)(L. A. Estroff等人, Chem. Rev. 2003, 104, 1201)。能夠囊封大量溶劑分子之三維網絡的形成係基於網絡結構與溶劑間之強偶極相互作用(例如氫鍵)。由於與非極性液體僅發生弱凡得瓦爾(van der Waals)鍵, 故可與非極性液體有效地進行凝膠形成之結構極少。例如, 使用BAPO官能化之經乙烯基取代之聚矽氧烷係一種可使非極性液體在光輻照下凝膠化之方法。經矽氧烷取代之BAPO衍生物與市售烷氧基乙烯基矽氧烷之酸催化縮聚提供經BAPO及乙烯基二者取代之聚矽氧聚合物, 其易溶於非極性溶劑(例如苯或甲苯)中。輻照該溶液造成乙烯基之基團交聯, 從而造成三維聚矽氧烷網絡之快速構建。在此網絡形成期間, 非極性溶劑大程度地囊封於聚矽氧烷網絡結構中。可囊封溶劑的容量視所形成網絡之結構而定, 其可經由矽氧烷官能化BAPO/乙烯基矽氧烷的比率及相應矽氧烷之結構控制。在聚矽氧烷縮合步驟期間產生一定程度之三維網絡形成的矽氧烷結構通常比產生直鏈矽氧烷聚合物之結構提供更高容量。在真空下蒸發納入之溶劑產生固體白色粉末狀聚矽氧烷網絡。此粉末能夠在非極性溶劑(例如氯仿、苯、甲苯、乙酸乙酯)中再次溶脹, 但其不受極性溶劑(例如水、乙醇、二甲基甲醯胺、二甲亞碲)影響。溶劑吸收之容量係其本身重量之幾倍。

眾所周知, 聚噻吩在製造電子裝置中可用作傳導聚合物

(J. Roncali, Chem. Rev. 1997, 97, 173; H. Sirringhaus等人 Nature 1999, 401, 685)以及用於響應環境刺激之光學性質 (D. T. McQuade等人, Chem. Rev. 2000, 100, 2537)。舉例而言，用BAPO基團官能化聚噻吩使得能夠將聚噻吩聚合物固定於具有可容易地與光化學產生之磷醯基基團反應之官能團的載體材料上。此外，正磷基基團可與噻吩環之硫原子反應，產生決定導電性之 π -共軛系統之中斷。因而，可藉由光微影蝕刻製程圖案化具有高度BAPO官能團之聚噻吩，從而在輻照域中產生分離區域同時在未輻照域中留下導電結構。

眾所周知，生物聚合物(例如，纖維素)中之羥基可與烷氧基矽烷進行縮合反應以產生纖維素-O-SiR₃鏈接(M. Castellano等人, J. Coll. Interf. Sci. 2004, 273, 505)。舉例而言，若烷氧基矽烷經本發明之雙醯基磷氧化物基團取代，則此係可用於將BAPO基團化學鍵合至生物聚合物之簡單製程。可在與光化學產生之基團進行反應之材料的存在下藉由輻照進一步官能化經BAPO基團取代之生物聚合物。藉由此製程達成之化學接枝獲得生物聚合物表面之永久且耐久修飾。作為生物聚合物尤其令人感興趣者係含有纖維素之材料，例如木頭、棉花或澱粉。適於與光化學產生之基團反應的材料係(例如)(全)氟化丙烯酸酯或含有(聚)矽烷之丙烯酸酯。因而，舉例而言，將親水性生物聚合物材料(例如棉花)轉化為拒水性材料，此時其可用於(例如)製造用於室外服裝及諸如此類之織物。

BAPO官能化生物聚合物(例如纖維素)亦可用於達成官能部分(例如染料)之共價鍵結，該等官能部分並不經由聚合物反應進行反應。將在輻照BAPO修飾之生物聚合物時產生之正磷基基團有效地添加至羥基中以產生磷酸酯。因而，舉例而言，可經由此酯形成將醇或苯酚共價接枝至生物聚合物，從而提供化學穩定之共價接枝分子。一實例係具有酚羥基之染料(例如，酚酞)。在光致接枝製程後，達成生物聚合物之穩定且持續著色。由於光用於觸發接枝製程，故可(例如)經由光微影蝕刻製程容易地獲得結構化修飾。適於進行此接枝反應之其他官能團係二硫化物或胺。

因此，本發明之標的亦係如上文所定義由一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物的用途，其作為光起始劑用於藉由泛光式(flood)或逐步成像式輻照來使表面及顆粒官能化，用於在適宜單體存在下藉由輻照來強化織物，或用於在非極性環境中光致形成凝膠。

【實施方式】

舉例而言，本發明之BAPO官能化寡聚物及聚合物(具體而言寡聚物)亦在習用光可固化(光可聚合)組合物(例如，塗料、清漆、印刷油墨、黏著劑)中用作光起始劑。

該等光可固化組合物通常包含

- (A)至少一種烯系(ethylenically)不飽和光可聚合化合物及
- (B)至少一種由一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之寡聚物或聚合物、具體而言如上文所定義式I化合物，其作為光起始劑。

組合物可除組份(B)外包含至少一種另一光起始劑(C)及/或其他添加劑(D)。

熟習此項技術者熟悉適宜材料(A)。不飽和化合物(A)包括(例如)一或多個烯烴雙鍵。其具有低(單體)或高(寡聚)分子量。含有雙鍵之單體的實例係丙烯酸烷基酯或丙烯酸羥基烷基酯、或甲基丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸羥基烷基酯，例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯或丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸異苄酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。亦令人感興趣者係經矽或氟修飾之樹脂，例如，含矽丙烯酸酯。其他實例係丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-經取代之(甲基)丙烯醯胺、乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)、乙烯基醚(例如，異丁基乙烯基醚)、苯乙烯、烷基-及鹵代苯乙烯、N-乙烯基吡咯啉酮、氯乙烯或亞乙烯基二氯。

含有兩個或更多個雙鍵之單體的實例係乙二醇、丙二醇、新戊二醇、己二醇或雙酚A之二丙烯酸酯、及4,4'-雙(2-丙烯醯基-醯基氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、異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、琥珀酸二乙烯酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯或異氰尿酸叁(2-丙烯醯氧基乙基)酯。

相對較高分子量之多不飽和化合物(寡聚物)的實例係丙烯酸化環氧樹脂、丙烯酸化聚酯、具有乙烯基醚或環氧基團之聚酯、亦及聚胺基甲酸酯及聚醚。不飽和寡聚物之其

他實例係不飽和聚酯樹脂，其通常係自馬來酸、鄰苯二甲酸及一或多種二醇製得且分子量為約500至3000。另外，亦可使用乙烯基醚單體及寡聚物、亦及具有聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醚、聚乙烯基醚及環氧基主鏈之馬來酸根末端寡聚物。尤其適宜者係帶有乙烯基醚基團之寡聚物組合及如 WO 90/01512中所述聚合物之組合。然而，乙烯基醚與馬來酸官能化單體之共聚物亦適宜。此類不飽和寡聚物亦稱為預聚物。

尤其適宜之實例係烯系不飽和羧酸及多元醇或聚環氧化物之酯、及在鏈或側基團中具有烯系不飽和基團之聚合物(例如，不飽和聚酯、聚醯胺及聚胺基甲酸酯及其共聚物)、烷基樹脂、聚丁二烯及丁二烯共聚物、聚異戊二烯及異戊二烯共聚物、側鏈中含有(甲基)丙烯酸基團之聚合物及共聚物、亦及一或多個該等聚合物之混合物。

不飽和羧酸之實例係丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸及不飽和脂肪酸(例如次亞麻油酸或油酸)。丙烯酸及甲基丙烯酸較佳。

適宜多元醇係芳族及具體而言脂肪族及環脂族多元醇。芳族多元醇之實例係對苯二酚、4,4'-二羥基二苯基、2,2-二(4-羥基苯基)丙烷、亦及清漆型酚醛樹脂及可溶型酚醛樹脂。聚環氧化物之實例係彼等基於上文所提及多元醇、尤其芳族多元醇及環氧氯丙烷者。其他適宜多元醇係聚合物鏈或側基團中含有羥基之聚合物及共聚物，實例係聚乙醇醇及其共聚物或聚甲基丙烯酸羥基烷基酯或其共聚物。

其他適宜多元醇係具有羥基端基之寡聚酯。

脂肪族及環脂族多元醇之實例係較佳具有2個至12個C原子之伸烷基二醇，例如，乙二醇、1,2-或1,3-丙烷二醇、1,2-、1,3-或1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量較佳為200至1500之聚乙二醇、1,3-環戊二醇、1,2-、1,3-或1,4-環己二醇、1,4-二羥基甲基環己烷、甘油、叁(β -羥基乙基)胺、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、異戊四醇、二異戊四醇及山梨醇。

可用一種羧酸或用不同不飽和羧酸部分或完全酯化多元醇，且在部分酯中，可用其他羧酸修飾(例如，醚化或酯化)游離羥基。

酯之實例係三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基-丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、四亞甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、異戊四醇二丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、二異戊四醇二丙烯酸酯、二異戊四醇三丙烯酸酯、二異戊四醇四丙烯酸酯、二異戊四醇五丙烯酸酯、二異戊四醇六丙烯酸酯、三異戊四醇八丙烯酸酯、異戊四醇二甲基丙烯酸酯、異戊四醇三甲基丙烯酸酯、二異戊四醇二甲基丙烯酸酯、二異戊四醇四甲基丙烯酸酯、三異戊四醇八甲基丙烯酸酯、異戊四醇二衣康酸酯、二異戊四醇叁-衣康酸酯、二異戊四醇五衣康酸酯、二異戊四醇六衣康酸酯、乙

二 醇 二 丙 烯 酸 酯、1,3-丁 二 醇 二 丙 烯 酸 酯、1,3-丁 二 醇 二 甲 基 丙 烯 酸 酯、1,4-丁 二 醇 二 衣 康 酸 酯、山 梨 醇 三 丙 烯 酸 酯、山 梨 醇 四 丙 烯 酸 酯、經 異 戊 四 醇 修 飾 之 三 丙 烯 酸 酯、山 梨 醇 四 甲 基 丙 烯 酸 酯、山 梨 醇 五 丙 烯 酸 酯、山 梨 醇 六 丙 烯 酸 酯、寡 聚 酯 丙 烯 酸 酯 及 甲 基 丙 烯 酸 酯、甘 油 二 丙 烯 酸 酯 及 三 丙 烯 酸 酯、1,4-環 己 烷 二 丙 烯 酸 酯、分 子 量 為 200 至 1500 之 聚 乙 二 醇 的 雙 丙 烯 酸 酯 及 雙 甲 基 丙 烯 酸 酯、或 其 混 合 物。

作 為 組 份 (A) 亦 適 宜 者 係 相 同 或 不 同、不 飽 和 羧 酸 之 醯 胺 與 較 佳 具 有 2 至 6 個、尤 其 2 至 4 個 胺 基 之 環 脂 族 及 脂 肪 族 聚 胺。該 等 聚 胺 之 實 例 係 伸 乙 基 二 胺、1,2-或 1,3-伸 丙 基 二 胺、1,2-、1,3-或 1,4-伸 丁 基 二 胺、1,5-伸 戊 基 二 胺、1,6-伸 己 基 二 胺、伸 辛 基 二 胺、伸 十 二 烷 基 二 胺、1,4-二 胺 基 環 己 烷、異 佛 爾 酮 二 胺、伸 苯 基 二 胺、伸 雙 苯 基 二 胺、二- β -胺 基 乙 基 醚、二 伸 乙 基 三 胺、三 伸 乙 基 四 胺、二 (β -胺 基 乙 氧 基)-或 二 (β -胺 基 丙 氧 基)乙 烷。其 他 適 宜 聚 胺 係 較 佳 在 側 鏈 具 有 額 外 胺 基 之 聚 合 物 及 共 聚 物、及 具 有 胺 基 端 基 之 寡 聚 醯 胺。該 等 不 飽 和 醯 胺 之 實 例 係 亞 甲 基 雙 丙 烯 醯 胺、1,6-六 亞 甲 基 雙 丙 烯 醯 胺、二 伸 乙 基 三 胺 叁 甲 基 丙 烯 醯 胺、雙 (甲 基 丙 烯 醯 胺 基 丙 氧 基)乙 烷、甲 基 丙 烯 酸 β -甲 基 丙 烯 醯 胺 基 乙 酯 及 $N[(\beta$ -羥 基 乙 氧 基)乙 基]丙 烯 醯 胺。

適 宜 不 飽 和 聚 酯 及 聚 醯 胺 係 衍 生 自 (例 如)馬 來 酸 及 二 醇 或 二 胺。一 些 馬 來 酸 可 由 其 他 二 羧 酸 替 代。其 可 與 烯 系 不

飽和共單體(例如，苯乙烯)一起使用。聚酯及聚醯胺亦可衍生自二羧酸及烯系不飽和二醇或二胺、尤其彼等具有(例如)6至20個C原子之相對較長鏈者。聚胺基甲酸酯之實例係彼等由飽和或不飽和二異氰酸酯及分別不飽和或飽和二醇構成者。

已知聚丁二烯及聚異戊二烯及其共聚物。適宜共單體之實例係烯烴，例如，乙烯、丙烯、丁烯及己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。同樣，已知側鏈具有(甲基)丙烯酸酯基團之聚合物。舉例而言，其可為基於清漆型酚醛樹脂之環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物，或可為乙烯醇或其酯化之羥基烷基衍生物與(甲基)丙烯酸的均聚物或共聚物，或可為酯化之(甲基)丙烯酸酯與(甲基)丙烯酸羥基烷基酯之均聚物及共聚物。

光可聚合化合物可單獨使用或以任何期望混合物形式使用。較佳使用多元醇、(甲基)丙烯酸酯之混合物。

亦可向該等新穎組合物中添加黏合劑，且當光可聚合化合物係液體或黏性物質時此尤為便利。黏合劑之量相對於總固體含量可為(例如)5-95重量%、較佳10-90重量%且尤其40-90重量%。端視應用領域及此領域所需性質(例如，在水性及有機溶劑系統中作用之能力、對基質之黏著性及對氧之敏感性)選擇黏合劑。

適宜黏合劑之實例係分子量為約5000至2000000、較佳10000至1000000之聚合物。

亦可使用與非光可聚合之膜形成組份形成混合物之不飽

和化合物。該等組份可為(例如)物理乾燥聚合物或其於有機溶劑(例如硝基纖維素或乙醃丁酸纖維素)中之溶液。然而，其亦可為化學及/或熱可固化(可熱固化)樹脂，實例係聚異氰酸酯、聚環氧化物及三聚氰胺樹脂、以及聚醃亞胺前體。同時使用可熱固化樹脂對於在已知為混合系統中使用甚為重要，其在第一階段中經光聚合且在第二階段中藉助熱後處理交聯。

本發明之光起始劑另外適用作固化氧化乾燥系統之起始劑，例如，闡述於「Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen」，第III卷，296-328, Verlag W.A. Colomb in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976)中。

除光起始劑外，光可聚合混合物亦可包括各種習用於光固化技術之添加劑(D)。

該等添加劑之實例係熱抑制劑、穩定劑、抗靜電劑、流動改良劑及黏性促進劑、加速劑(例如，胺)、鏈轉移劑、光敏劑、光引發劑、在熱條件下形成自由基之組份(例如，偶氮或過氧化合物)、有機或無機顏料、染料、光亮劑、填充劑、顏料、染料、潤濕劑或勻染輔助劑。

可以少量添加之光穩定劑係UV吸收劑，例如彼等羥基苯基苯并三唑、羥基苯基-二苯甲酮、草醃胺或羥基苯基-s-三嗪類型。該等化合物可個別地使用或以混合物形式使用，其具有或無受到空間阻礙之胺(HALS)。該等UV吸收劑及光穩定劑之實例揭示於WO 04/074328第12頁之第9行至第14頁之第23行中，該揭示內容以引用方式併入本文

中。

亦可藉由添加轉換或拓寬光譜敏感性之其他光敏劑加速光聚合。具體而言，該等光敏劑係芳族羰基化合物，例如，二苯甲酮、9-噻噸酮、蔥醌及3-醯基香豆素衍生物、亦及3-(芳醯基亞甲基)噻唑啉、樟腦醌、以及伊紅(eosin)、羅丹明(rhodamine)及赤蘚紅(erythrosin)染料、以及可用作上述光引發劑之所有化合物。適宜敏化劑化合物(d)之實例揭示於WO 06/008251第36頁之第30行至第38頁之第8行中，該案件之揭示內容皆以引用方式併入本文中。

染料之實例係咕噸-、苯并咕噸-、苯并噻噸、噻嗪-、派若寧(pyronine)-、吡啉-或吡啶染料、及/或可藉由輻照解離之三鹵素甲基化合物。類似組合物闡述於(例如)EP 445624中。顏料之實例係二氧化鈦顏料、俄羅斯炭黑、氧化鋅、氧化鐵、鉻-、鎳-、其他鈦化合物等、偶氮顏料、酞菁顏料、花-、蔥醌-、硫靛-、嗒吡啶酮(chinacridone)-或三苯基甲烷顏料、以及二酮吡咯-吡咯-、異吲哚啉酮-(例如四氯異吲哚啉酮-)、異吲哚啉-、二噁嗪-、苯并咪唑酮-及嗒酞酮(chinophthalone)顏料。

該等額外添加劑之性質及量取決於所述塗料之既定用途且為熟習此項技術者所熟悉。

在某些情形下，有利地可使用兩種或更多種新穎寡聚或聚合光起始劑之混合物。當然，亦可使用具有已知光起始劑(C)之混合物。在許多情形下，熟習此項技術者十分熟

悉多種市售(例如，在商標 IRGACURE® 及 DAROCUR® 下，由 BASF SE 提供)光起始劑化合物以及其在不同應用中之特定性質。

實例係二苯甲酮類化合物、縮酮化合物、苯乙酮衍生物、二烷氧基苯乙酮、 α -羥基-或 α -胺基苯乙酮、4-芳醯基-1,3-二氧雜環戊烷、安息香烷基醚及聯苯醯縮酮、苯基乙醛酸酯、肟酯、過酸酯、單醯基膦氧化物、雙醯基膦氧化物、叁醯基膦氧化物、鹵代甲基三嗪、六芳基雙咪唑/光引發劑系統、二茂鐵化合物或二茂鈦。此外，硼酸鹽化合物可用作光引發劑。

適宜其他光起始劑之具體實例揭示於 WO 09/019173 第 19 頁之第 19 行至第 20 頁之第 33 行中。該揭示內容以引用方式併入本文中。

另外，適宜者係(例如)1-[4-(苯甲醯基-苯基-硫雜)苯基]-2-甲基-2-(對甲苯磺醯基)-丙烷-1-酮(ESACURE 1001M)；寡聚 α -羥基烷基苯基酮，例如，ESACURE ONE、ESACURE KIP 100、ESACURE KIP 150。

尤其適於與新穎寡聚或聚合光起始劑組合使用者係 α -羥基酮型光起始劑，例如，DAROCUR® 1173、IRGACURE® 184、ESACURE® ONE、ESACURE® KIP 100 或 ESACURE® KIP 150。該等化合物中較佳者係彼等具有較高分子量及低遷移傾向者，例如，ESACURE® ONE、ESACURE® KIP 100 或 ESACURE® KIP 150、尤其 ESACURE® ONE。(ESACURE® 係 Lamberti SPA 提供)

光可聚合組合物通常包含佔組合物0.05重量%至15重量%、較佳0.1重量%至5重量%之光起始劑。若使用起始劑之混合物，則該量係指所添加所有光起始劑之和。因此，該量係指光起始劑(B)或光起始劑(B)+(C)。

光可聚合組合物可用於各種目的，例如，用作印刷油墨(例如，用作絲網印刷油墨、柔性版印刷或膠印用油墨)、用作透明、白色或彩色面漆(例如，用於木頭或金屬)、用作粉末塗料、用作塗佈材料(尤其用於紙、木頭、金屬或塑膠)、用作日光可固化塗料用於標記建築物及道路標記、用於照相複製技術、用於全息記錄材料、用於圖像記錄技術或製造印刷板、用於製造絲網印刷之遮罩、用作牙體填充組合物、用作黏著劑、用作層壓樹脂、用作光阻劑、用作光可結構化介電質(dielectricum)及用作電子電路用焊接遮罩、用作製造各種類型顯示器應用之濾色器或在電漿顯示器板及電致發光顯示器之製造製程中產生結構的抗蝕劑、用於製造光學開關、光學晶格(干擾晶格)、光電路、用於藉由如(例如)US 4575330中所述質量固化(透明模具中之UV固化)或藉由立體微影成形技術製造三維物件、用於製造複合材料(例如，苯乙烯聚酯，若需要，其可含有玻璃纖維及/或其他纖維及其他輔助劑)及其他較厚層化組合物、用於塗佈或密封電子組件及晶片、或用作光學纖維用塗料、或用於製造光學透鏡(例如，菲涅爾(Fresnel)透鏡)或眼科裝置(例如，軟質隱形眼鏡、眼內鏡片)或製造醫療設備、輔助設備或植入物、人工角膜、眼用繃帶、腎透

析膜、血液儲存袋、起搏器引線、血管移植物、藥物遞送貼片、可用於外科手術之模製物(例如，心臟瓣膜、導管、人工器官)、囊封生物植入物(例如胰島)、假體用材料(例如，骨替代物或牙體)、診斷用模製物或膜等。

新穎光起始劑系統可額外用作乳液聚合、珠狀聚合或懸浮液聚合用之起始劑，用作固定液體結晶單體及寡聚物之有序狀態的聚合起始劑、或用作將燃料固定於有機材料上之起始劑。

本發明組合物亦適用於uv固化黏著劑(例如，在製備壓敏黏著劑中)、層壓黏著劑、熱熔融黏著劑、濕固化黏著劑、矽烷反應黏著劑或矽烷反應密封劑及諸如此類、及相關應用。該等黏著劑可為熱熔融黏著劑以及水性或溶劑性黏著劑、液體無溶劑黏著劑或雙部分反應黏著劑。具體而言，適宜者係壓敏黏著劑(PSA)，例如，uv固化熱熔融壓敏黏著劑。該等黏著劑包含(例如)呈(例如)30:50:20重量比之至少一種橡膠組份、至少一種樹脂組份作為增黏劑及至少一種油組份。適宜增黏劑係天然或合成樹脂。熟習此項技術者瞭解適宜相應化合物以及適宜油組份或橡膠。舉例而言，可在高溫下處理含有呈(例如)嵌段形式之異氰酸酯之預聚合黏著劑且在熱熔融製程後將其塗佈於基質上，其後，藉由包括嵌段異氰酸酯之額外固化步驟達成完全固化，該固化步驟係藉由光潛在觸媒之光激活來達成。熱熔融黏著劑作為壓敏黏著劑係令人感興趣的且適於替代使用溶劑基質組合物，該等溶劑基質組合物自環境角度來講係

不期望的。為達成高流動黏度，熱熔融擠出製程需要高施加溫度。包含異氰酸酯之本發明組合物適於作為交聯劑用於製備熱熔融塗料，其中交聯劑進入與(甲基)丙烯酸酯PSA之官能共單體的化學反應中。在塗佈操作後，首先熱交聯PSA、或實施雙重交聯機制，隨後使PSA與UV光交聯。端視UV輻射設備之來源、以及光潛在金屬觸媒，藉助波長範圍為200 nm至400 nm之短波紫外輻射(甚至擴展至可見範圍(例如，高達650 nm))進行UV交聯輻照。舉例而言，該等系統及製程闡述於US 2006/0052472中，該案件之揭示內容以引用方式併入本文中。

上文所提及之本發明光可固化組合物亦適用於印刷油墨。該等印刷油墨已為彼等熟習此項技術者所知，廣泛用於該技術中且闡述於文獻中。其係(例如)彩色印刷油墨及經染料染色之印刷油墨。印刷油墨係(例如)液體或膏糊形式分散液，其包含著色劑(顏料或染料)、黏合劑亦及視情況溶劑及/或視情況水及添加劑。在液體印刷油墨中，通常將黏合劑及(若適用)添加劑溶解於溶劑中。對於液體印刷油墨而言，布魯克菲爾德(Brookfield)黏度計中之習用黏度係(例如)20 mPa·s至5000 mPa·s、例如20 mPa·s至1000 mPa·s。對於膏糊形式印刷油墨而言，該等值範圍為(例如)1 Pa·s至100 Pa·s、較佳5 Pa·s至50 Pa·s。熟習此項技術者將熟悉印刷油墨之成份及組成。

光可固化組合物適於(例如)作為塗佈材料用於所有種類基質，例如木頭、織物、紙、陶瓷、玻璃、塑膠(例如，

聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚烯烴或乙酸纖維素，尤其呈膜形式)、亦及期望施加保護層或藉助逐步成像曝露以產生圖像之金屬(例如，Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg或Co及GaAs、Si或SiO₂)。

可藉由對基質施加液體組合物、溶液或懸浮液實施基質之塗佈。溶劑濃度之選擇及主要取決於組合物之類型及塗佈技術。溶劑應為惰性，即其應不與組份進行化學反應且應能夠在塗佈後在乾燥過程中再次去除。適宜溶劑之實例係酮、醚及酯，例如，甲基乙基酮、異丁基甲基酮、環戊酮、環己酮、N-甲基吡咯啉酮、二噁烷、四氫呋喃、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、乙酸正丁酯及3-乙氧基丙酸乙酯。

藉助已知塗佈技術(例如藉由旋塗、浸塗、刀塗、幕塗、刷塗、噴霧(尤其藉由靜電噴霧)及反向輥塗)，亦及藉助電泳沈積將溶液均勻地施加至基質上。亦可將光敏層施加至臨時性撓性載體上，且隨後藉由經由層壓轉移該層來塗佈最終基質(例如，覆銅電路板)。

所施加量(塗層厚度)及基板(層載體)之性質取決於期望應用領域。

熟習此項技術者熟悉光可固化組合物之各種應用且不同領域中之各種應用闡述於許多出版物中。

根據本發明，又一者係至少一個表面上塗佈有包含本發明之聚合或寡聚光起始劑之上述組合物的塗佈基板、以及至少一個表面上塗佈有包含專一性官能化雙醯基磷氧化物

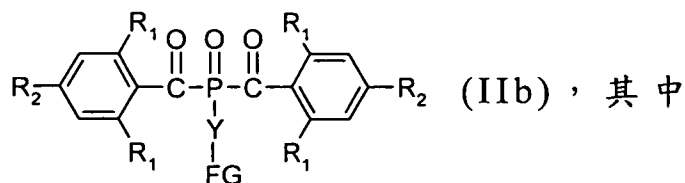
之下述組合物的塗佈基板。該經塗佈基板應理解為經固化調配物塗佈之基板。換言之，將上述(或分別下述)組合物施加至基板之至少一個表面且藉由曝露於輻射中固化。

用於合成聚合物鍵合之雙醯基磷氧化物之(例如)式II及IIa的官能化雙醯基磷氧化物光起始劑亦用作具有突出新穎性質之光起始劑。作為一實例，經甲酸酯取代之衍生物、或甚至更顯著為後者之甲酸鹽會提供於極性介質(例如水)中之良好溶解度。因而，該等化合物可在水性環境中用作自由基光起始劑，從而賦予新穎應用，例如光誘發之乳液聚合。

因此，本發明亦提供組合物，其包含：

(A*)至少一種烯系不飽和光可聚合化合物，其乳化、分散或溶解於水中，及

(B*)式IIb化合物，其作為光起始劑



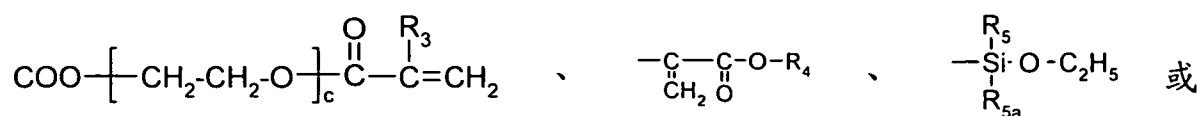
R₁ 係C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或Cl；

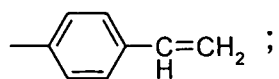
R₂ 係H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或Cl；

Y 係-(CH₂)_a-或-CH₂-CHOH-CH₂-；

a 係整數1至10；

FG 係COOH或COO⁻E — 、較佳COOH或COO⁻E⁺、





E 係陽離子，具體而言Na。

該等輻射可固化水性預聚物分散液(A*)之許多變體有市售。

預聚物分散液應理解為水及分散於其中之至少一種預聚物的分散液。分散於水中之輻射可固化預聚物或預聚物混合物之量的範圍為(例如)20重量%至95重量%、具體而言30重量%至70重量%。在該等組合物中，針對水及預聚物所給出之百分比之和在每一情形下皆係100，端視預期用途添加不同量之輔助劑及添加劑(例如乳化劑)。

輻射可固化水性預聚物分散液係已知聚合物系統，其包含平均分子量 M_n (g/mol)至少400、尤其500至100,000之單或多官能烯系不飽和預聚物。然而，依所欲應用亦可考慮較高分子量之預聚物。舉例而言，使用具有不多於10之酸數的聚酯、含有可聚合C-C雙鍵之聚醚、每個分子含有至少兩個環氧化物基團之聚環氧化物與至少一個 α,β -烯系不飽和羧酸之含羥基反應產物、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及含有 α,β -烯系不飽和丙烯酸基團之丙烯酸共聚物，如EP 12339中所述。同樣，可使用該等預聚物之混合物。亦適宜者係EP 33896中所述可聚合預聚物，其係平均分子量 M_n (g/mol)至少600、另外包含可聚合C-C雙鍵之可聚合預聚物的硫醚加合物。基於特定(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物之其他適宜水性分散液闡述於EP 41125中。

可包括於該等輻射可固化水性預聚物分散液中之其他添

加劑係上述分散液輔助劑及乳化劑及添加劑。適宜分散液輔助劑係例如具有高分子量且含有極性基團之水溶性有機化合物，實例為聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯啉酮或纖維素醚。可使用之乳化劑係非離子乳化劑及(若期望)離子乳化劑。

新穎組合物之光敏性通常可自約150 nm延伸至600 nm，例如190-600 nm(UV-vis區)。舉例而言，陽光或人工光源之光中存在適宜輻射。因此，使用大量極不同類型之光源。點光源及陣列光源(「燈毯」)二者皆適宜。實例係碳弧燈、氬弧燈、可能具有金屬鹵化物摻雜物之低-、中-、高-及超高-壓汞燈(金屬-鹵素燈)、微波刺激之金屬蒸氣燈、準分子燈、超光化螢光管、螢光燈、氬白熾燈、電子閃光燈、照相泛光燈(flood lamps)、電子束及X射線。燈與欲曝露之本發明基板之間的距離可依所欲應用及燈之類型及輸出量有所不同，可為例如2 cm至150 cm。雷射光源(例如準分子雷射，諸如於157 nm曝露之F₂準分子雷射、於248 nm曝露之KrF準分子雷射及於193 nm曝露之ArF準分子雷射)亦適宜。亦可使用可見區中之雷射。

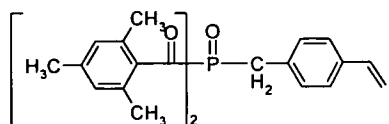
或者，藉由發光二極體(LED)(例如，有機發光二極體(OLED)，例如，UV發光二極體(UV-LED))提供光化輻射。該等LED容許瞬時打開及關閉輻射源。此外，UV-LED通常具有窄波長分別且提供定製弱波長之可能性且亦可有效地將電能轉化為UV輻射。

以下實例更詳細地闡釋本發明，而並不僅限於該等實例

之範疇。除非另有說明，否則在說明之剩餘部分及申請專利範圍中份數及百分比係以重量計。若在實例中提及具有三個以上碳原子之烷基基團而不提及任一具體同分異構體，則在每一情形下皆意指n-同分異構體。

官能化雙醯基磷氧化物(用於合成聚合物鍵合之BAPO的中間體)

實例1： (4-乙烯基苄基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷氧化物之製備



1a)： Na_3P 之製備

將 3.45 g 鈉砂(150 mmol, 3當量, $M=22.99 \text{ g/mol}$)、1.55 g 純化紅磷(50.0 mmol, 1當量, $M=30.97 \text{ g/mol}$)及 125 mg 萘(1.0 mmol, $M=128.17 \text{ g/mol}$)懸浮於 120 ml 二甲氧基乙烷(DME)中。將懸浮液加熱至 75°C 並於此溫度下在攪拌下保持 20 h。發生顏色變化，自綠色經紅褐色變為黑色。

1b)： NaPH_2 之製備

將步驟a)之反應混合物冷卻至 -10°C 至 -15°C 。在攪拌下在 20 min內添加 10 ml 存於 10 ml DME中之第三丁醇(0.1 mol, 2當量, $M=74.12 \text{ g/mol}$)。獲得含有少量未反應鈉之幾乎澄清褐色溶液。再繼續攪拌 20 min。

1c)： 雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉之製備

向步驟b)之反應混合物中快速添加 16.8 ml 2,4,6-三甲基苯甲醯氯(TMBCl)(0.1 mol, 2當量, $M=182.65 \text{ g/mol}$)，顏

色變為黃色。在冰冷卻下將反應混合物再攪拌 20 min，之後在室溫下攪拌 1 小時。 ^{31}P NMR 譜顯示於 82 ppm(>95%)處雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉 $\times$ DME $\{\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2]\times\text{DME}\}$ 之信號。

在高真空下濃縮反應混合物。將所得橙黃色發泡體吸收於 100 ml 甲苯中且隨後經由 G4/矽藻土過濾。將濾餅用甲苯洗滌兩次，提供澄清橙黃色濾液溶液。在真空下將濾液溶液濃縮至約 70 ml 體積，且隨後用己烷(30 ml)小心地覆蓋。自溶液分離黃色立方結晶且藉由 ^{31}P -、 ^1H -及 ^{13}C -NMR 譜識別為雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉 $\times$ DME $\{\text{Na}[\text{P}(\text{COMes})_2]\times\text{DME}\}$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{NaO}_4\text{P}$, $M=438.47$ g/mol)。此外，單晶 X 射線結構分析顯示結晶由式 $[\text{Na}_3[\text{P}(\text{COMes})_2]_4][\text{Na}(\text{DME})_3]$ 之離子對複合物構成。黃色結晶溶於甲苯、THF 及 DME，然而，微溶於己烷。 $M.p.=208^\circ\text{C}$ 。

^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta=6.60$ (s, 4H, Mes CH), 2.94 (s, 4H, DME CH_2), 2.87 (s, 6H, DME CH_3), 2.61 (s, 12H, Mes o- CH_3), 2.08 (s, 6H, Mes p- CH_3)。

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta=84.1$ (br.)。

1d): (4-乙烯基苄基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷氧化物之製備

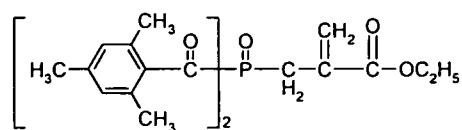
將 3.04 g(8.72 mmol, 1 當量)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉溶解於 20 ml DME 中。於室溫下向此溶液中逐滴添加 1.37 ml(8.72 mmol, 1 當量)對氯甲基苯乙烯。於 40°C 下攪拌 115 小時後，藉由真空去除溶劑。將化合物溶解於甲

苯中並過濾以除去氯化鈉。3.47 g(7.85 mmol, 1當量) 將由此獲得之(4-乙烯基苄基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷溶解於15 ml甲苯中。於室溫下向此溶液中逐滴添加0.8 ml(7.85 mmol, 1當量)過氧化氫(30%)。於RT(室溫)下攪拌27小時後, 在真空下去除溶劑。將化合物再次溶解於甲苯中並過濾以除去已聚合副產物。去除溶劑並在真空下乾燥產物, 從而得到831.0 mg ((4-乙烯基苄基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷氧化物。產率: 23.25%。M.p.=208°C。此化合物在長期儲存時發生聚合。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ =7.30-7.04, (2d, 4H, CH 苯 乙 烯), 6.73-6.56 (m, 1H, -CH=CH₂), 6.60 (s, 4H, Mes CH), 5.66 (d, 1H, -CH=CH_{反式}H), 5.16 (dxd, 1H, -CH=CHH_{順式}), 3.77 (d, 2H, -CH₂-), 2.37 (s, 12H, Mes o-CH₃), 2.05 (s, 6H, Mes p-CH₃)。

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ =23.0。

實例2: 2-([雙{2,4,6-三甲基苯甲醯基}-磷醯基]-甲基)丙烯酸乙酯之製備



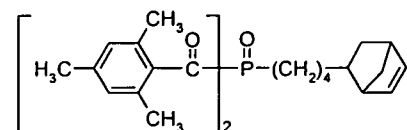
該化合物係藉由利用如實例1d)中所述方法藉由使溶解於四氫呋喃(THF)(5 ml)中之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例1c)(250 mg, 0.72 mmol, 1當量)與乙基-2-(溴甲基)丙烯酸酯(138.9 mg, 0.72 mmol, 1當量)反應、之後用過氧化氫氧化來製備。獲得淺黃色狀產物之產物(產率:

61%, 0.43 mmol, 195.4 mg)。

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ =6.71 (s, 4H, Mes), 6.34 (s, 1H, $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{COOEt})$), 5.82 (s, 1H, $\text{C}(\text{CH}_2)(\text{COOEt})$), 4.03 (q, J =8.2 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 3.39 (m, J =12.0 Hz, 2H, PCH_2), 2.41 (s, 12H, Mes-*o*- CH_3), 2.10 (s, 6H, Mes-*p*- CH_3), 1.12 (t, J =8.0 Hz, 3H, OCH_2CH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): δ =21.7 (t, J =15.2 Hz)。

實例 3： [4-(二環[2.2.1]庚-2-烯-5-基)-丁基]-4-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)膦氧化物之製備



3a)：5-(4-溴丁基)-二環[2.2.1]庚-2-烯之製備

在 250 mL 三頸瓶中混合鎂屑 (5.2 g, 214 mmol, 2.35 當量) 與四氫呋喃 (10 ml)。在攪拌的同時逐滴添加溶解於四氫呋喃 (25 ml) 中之 5-(溴甲基)-二環[2.2.1]庚-2-烯 (17 g, 90.8 mmol, 1.03 當量)。在攪拌 1 小時後，過濾出過量鎂屑。將該溶液逐滴添加於 1,3-二溴丙烷 (17.9 g, 88 mmol, 1 當量)、 Li_2CuCl_4 (0.1 M, 存於 THF 中) (9 ml, 0.9 mmol, 0.01 當量) 及四氫呋喃 (35 ml) 之混合物中。在完全添加格氏試劑 (Grignard reagent) 後，將黑色溶液再攪拌 1 小時。用乙酸 (20%) 水解反應混合物。添加二乙醚 (40 ml) 並用飽和碳酸氫鈉溶液 (30 ml) 及蒸餾水 (30 ml) 洗滌有機相。經硫酸鎂乾燥有機層並於室溫下在真空中蒸發溶劑。在 20 毫巴及 140°C 下蒸餾產物。獲得無色油 (產率：10.31 g, 45 mmol, 61%)。

51%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=6.10$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}=3.1$ Hz, 5.7 Hz, CH^4), 5.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}}=2.8$ Hz, 5.7 Hz, CH^5), 3.39 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, CH_2^{11}), 2.75 (m, 1H, CH^3), 2.75 (m, 1H, CH^6), 1.98 (m, 1H, CH^1), 1.83 (m, 1H, CH_2^{2*}), 1.83 (m, 2H, CH_2^{10}), 1.39 (m, 2H, CH_2^7), 1.39 (m, 2H, CH_2^9), 1.09 (m, 2H, CH_2^8), 0.49 ppm (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}}=2.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=4.1$ Hz, 11.2 Hz, $\text{CH}_2^{2\text{內}}$)。

3b)：[4-(二環[2.2.1]庚-2-烯-5-基)-丁基]-4-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)膦氧化物)之製備

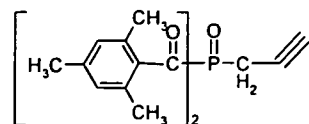
將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(1.12 g, 3.21 mmol, 1 當量)及 5-(4-溴丁基)-二環[2.2.1]庚-2-烯(0.79 g, 3.45 mmol, 1.07 當量)溶解於二甲氧基乙烷(20 ml)中並攪拌 2 天。隨後，蒸發溶劑並將黃色殘留物溶解於甲苯(20 ml)中。添加過氧化氫溶液(10%)(3 ml)並將混合物於 40°C 下攪拌 24 小時。在添加二乙醚後，用碳酸氫鈉溶液(2%)及鹽水二者洗滌溶液。用硫酸鈉乾燥有機層並在蒸發溶劑後獲得黃色油狀純產物(產率：1.142 g, 2.33 mmol, 75%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=6.86$ (s, 4H, Mes-CH), 6.10 (m, 1H, CH^4), 5.91 (m, 1H, CH^5), 2.73 (m, 1H, CH^3), 2.73 (m, 1H, CH^6), 1.98 (m, 1H, CH^1), 2.27 (s, 18H, Mes- CH_3), 2.16 (m, 2H, CH_2^{11}), 1.91 (m, 1H, CH^1), 1.81 (m, 1H, CH_2^{2*}), 1.58 (m, 2H, CH_2^{10}), 1.36 (m, 1H, $\text{CH}^{7'}$), 1.36 (m, 2H,

CH_2^9), 1.04 (m, 1H, $\text{CH}^{7''}$), 1.04 (m, 2H, CH_2^8), 0.46 ppm (m, 1H, $\text{CH}^{2_{\text{丙}}}$)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta=28.1$ ppm。

實例 4：(丙-2-炔-1-基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷氧化物之製備

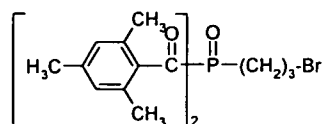


藉由利用如實例 1d)中所述方法自雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉及 3-溴丙炔製備該化合物。淺黃色粉末(產率：2.04 g, 5.36 mmol, 86%)。

^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6): $\delta=6.63$ (s, 4H, MesCH), 2.63 (s, 2H, CCH), 2.42 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.06 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.57 (s, 2H, PCH₂)。

^{31}P -NMR (101.25 MHz, C_6D_6): $\delta=18.9$ (m)。

實例 5：(3-溴丙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備



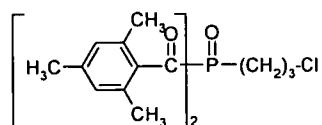
該化合物係藉由利用如實例 1d)中所述方法自雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉及 1,3-二溴丙烷在作為溶劑之甲苯/四氫呋喃中製備且獲得黃色油狀產物(產率：0.97 g, 2.10 mmol)。

^1H -NMR (250.1 MHz, C_6D_6): $\delta=1.73$ (四重峰, $J=6.32$ Hz, CH₂), 2.12 (s, 6H, p-MesCH₃), 2.30 (s, 12H, o-MesCH₃),

2.88 (t, $J=6.32$, 2H, CH_2), 3.41 (t, $J=$, 2H, CH_2Br), 6.69 (s, 2H, MesCH)。

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=25.83$ (t, $J=9.7$ Hz)。

實例 6：(3-氯丙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備

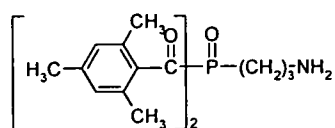


該化合物係根據如實例 5 中所述方法藉由用 1-溴-3-氯丙烷替代 1,3-二溴丙烷來製備。獲得黃色油狀產物(產率：0.749 g, 1.79 mmol, 62%)。

^1H -NMR (250.1 MHz, C_6D_6): $\delta=1.76$ (四重峰, $J=6.42$ Hz, CH_2), 2.16 (s, 6H, $p\text{-MesCH}_3$), 2.34 (s, 12H, $o\text{-MesCH}_3$), 2.98 (t, $J=6.42$, 2H, CH_2), 3.49 (t, $J=6.42$ Hz, 2H, CH_2Cl), 6.69 (s, 2H, MesCH)。

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=24.6$ (t, $J=9.3$ Hz)。

實例 7：(3-胺基丙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備



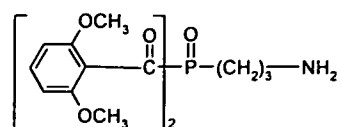
該化合物係藉由利用如實例 1d) 中所述方法自雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉及 3-溴丙基溴化銨製備。

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta=2.46$ (四重峰, 2H, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$, $^3J=6.9$ Hz), 3.22 (t, 2H, N-CH_2 , $J=7.4$ Hz), 3.68 (t, 2H, P-CH_2 , $J=7.4$ Hz), 2.18 (s, 6H, $p\text{-MesCH}_3$), 2.42 (s,

12H, o-MesCH₃), 6.69 (s, 2H, MesCH)。

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ=23.1 (s)。

實例 8： (3-胺基丙基)-雙(2,6-二甲氧基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備



8a)： 雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)磷化鈉之製備

將 NaPH₂ x 2NaO^tBu (實例 1b)(0.846 g, 3.41 mmol, 1當量)溶解於 DME (6 ml)中並在冰水浴中冷卻至 0℃。向該溶液中逐滴添加溶解於 DME (8 ml)中之 2,6-二甲氧基苯甲醯氯(1.37 g, 6.82 mmol, 2當量)。在室溫下攪拌 1 小時後，在真空中去除溶劑，從而產生雙(2,6-二甲氧基-苯甲醯基)磷化鈉之黃色粉末(產率：87%，1.14 g, 2.97 mmol)。

¹H-NMR (300.1 MHz, d⁸-thf): δ=3.38 (s, 12H, O-CH₃), 6.29 (d, 4H, Ar-H, ³J=8.4 Hz), 7.06 (t, 2H, Ar-H, ³J=8.4 Hz)。

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, d⁸-thf): δ=91.0 (s)。

8b)： (3-胺基丙基)-雙(2,6-二甲氧基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備

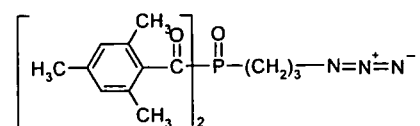
將雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)磷化鈉(25 mg, 0.065 mmol, 1當量)溶解於二甲氧基乙烷(2 ml)中。於室溫下添加 3-溴丙胺氫溴化物(14 mg, 0.065 mmol, 1當量)。在將反應混合物攪拌 15 分鐘後，於室溫下在真空中去除溶劑並由乙醇(2 ml)替代。利用微升注射器緩慢添加過氧化氫(30%)(0.008 ml, 0.065 mmol, 1當量)並將溶液攪拌 30 分

鐘。隨後，在真空中去除溶劑。將殘留物溶解於二乙醚(2 ml)中並用鹽水洗滌且用硫酸鈉乾燥。在過濾及蒸發二乙醚後，獲得純產物。

^1H -NMR (300.1 MHz, d^8 -thf): δ =2.43 (四重峰, 2H, P-CH₂-CH₂, 3J =6.9 Hz), 3.20 (t, 2H, N-CH₂, 3J =7.2 Hz), 3.68 (t, 2H, P-CH₂, 3J =6.6 Hz), 3.79 (s, 12H, O-CH₃), 6.60 (d, 4H, Ar-H, 3J =8.4 Hz), 7.25 (t, 2H, Ar-H, 3J =8.4 Hz)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, d^8 -thf): δ =24.1 (s)。

實例 9： (3-疊氮基丙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物之製備

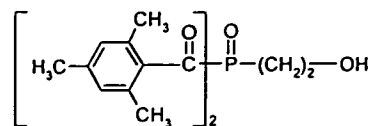


將(3-溴丙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物(實例 5)(100 mg, 0.22 mmol, 1 當量)溶解於二甲亞砜(DMSO, 5.0 ml)中。添加疊氮化鈉(14.3 mg, 0.22 mmol, 1 當量)並於70°C下將溶液攪拌12 h。形成溴化鈉之白色沉澱，將其過濾出並於50°C下在真空中去除DMSO。向殘留物中添加5 ml二乙醚並將溶液用鹽水洗滌兩次並用硫酸鎂乾燥。在蒸發溶劑後獲得黃色產物(產率：35%，0.08 mmol, 32.7 mg)。

^1H -NMR (250.1 MHz, C_6D_6): δ =1.60 (br., CH₂), 1.68 (br., 2H, CH₂N₃), 2.10 (s, 6H, p-MesCH₃), 2.11 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.64 (br., 2H, P(=O)CH₂), 6.64 (s, 2H, MesCH)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): δ =24.6。

實例 10：(2-羥基乙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化
物之製備



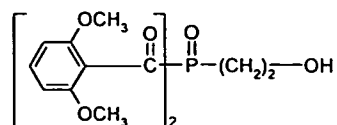
將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(2.08 g, 5.89 mmol, 1當量)溶解於二甲氧基乙烷(5.00 ml)中。添加 2-溴乙醇(0.41 ml, 0.78 g, 5.78 mmol, 1當量)且將溶液在室溫下攪拌 24 小時。形成無色雙醯基膦且白色溴化鈉沉澱。在藉由過濾去除溴化鈉後，在真空中蒸發溶液。將剩餘黃色油溶解於 10 ml 乙醇中並添加 0.65 ml(6.36 mmol, 1.08當量)過氧化氫(10%)。於 40°C 下將溶液攪拌 3 小時。在完成反應後，在真空中去除乙醇。獲得淺黃色結晶粉末狀產物(產率：1.76 g, 4.55 mmol, 76%)。

替代 2-溴乙醇作為烷基化劑，亦可使用 1 當量環氧乙烷作為親電子試劑。

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, C_6D_6): δ =6.65 (s, 4H, MesC^4), 3.73 (dt, $J^1=6.00$ Hz, $J^2=18.51$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.48 (s, 12H, $o\text{-MesCH}_3$), 2.07 (s, 6H, $p\text{-MesCH}_3$), 1.59 (s, 2H, PCH_2)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.49 MHz, C_6D_6): δ =27.2 (t, $J=9.11$ Hz)。

實例 11：(2-羥基乙基)-雙(2,6-二甲氧基-苯甲醯基)-膦氧化
物之製備



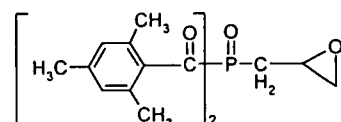
利用如實例 10 中所述方法製備此化合物，只是使用雙

(2,6-二甲氧基苯甲醯基)磷化鈉(實例 8a)替代雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉。產率：76%，0.05 mmol，20.85 mg。

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): $\delta=3.39$ (br., 2H, P- CH_2), 3.42 (s, 12H, O- CH_3), 6.30 (d, 4H, Ar-H, $^3J=8.4$ Hz), 7.07 (t, 2H, Ar-H, $^3J=8.4$ Hz)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): $\delta=26.47$ (br.)。

實例 12：(環氧乙烷-2-基-甲基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備

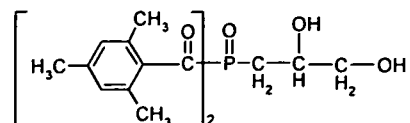


將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(2.05 g，5.89 mmol，1當量)溶解於DME (5.00 ml)中。添加環氧溴丙烷(1.23 ml，1.82 g，13.3 mmol，1當量)且將溶液於室溫下攪拌24小時。形成溴化鈉之白色沉澱。在藉由過濾去除溴化鈉之後，在真空中蒸發溶液。將剩餘黃色油溶解於乙醇(10 ml)中並添加過氧化氫(10%)(0.65 ml，6.36 mmol，1.08當量)。將溶液於40°C下攪拌3小時。在完成反應後，在真空中去除乙醇。獲得黃色油狀產物(產率：2.58 g，6.48 mmol，49%)。

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, C_6D_6): $\delta=6.50$ (s, 4H, Mes C^4), 3.07 (d, $J=1.75$ Hz, 1H, CHCH $_2\text{O}$), 3.05 (d, $J=2.00$ Hz, 1H, CHCH $_2\text{O}$), 2.80-2.70 (m, 1H, CHCH $_2\text{O}$), 2.47 (s, 12H, o-MesCH $_3$), 2.12 (s, 6H, p-MesCH $_3$), 1.58 (s, 2H, PCH $_2$)。

^{31}P -NMR (121.49 MHz, C_6D_6): $\delta=23.0$ (t, $J=12.6$ Hz)。

實例 13：(2,3-二羥基丙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷
氧化物之製備

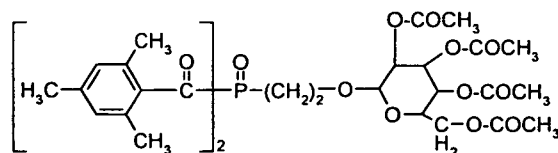


根據實例 1d) 之方法自雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉在 THF 及 1-溴-2,3-丙二醇中獲得該化合物。獲得淺黃色產物(產率：64%，0.46 mmol，191.5 mg)。

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta=1.67$. (d, $J=7.6$ Hz, 2H, PCH_2), 2.11 (s, 6H, $p\text{-MesCH}_3$), 2.51 (s, 12H, $o\text{-MesCH}_3$), 3.43 (四重峰, $J=7.4$ Hz, 1 H CHOH), 3.82 (d, $J=7.4$ Hz, 1 H CH_2OH), 6.41 (s, MesCH)。

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=26.4$ (t, $J=16.8$ Hz)。

實例 14：2-(四-O-乙醯基- α -D-吡喃葡萄糖基氧基)-乙基-雙
(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備



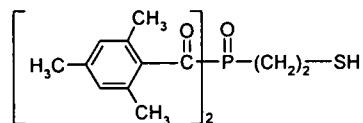
將四-O-乙醯基- α -D-吡喃葡萄糖溴化物(0.26 g，0.65 mmol，1當量)溶解於乙腈(40 ml)中。添加(2-羥基乙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物(實例 10)(0.5 g，1.2 mmol，2當量)、硫酸鈣(100 mg)及碳酸銀(0.27 g，0.97 mmol，1.5當量)。將反應混合物回流 6 小時。在冷卻後，經矽藻土過濾硫酸鈣及銀鹽。於室溫下在真空中蒸發溶劑。在藉由管柱層析(乙酸乙酯/己烷(90:10))純化產物後，

蒸發溶劑且獲得黃色油。

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ =2.04 (s, 3 H), 2.06 (s, 3 H), 2.09 (s, 3 H), 2.19 (s, 6H, p-MesCH₃), 2.22 (s, 12H, o-MesCH₃), 3.19 (t, 2H, P-CH₂, J=7.5 Hz), 4.10 (t, 2H, P-CH₂, J=7.5 Hz), 4.09 (m, 1 H), 4.29 (m, 2 H), 4.78 (br.), 5.02 (t, 1H, J=10.3 Hz), 5.45 (t, 1H, J=10.3 Hz), 6.46 (s, 2H, MesCH)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ =19.73 (br.)。

實例 15：(2-巰基乙基)-雙(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備

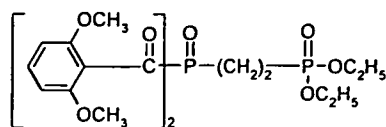


將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(250 mg, 0.72 mmol, 1當量)溶解於二甲氧基乙烷(5 ml)與甲苯(5 ml)之混合物中。添加硫雜環丙烷(43.2 mg, 0.72 mmol, 1當量)且將溶液攪拌2天。由此獲得之溶液含有無色雙醯基磷(^{31}P NMR (C_6D_6 , 121 MHz): δ =41.5 ppm)。將溶液在冰浴中冷卻至0°C並逐滴添加過氧化氫(10%)(0.244 ml, 0.72 mmol, 1當量)。隨後，將溶液在室溫下攪拌過夜。添加5 ml二乙醚且用碳酸氫鈉溶液(2%)及鹽水洗滌溶液。在用硫酸鈉乾燥後，蒸發溶劑並自甲苯/正己烷(5:95)重結晶產物。獲得淺黃色產物(產率：29%，0.22 mmol, 83.6 mg)。

^{31}P -NMR: (121.5 MHz, C_6D_6): δ =24.3 (t, J=10.8 Hz)。

實例 16：2-(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-磷醯基)乙基膦酸

二乙酯之製備

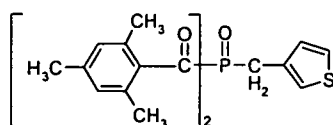


藉由利用如實例 1d) 中所述方法自雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)磷化鈉(實例 8a)及溴乙基磷二乙基酯製備該化合物。獲得黃色油狀產物(產率：97.35 mg，0.19 mmol，74%)。

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CDCl_3): δ =1.19 ppm (m, 6H, OCH_2CH_3), 1.83 (m, 2H, PCH_2), 2.24 (m, 2H, PCH_2), 3.40 (s, 12H, O- CH_3), 3.95 (m, 4H, OCH_2CH_3), 6.31 (d, 4H, Ar-H, 3J =7.9 Hz), 7.07 (t, 2H, Ar-H, 3J =7.9 Hz)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, CDCl_3): δ =29.3 ($\text{P}(\text{OEt})_3$), 21.3 ppm ($(\text{ArCO})_2\text{P}$)。

實例 17：(噻吩-3-基-甲基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備



17a)：3-(氣甲基)噻吩之製備

將 3-羥基噻吩(1.00 g，0.90 ml，8.77 mmol)溶解於 CH_2Cl_2 (10 ml) 中。將溶液冷卻至 0°C 並劇烈攪拌，逐滴添加 SOCl_2 (1.9 ml，83.1 g，26 mmol)。去除冰浴且將反應混合物於室溫下攪拌 1 小時。隨後，在真空下去除溶劑。將剩餘油溶解於二乙醚中。其後，將溶液用碳酸氫鈉水溶液(2%)、鹽水洗滌並經硫酸鈉乾燥。在蒸發二乙醚後，獲得純產物(產率：0.88 g，67%，5.88 mmol)。

$^1\text{H-NMR}$: (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta=4.16$ (s, 2H, ClCH_2), 6.73 (s, 1H, S-CH), 6.82 (br., 1H, CH^4), 7.2 (br., 1H, CH^5)。

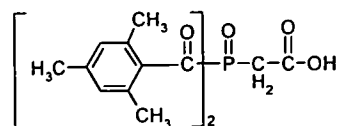
17b): (噻吩-3-基-甲基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備

將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(250 mg, 0.72 mmol, 1當量)及 3-氯甲基噻吩(95.4 mg, 0.72 mmol, 1當量)溶解於甲苯(5 ml)中並於 50°C 下攪拌 12 小時。藉由過濾去除氯化鈉白色沉澱並在減壓下於室溫下蒸發溶劑。將由此獲得之化合物溶解於甲苯(10 ml)及過氧化氫(10%)(0.19 ml, 0.72 mmol, 1當量)中。在 40°C 下攪拌 12 小時後, 完成氧化。添加二乙醚(25 ml)並將溶液用碳酸氫鈉水溶液(2%)洗滌兩次、用鹽水洗滌一次且最後用蒸餾水洗滌。在用硫酸鈉乾燥二乙醚溶液並過濾之後, 在真空中濃縮溶液。獲得黃色油(產率: 247 mg, 0.56 mmol, 83%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta=1.95$ (s, 6H, p-Mes CH_3), 2.28 (s, 12H, p-Mes CH_3), 2.45 (s, 2H, CH_2), 6.61 (MesCH), 6.85 (br., 1H, C^2H), 6.88 (m, 1H, C^4H), 7.06 (m, 1H, C^3H)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=22.8$ (t, $J=11.3$ Hz)。

實例 18: 2-[雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧磷基]-乙酸之製備



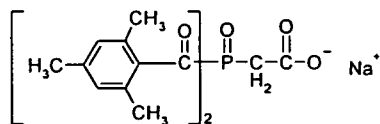
將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(1.00 g, 2.88 mmol, 1當量)溶解於四氫呋喃(5.00 ml)中。將溴乙酸

(0.40 g, 2.88 mmol, 1 當量) 溶解於四氫呋喃(5.00 ml)中。將該等溶液放在一起並於室溫下攪拌 24 小時。形成溴化鈉白色沉澱。在藉由過濾去除溴化鈉之後，在真空中蒸發溶液。將剩餘黃色油溶解於二乙醚中並用脫氣氯化銨水溶液(5%)洗滌。在用硫酸鈉乾燥醚溶液之後，於室溫下在真空中蒸發溶劑並在高真空中乾燥 4 小時。將化合物溶解於脫氣乙醇(5.00 ml)中，且添加過氧化氫(30%)(0.29 ml, 2.60 mmol, 1 當量)。將溶液於 40°C 下攪拌 1 小時。於室溫下在真空中去除乙醇。獲得白色結晶粉末，其可容易地自 40°C 溫水重結晶(產率：定量)。M.P. 118.9°C (分解)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta=1.66$ (s, 1H, PCH_2), 2.40 (s, 6H, p- CH_3), 2.47 (s, 12H, o- CH_3), 6.63 (s, 4H, Mes- C^3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=19.6$ (t, $J=10.9$ Hz)。

實例 19： 2-[雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基]-乙酸鈉之製備

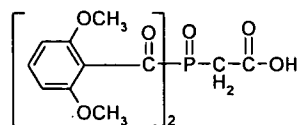


將 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷醯基)乙酸(實例 18b)(0.1 g, 0.25 mmol, 1 當量)懸浮於蒸餾水(2 ml)中並添加碳酸氫鈉(21.0 mg, 0.25 mmol, 1 當量)。獲得澄清淺黃色溶液。在室溫下於真空中去除水後，分離淺黃色結晶粉末(產率：定量)。顯而易見，可實施相同程序以自碳酸鹽或碳酸氫鹽(例如，利用碳酸氫鉀或碳酸鋰)合成 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷醯基)乙酸之其他鹼鹽。

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, D_2O): $\delta=1.66$ (s, 1H, PCH_2), 2.43 (s, 6H, $p\text{-MesCH}_3$), 2.47 (s, 12H, $o\text{-MesCH}_3$), 6.64 (s, 4H, Mes-C^3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, D_2O): $\delta=23.6$ (t, $J=10.8$ Hz)。

實例 20： 2-(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)氧磷基)-乙酸之製備

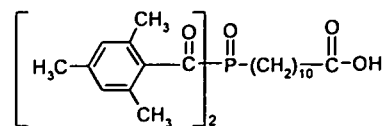


將雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)磷化鈉(實例 8a)(100 mg, 0.26 mmol, 1當量)溶解於二甲氧基乙烷(5 ml)中。將溴乙酸(36 mg, 0.26 mmol, 1當量)溶解於二甲氧基乙烷(2 ml)中並於室溫下添加至此溶液中。在將反應混合物攪拌2小時後，於室溫下在真空中去除溶劑。向由此獲得之2-(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)磷基)乙酸(109 mg, 0.26 mmol, 1當量)存於乙醇(4 ml)中之溶液中緩慢添加過氧化氫(30%)(0.03 ml, 0.26 mmol, 1當量)。將反應混合物攪拌30分鐘。隨後，在真空中去除溶劑並再次將2-(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)磷基)乙酸溶解於乙醇中。在過濾溴化鈉之後，在真空中蒸發溶劑，從而產生結晶2-(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)氧磷基)乙酸(產率：78%，88 mg, 0.20 mmol)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $d^8\text{-thf}$): $\delta=3.34$ (d, 2H, P-CH_2 , $^2J=3.9$ Hz), 3.37 (s, 12H, O-CH_3), 6.29 (d, 4H, Ar-H , $^3J=8.4$ Hz), 7.06 (t, 2H, Ar-H , $^3J=8.4$ Hz)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, $d^8\text{-thf}$): $\delta=22.2$ (s)。

實例 21：11-[雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基]-十一酸之
製備

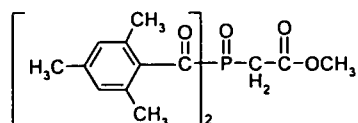


藉由利用如實例 1d)中所述方法自雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)在 THF 及 11-溴-十一酸中製備該化合物。獲得淺黃色固體產物(產率：312.3 mg，0.594 mmol，82%)。

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ =(300.1 MHz, C_6D_6): δ =1.26-1.31 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.48-1.50 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.38 (t, 2H, $J=5.7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 2.42 (s, 6H, p- CH_3), 2.53 (s, 12H, o- CH_3), 6.74 (s, 4H, Mes- C^3)。

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ =18.12 (t, $J_{\text{CP}}=9.8$ Hz)。

實例 22：2-[雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基]-乙酸甲酯
之製備

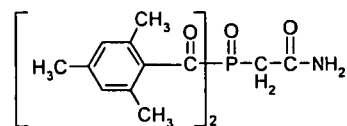


藉由利用如實例 1d)中所述方法自雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)在甲苯及溴乙酸甲基酯中製備該化合物。獲得黃色油(產率：227 mg，0.55 mmol，77%)。

^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ =6.43 (s, 4H, MesCH), 3.88 (t, 3H, $J=7.2$ Hz, OCH_3), 3.23 (s, 2H, PCH_2), 2.23 (s, 12H, o-MesCH₃), 1.97 (s, 6H, p-MesCH₃)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): δ =26.2 (t, $J=9.8$ Hz)。

實例 23：2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷醯基)乙醯胺之
製備

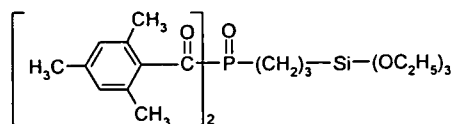


藉由利用如實例 1d)中所述方法自雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)在甲苯及溴乙酸醯胺中製備該化合物。獲得淺黃色產物(產率：87%，0.63 mmol，251.4 mg)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta=1.64$ (s, 6H, p-Mes CH_3), 2.34 (s, 12H, o-Mes CH_3), 2.43 (s, 2H, CH_2), 5.21 (br., 2H, NH_2), 6.83 (MesCH)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=20.6$ (t, $J=4.7$ Hz)。

實例 24：(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-磷氧化物之製備



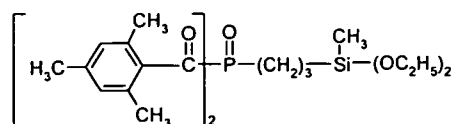
將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(4.28 g，12.3 mmol，1當量)溶解於四氫呋喃(10 ml)中。添加根據 G. Dubois 等人之 J. Mat. Chem. 2002, 12, 2255 製備之 3-碘丙基-三乙氧基矽烷(1.85 g，8.78 mmol，1當量)並將溶液於 50°C 下攪拌 3 小時。在真空中蒸發四氫呋喃並將剩餘油溶解於甲苯中。形成碘化鈉白色沉澱。在藉由經矽藻土過濾去除碘化鈉之後，在真空中蒸發溶液。由此獲得之磷(^{31}P NMR (C_6D_6 ，80.0 MHz): $\delta=51.39$)係淺黃色油。將其溶解於 10 ml 甲苯中。將 50 mg 碳酸氫鉀溶解於 3.80 ml(12.3

mmol, 1當量)過氧化氫(10%)中。將此溶液添加至膦之甲苯溶液中。在40°C下攪拌4小時後完成氧化。添加二乙醚(50 ml)且將溶液用碳酸氫鈉溶液(2%)洗滌兩次、用鹽水洗滌一次且最後用蒸餾水洗滌。在用硫酸鎂乾燥並過濾之後,在真空中濃縮溶液。獲得黃色油(產率: 6.19 g, 11.3 mmol, 92%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): δ =6.66 (s, 4H, MesC^4), 3.83 (q, J =7.00, 6H, OCH_2CH_3), 2.49 (s, 12H, o-Mes CH_3), 2.07 (s, 6H, p-Mes CH_3), 1.45-1.37 (br., 2H, PCH_2CH_2), 1.24 (t, J =7.00 Hz, 9H, OCH_2CH_3), 1.15-0.93 (br., 2H, PCH_2), 0.81 (t, J =7.80 Hz, 2H, SiCH_2)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.49 MHz, C_6D_6): δ =27.7 (t, J =9.60 Hz)。

實例 25: (3-[二乙氧基(甲基)甲矽烷基]丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物之製備



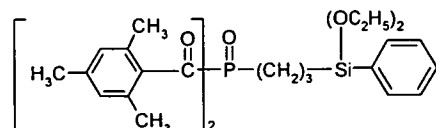
將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(3.05 g, 8.76 mmol, 1當量)溶解於四氫呋喃(10 mL)中。添加3-氯丙基-二乙氧基甲基矽烷(1.85 g, 8.78 mmol, 1當量)及碘化鈉(0.48 g, 3.20 mmol, 0.37當量)並將溶液於50°C下攪拌18小時。在真空中蒸發四氫呋喃並將剩餘油溶解於甲苯中。形成碘化鈉白色沉澱。在藉由經矽藻土過濾去除碘化鈉之後,在真空中蒸發溶液。由此獲得之膦(^{31}P NMR (121.49 MHz, C_6D_6): δ =44.3)係淺黃色油,將其溶解於甲苯

(10 ml)中。將碳酸氫鉀(50 mg)溶解於過氧化氫(10%)(1.08 ml, 3.53 mmol, 1當量)中將此溶液添加至膾之甲苯溶液中。在40℃下攪拌4小時後，完成氧化。添加50 mL二乙醚且將溶液用碳酸氫鈉溶液(2%)洗滌兩次並用鹽水及蒸餾水各洗滌一次。在用硫酸鎂乾燥並過濾之後，在真空中濃縮溶液。(產率：3.98 g, 7.71 mmol, 88%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): $\delta=6.69$ (s, 4H, MesCH), 3.75 (q, $J=6.93$, 4H, OCH_2), 2.44 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.10 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.24 (t, $J=6.93$, 6H, OCH_2CH_3), 1.08-0.96 (m, 4H, $\text{PCH}_2+\text{PCH}_2\text{CH}_2$), 0.76-0.72 (br., 2H, SiCH₂), 0.39 (s, 3H, SiCH₃)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.49 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (br.)。

實例 26：(3-[二乙氧基(苯基)甲矽烷基]丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膾氧化物之製備



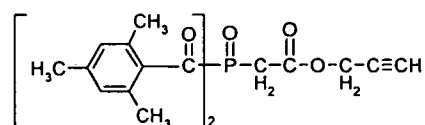
將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(250 mg, 0.72 mmol, 1當量)溶解於四氫呋喃(5 ml)與二甲氧基乙烷(3 ml)之混合物中。添加3-氯丙基二乙氧基苯基矽烷(200 mg, 0.72 mmol, 1當量)並將溶液於50℃下攪拌20天。藉由過濾去除氯化鈉白色沉澱且在減壓下於室溫下蒸發溶劑。由此獲得之膾(^{31}P NMR (121.49 MHz, C_6D_6): $\delta=45.2$)係淺黃色油。將其溶解於甲苯(10 ml)中。將碳酸氫鉀(50 mg)溶解於過氧化氫(10%)(0.20 ml, 0.72 mmol, 1當量)

中。將此溶液添加至磷之甲苯溶液中。在40℃下攪拌17小時後，完成氧化。添加二乙醚(50 ml)並將溶液用碳酸氫鈉溶液(2%)洗滌兩次、用鹽水洗滌一次且最後用蒸餾水洗滌。在用硫酸鈉乾燥二乙醚溶液並過濾之後，在真空中濃縮溶液。獲得黃色油(產率：369 mg，0.64 mmol，89%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): δ =7.82-7.81 (m, 2H, o-PhCH), 7.33-7.27 (m, 2H, p-PhCH), 6.65 (s, 4H, MesCH), 3.82-3.75 (br., 4H, OCH_2CH_3), 2.45 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.07 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.91-1.83 (m, 2H, PCH_2CH_2), 1.25-1.20 (m, 6H, OCH_2CH_3), 1.00-0.88 (m, 2H, SiCH_2), 0.59-0.50 (m, 2H, PCH_2)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.49 MHz, C_6D_6): δ =27.8 (t, J =9.48 Hz)。

實例 27：2-[雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基]乙酸丙炔-3-基酯之製備



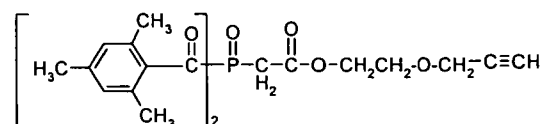
在12小時期間在10 mol%二月桂酸二丁基錫存在下將2.9 g (7 mmol) 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基)乙酸甲酯(實例22)溶解於10倍過量2-丙炔-1-醇中並加熱至90℃。在真空下蒸餾出過量2-丙炔-1-醇且藉由製備型管柱層析(矽膠，洗脫劑甲苯/乙酸乙酯9:1)純化殘餘油。獲得1.7 g (55%)淡黃色油狀2-[雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷醯基]乙酸丙炔-3-基酯。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ =6.86 (s, 4H, MesCH), 4.67

(d, 2H, OCH₂CCH), 3.48 (d, 2H, PCH₂), 2.45 (s, 1H, OCH₂CCH), 2.28 (s, 6H, p-MesCH₃), 2.27 (s, 12H, o-MesCH₃)。

³¹P-NMR (121.49 MHz, CDCl₃): δ=17.6。

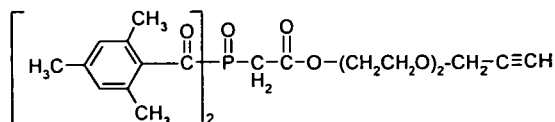
實例 28： 2-[雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基]乙酸 2-(丙炔-3-氧基)乙基酯之製備



如實例 27 中之一者製備實例 28 之化合物，只是使用 2-(2-丙炔-1-基氧基)-乙醇替代 2-丙炔-1-醇。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=6.84 (s, 4H, MesCH), 4.48 (d, 2H, COOCH₂CH₂O-), 4.26 (t, 2H, -CH₂OCH₂-), 4.18 (t, 2H, -CH₂OCH₂-), 3.45 (d, 2H, PCH₂), 2.43 (s, 1H, OCH₂CCH), 2.27 (s, 6H, p-MesCH₃), 2.25 (s, 12H, o-MesCH₃)。

實例 29： 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基)乙酸 2-[2-(丙炔-3-氧基)-2-乙氧基]乙基酯之製備

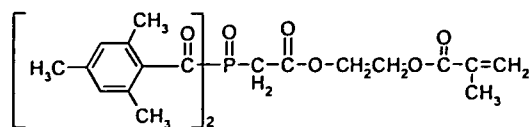


如實例 27 中之一者製備實例 29 之化合物，只是使用 2-[2-(丙炔-1-基氧基)乙氧基]乙醇替代 2-丙炔-1-醇。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=6.84 (s, 4H, MesCH), 4.48 (d, 2H, COOCH₂CH₂O-), 4.25-4.10 (m, 8H, -CH₂OCH₂CH₂OCH₂-), 3.46 (d, 2H, PCH₂), 2.44 (s, 1H, OCH₂CCH), 2.28 (s, 6H, p-MesCH₃), 2.26 (s, 12H, o-MesCH₃)。

實例 30： 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基)乙酸 2-(甲

基丙烯醯氧基氧基)-乙基酯之製備

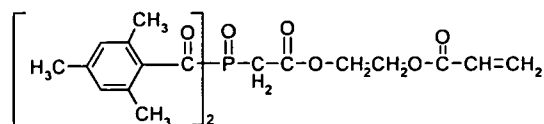


如實例 27 中之一者製備實例 30 之化合物，只是使用甲基丙烯酸 2-羥基乙酯替代 2-丙炔-1-醇。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=6.85$ (s, 4H, MesCH), 6.10 (d, 1H, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHH}_{\text{順式}}$), 5.55 (d, 1H, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_{\text{反式H}}$), 4.50-4.35 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.48 (d, 2H, PCH_2), 2.30 (s, 6H, p-Mes CH_3), 2.28 (s, 12H, o-Mes CH_3), 1.95 (dxd, 3H, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=24.2$ 。

實例 31：2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧磷基)乙酸 2-(丙烯醯氧基氧基)-乙基酯之製備



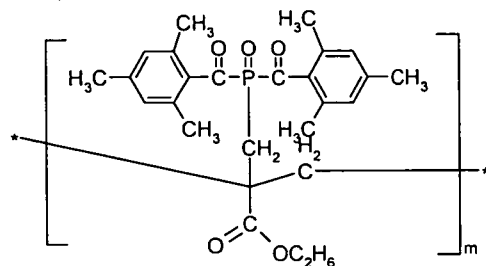
如實例 27 中之一者製備實例 31 之化合物，只是使用丙烯酸 2-羥基乙酯替代 2-丙炔-1-醇。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=6.85$ (s, 4H, MesCH), 6.45 (dxd, 1H, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}_{\text{順式}}$), 6.35 (dxd, 1H, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.05 (dxd, 1H, $\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_{\text{反式H}}$), 4.45-4.30 (m, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.47 (d, 2H, PCH_2), 2.28 (s, 6H, p-Mes CH_3), 2.26 (s, 12H, o-Mes CH_3)，

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=23.2$ 。

聚合物鍵合之雙醯基磷氧化物的合成

實例 32：聚(2-((雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷醯基)甲基)丙烯酸乙酯)之製備

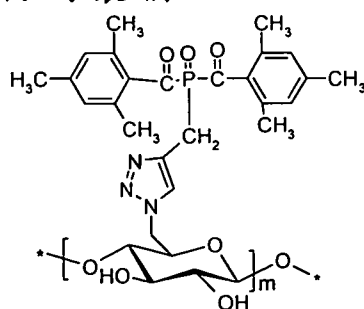


將 2-([雙{2,4,6-三甲基苯甲醯基}氧磷基]甲基)丙烯酸乙酯(實例 2)(250 mg)溶解於甲苯(5 ml)中。添加 AIBN (3 mol%)且將溶液於 60°C 下攪拌 2 天。在去除溶劑後，獲得淺黃色固體(產率：定量)。

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ =6.69 (s, 4H, Mes), 4.08 (m, 2H, OCH_2CH_3), 3.64 (m, 2H, PCH_2), 2.41 (m, 12H, Mes-*o*- CH_3), 2.15 (m, 6H, Mes-*p*- CH_3), 1.15 (m, 3H, OCH_2CH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): δ =26.9 (br.)。

實例 33：包含雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷氧化物部分之纖維素聚合物的製備



33a)：甲苯磺醯酸纖維素之製備

遵循由 T. Heinze 等人 J. Appl. Polym. Sci. 1996, 60, 1891 所述之合成方法，在攪拌下將三乙胺(59.4 ml, 427.2 mmol)與二甲基乙醯胺(DMA)(40.6 mL)之混合物添加至

20.2 g風乾纖維素存於DMA/LiCl (4.3% w/w)中之溶液中。在冷卻至約8°C後，在30 min內逐滴添加對甲苯磺醯氯(40.7 g, 213.6 mmol)存於DMA (60 mL)中之溶液。將均質反應混合物於8°C下攪拌24 h，且隨後緩慢倒入冰水(5 l)中。過濾沉澱，小心地用蒸餾水(15 l)與乙醇(2 l)之混合物洗滌且最後懸浮於丙酮(1 l)中以溶解雜質。隨後，添加水(3 l)以藉由過濾自丙酮分離纖維素。在過濾並用乙醇洗滌後，於50°C下在真空下乾燥試樣(產率：75%)，取代度(DS)=1.36(基於硫分析)。

33b)：6-疊氮基-6-去氧纖維素之製備

向甲苯磺醯基纖維素(如實例33a中所述製備)(7.0 g, 0.023 mol; DS(取代度)=0.92)存於二甲基甲醯胺(120 ml)中之溶液中添加疊氮化鈉(7.49 g, 0.115 mol)且將反應混合物於100°C下攪拌24 h。藉由在水(600 ml)中沉澱混合物及過濾聚合物實施分離。在用水(250 ml)洗滌5次、用乙醇(250 ml)洗滌5次並於60°C下在真空中乾燥後，獲得產物6-疊氮基-纖維素。取代度(DS)：0.88(自藉由元素分析測定之N-含量計算)。

1EA：計算值：C 38.92，H 4.90，N 20.88%；實驗值：C 37.94，H 5.10，N 19.41%。

¹H-NMR (dmso-d₆): δ=5.54-4.39 (AGU)。

33c)：包含雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物部分之纖維素聚合物的製備

將6-疊氮基-6-去氧纖維素(DS 0.60)(0.3 g, 1.64 mmol，

1當量)及(丙-2-炔-基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-膦(實例4)(0.62 g, 1.64 mmol, 1當量)溶解於二甲亞碲(30 ml)中。添加硫酸銅(II)五水合物(0.012 g, 0.049 mmol, 3 mol%)存於水(5 ml)中之溶液及抗壞血酸鈉(0.019 g, 0.098 mmol)溶解於水(5 ml)中之溶液。在70°C下將混合物攪拌24 h後,藉由添加甲醇(75 ml)沉澱產物。藉由過濾收集聚合物。將產物用甲醇(200 ml)洗滌3次並在真空中乾燥,從而產生BAPO-纖維素。取代度(DS): 0.52(自藉由元素分析測定之N、C及H含量計算)。

^{31}P -NMR (DMSO- d^6): 21.9 (br.)。

^1H -NMR (DMSO- d^6): 7.25 (s, =CH-N, 三唑) 6.87 (br., MesCH), 3.3-4.5 (br., ROH), 2.44 (br., o-MesCH₃), 2.21 (br., p-MesCH₃), 2.07 (P-CH₂)。

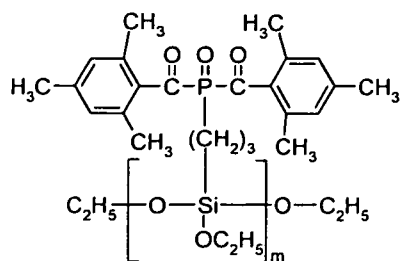
EA: 測定值: [C]: 48.27%, [H]: 5.87%, [N]: 9.98%。

實例 34-50: 用雙醯基膦氧化物(BAPO)部分官能化之聚矽氧

實例 34-50之化合物係根據以下通用程序使用經矽氧烷修飾之BAPO及可能烷氧基矽烷共單體製備,如實例中所指示:

於40°C下將相應BAPO官能化二-或三-烷氧基矽烷及共單體於甲苯中之稀釋溶液與過量鹽酸(1%)一起攪拌2小時。分離有機層並用碳酸氫鈉溶液(2%)洗滌一次,且用鹽水洗滌兩次。在用硫酸鈉乾燥後,於室溫下在真空中去除甲苯。獲得幾乎定量產率之淺黃色產物。

實例 34：聚(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物



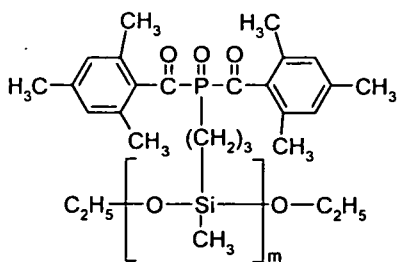
起始材料：實例 24 之 3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物。

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): $\delta=6.74$ (s, 4H, MesCH), 3.80 (q, $J=7.05$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 2.43 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.16 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.52-1.37 (br., 2H, PCH_2CH_2), 1.15 (t, $J=7.05$, 6H, OCH_2CH_3), 1.11-1.00 (br., 4H, $\text{PCH}_2+\text{SiCH}_2$)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.49 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (br.)。

GPC: $M_n=256'278$ g/mol, $M_w=468'595$ g/mol, $Q=1.828$ 。

實例 35：聚(3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物



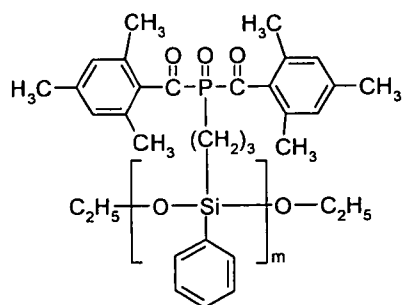
起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基甲基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物。

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): $\delta=6.70$ (s, 4H, Mes), 2.43 (s, 12H, Mes-o-CH₃), 2.22 (s, 6H, Mes-p-CH₃), 1.90-1.78 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 0.40 (s, 3H, SiCH_3)，在光譜中不可見： OCH_2CH_3 , SiCH_2 , PCH_2 。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.49 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (m)。

GPC: $M_n=245'079$ g/mol, $M_w=407'489$ g/mol, $Q=1.663$ 。

實例 36：聚(3-(二乙氧基苯基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物



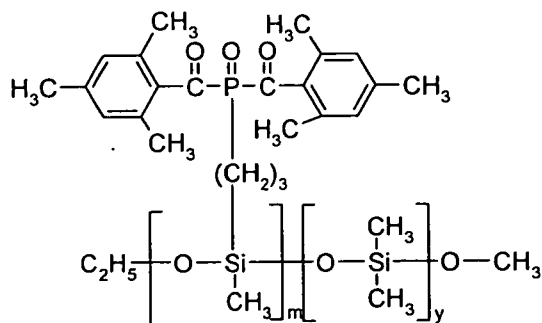
起始材料：實例 26 之 3-(二乙氧基苯基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物。

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6): δ =7.82-7.80 (m, 2H, Ph-o-H), 7.33-7.27 (m, 3H, Ph-m-H, Ph-p-H), 6.65 (s, 4H, Mes), 3.82-3.63 (m, 4H, OCH_2CH_3), 2.45 (s, 12H, Mes-o- CH_3), 2.07 (s, 6H, Mes-p- CH_3), 1.95-1.83 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.25-1.21 (m, 6H, OCH_2CH_3), 1.09-0.92 (m, 4H, PCH_2 , SiCH_2)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.49 MHz, C_6D_6): δ =27.8 (t, J =8.08 Hz)。

GPC: M_n =155'675 g/mol, M_w =294'401 g/mol, Q =1.891。

實例 37：(3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二甲氧基二甲基矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:20$

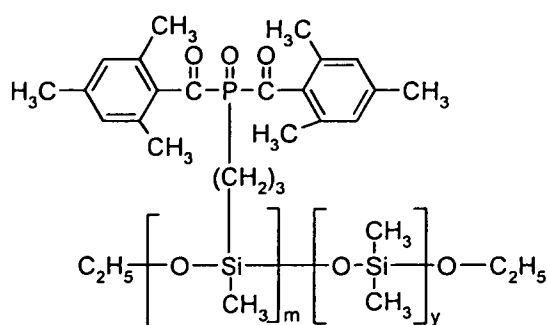
共聚物中 n -基團與 m -基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基甲基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二甲氧基二甲基矽烷，比率為 1:20。

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ =7.95-7.88 (m, 2 H, o-PhCH), 7.32-7.28 (m, 4H, m-PhCH+p-PhCH), 6.68 (s, 4H, MesCH), 4.05-3.96 (br., 4H, OCH_2CH_3), 3.57 (s, 6H, 2 x SiOCH_3), 2.44 (s, 12H, o-Mes CH_3), 2.09 (s, 6H, p-Mes CH_3), 1.29-1.23 (br., 6H, OCH_2CH_3), 1.06-0.90 (br., 2H, SiCH_2), 0.87-0.66 (br., 2H, PCH_2), 0.41 (s, 6H, 2x SiCH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, C_6D_6): δ =28.3-27.6 (br.)。

實例 38：(3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=5:95$

共聚物中 n -基團與 m -基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

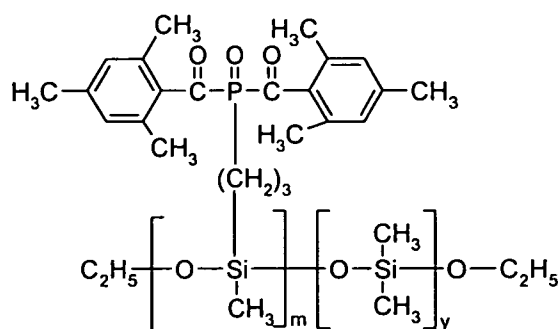
起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基甲基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷，比率為 5:95。

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta=6.68$ (s, 4H, MesCH), 3.83 (q, $J=7.00$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 2.45 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.09 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.91-1.73 (m, 2H, PCH_2CH_2), 1.29 (t, $J=7.00$, 6H, OCH_2CH_3), 1.18-1.12 (br., 4H, $\text{SiCH}_2+\text{PCH}_2$), 0.30 (s, 6H, SiCH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, C_6D_6): $\delta=28.6$ -27.2 (br.)。

GPC: $M_n=1544$ g/mol, $M_w=2139$ g/mol, $Q=1.38$ 。

實例 39：(3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:20$

共聚物中 n -基團與 m -基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

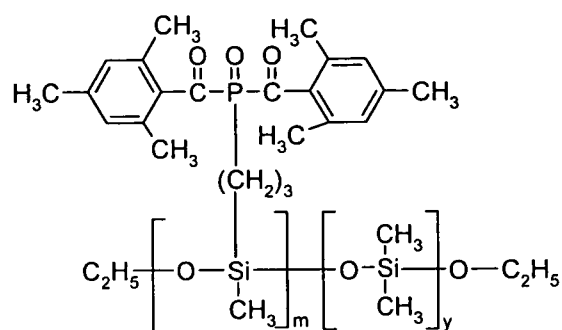
起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基甲基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷，比率為 1:20。

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, C_6D_6): $\delta=6.69$ (s, 4H, MesCH), 3.05 (br., 9H, OCH_2CH_3), 2.43 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.09 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.95-1.83 (m, 2H, PCH_2CH_2), 1.47-1.33 (br., 6H, OCH_2CH_3), 1.07-0.93 (br., 2H, SiCH_2), 0.40 (s, 6H, SiCH_3)(在光譜中不可見： PCH_2)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, C_6D_6): $\delta=27.8$ (br.)。

GPC: $M_n=298'369$ g/mol, $M_w=886'298$ g/mol, $Q=2.970$ 。

實例 40： (3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷共聚物之製備



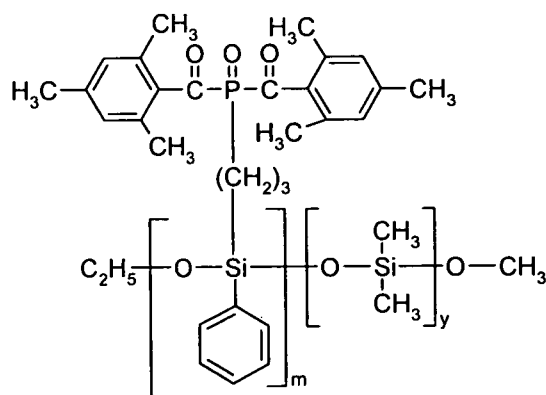
比率 $m:y=1:9$

共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基甲基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷，比率為 1:9。

GPC: $M_n=1544$ g/mol, $M_w=2139$ g/mol, $M_w/M_n=1.38$ 。

實例 41： (3-(二乙氧基苯基甲矽烷基)丙基)雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二甲氧基二甲基矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:20$

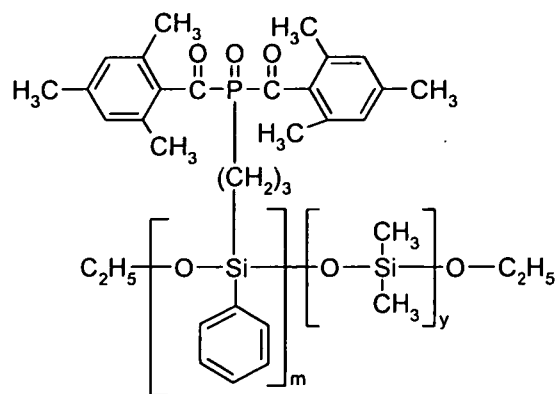
共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

起始材料：實例 26 之 3-(二乙氧基苯基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二甲氧基二甲基矽烷，比率為 1:20。

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, C_6D_6): $\delta=7.93-7.81$ (m, 6H, o-PhCH), 7.32-7.28 (br., 4H, m-PhCH+p-PhCH), 6.65 (s, 4H, MesCH), 3.83-3.75 (br., 4H, OCH_2CH_3), 3.57 (s, 6H, OCH_3), 2.44 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.08 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.95-1.84 (br., 2H, PCH_2CH_2), 1.27-1.21 (br., 6H, OCH_2CH_3), 1.12-0.89 (br., 4H, $\text{SiCH}_2+\text{PCH}_2$), 0.41 (s, 6H, SiCH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.25 MHz, C_6D_6): $\delta=27.8$ (t, $J=9.06$ Hz)。

實例 42：(3-(二乙氧基苯基甲矽烷基)丙基)雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:20$

共聚物中 n -基團與 m -基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

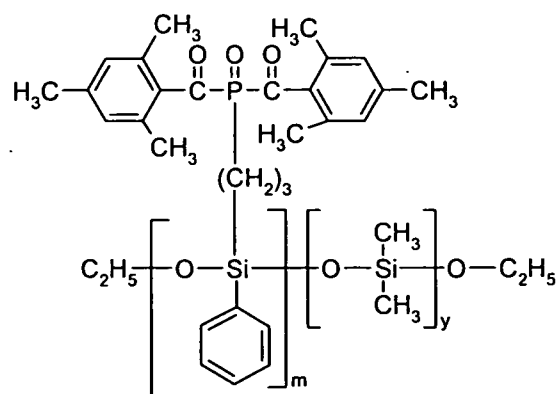
起始材料：實例 26 之 3-(二乙氧基苯基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷，比率為 1:20。

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, C_6D_6): $\delta=7.83-7.81$ (m, 2H, o-PhCH), 7.34-7.27 (m, 3H, m-PhCH+p-PhCH), 6.65 (s, 4H, MesCH), 3.86-3.75 (br., 4H, OCH_2CH_3), 2.41 (s, 12H, o-MesCH₃), 2.08 (s, 6H, p-MesCH₃), 1.95-1.83 (m, 2H, SiCH_2CH_2), 1.33-1.21 (br., 6H, OCH_2CH_3), 1.08-0.94 (m, 2H, SiCH_2), 0.41 (s, 6H, SiCH_3)(在光譜中不可見： PCH_2)

^{31}P NMR (101.25 MHz, C_6D_6): $\delta=28.6$ (Br.)。

GPC: $M_n=165'588$ g/mol, $M_w=315'434$ g/mol, $Q=1.905$ 。

實例 43：(3-(二乙氧基苯基甲矽烷基)丙基)雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷共聚物之製備



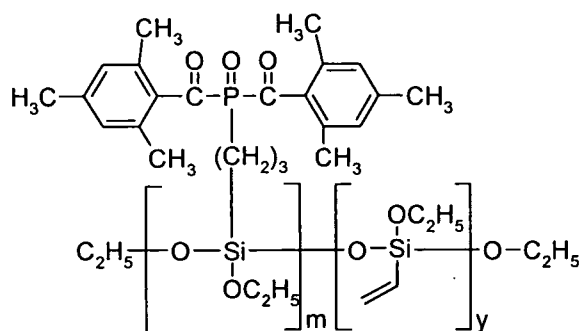
比率 $m:y=1:9$

共聚物中 n -基團與 m -基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

起始材料：實例 26 之 3-(二乙氧基苯基)甲矽烷基丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷，比率為 1:9。

GPC: $M_n=165588$ g/mol, $M_w=315434$ g/mol, $M_w/M_n=1.91$ 。

實例 44：(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/三乙氧基(乙烯基)矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:1$

共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

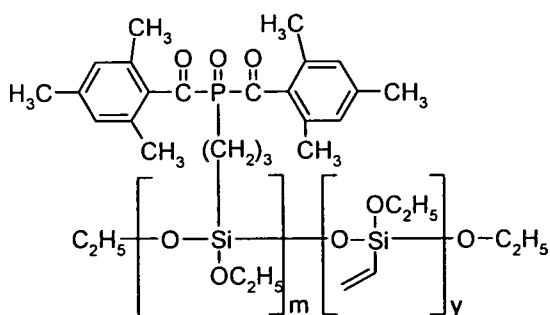
起始材料：實例 24 之 3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/三乙氧基乙烯基矽烷，比率為 1:1。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta=6.74$ (s, 4H, Mes), 6.08 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (m, 2H, OCH_2CH_3), 2.43 (s, 12H, Mes-o- CH_3), 2.15 (s, 6H, Mes-p- CH_3), 1.47 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.15 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=28.1$ (br.)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=28.6$ (br.)。

實例 45：(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/三乙氧基(乙烯基)矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:3$

共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

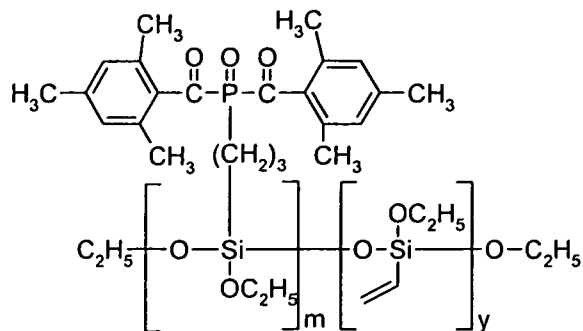
起始材料：實例 24 之 3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/三乙氧基乙烯基矽烷，比率為 1:3。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta=6.75$ (s, 4H, Mes), 6.22 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.74 (q, $J=7.0$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 2.47 (s, 12H, Mes-o- CH_3), 2.15 (s, 6H, Mes-p- CH_3), 1.47 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.18 (m, 3H, OCH_2CH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (m)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=27.9$ (m)。

實例 46： (3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/三乙氧基(乙烯基)矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:20$

共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

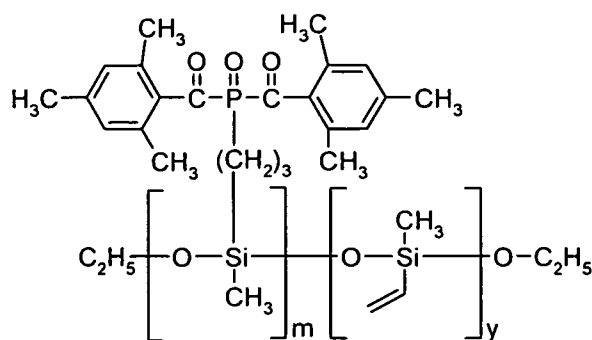
起始材料：實例 24 之 3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/三乙氧基乙烯基矽烷，比率為 1:20。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta=6.71$ (s, 4H, Mes), 6.08 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.63 (m, 2H, OCH_2CH_3), 2.44 (s, 12H, Mes-o- CH_3), 2.16 (s, 6H, Mes-p- CH_3), 1.58 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.18 (m, 3H, OCH_2CH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=27.8$ (br.)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta=28.0$ (br.)。

實例 47： (3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基(甲基)(乙烯基)矽烷共聚物之製備



ratio $m:y = 1:1$

the distribution of the n-groups and m-groups in the copolymer is statistical, thus representing a "random copolymer"

比率 $m:y=1:1$

共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

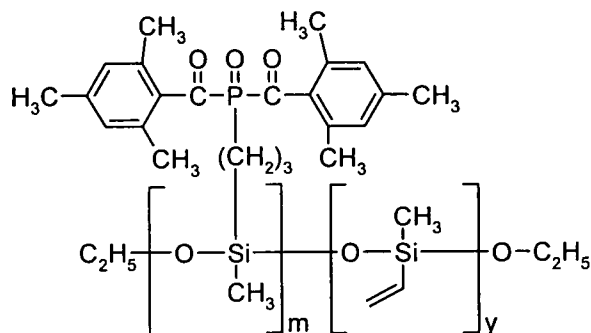
起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基[甲基]甲矽烷基)-丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基甲基乙烯基矽烷，比率為 1:1。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta=6.70$ (s, 4H, Mes), 6.08 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.40 (m, 2H, OCH_2CH_3), 2.45 (s, 12H, Mes-o- CH_3), 2.10

(s, 6H, Mes-p- CH_3), 1.60 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 0.43 (s, 6H, SiCH_3)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (br.)。

實例 48： (3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基(甲基)(乙烯基)矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:3$

共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

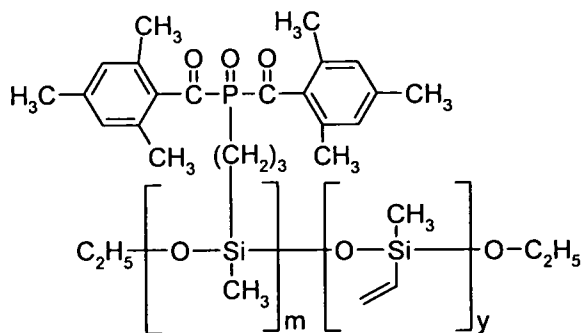
起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基[甲基]甲矽烷基)-丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基甲基乙烯基矽烷，比率為 1:3。

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta=6.75$ (s, 4H, Mes), 6.06 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.43 (m, 2H, OCH_2CH_3), 2.49 (s, 12H, Mes-o- CH_3), 2.14 (s, 6H, Mes-p- CH_3), 1.58 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 0.40 (s, 6H, SiCH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (br.)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (br.)。

實例 49： ((3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基(甲基)-(乙烯基)矽烷共聚物之製備



比率 $m:y=1:20$

共聚物中 n-基團與 m-基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

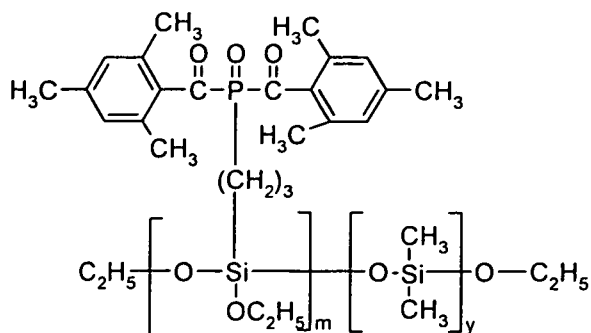
起始材料：實例 25 之 3-(二乙氧基[甲基]甲矽烷基)-丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基甲基乙烯基矽烷，比率為 1:20。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta=6.74$ (s, 4H, Mes), 6.07 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.41 (m, 2H, OCH_2CH_3), 2.48 (s, 12H, Mes-o- CH_3), 2.16 (s, 6H, Mes-p- CH_3), 1.58 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 0.48 (s, 6H, SiCH_3)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=27.6$ (br.)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=27.7$ (br.)。

實例 50：(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷共聚物之製備



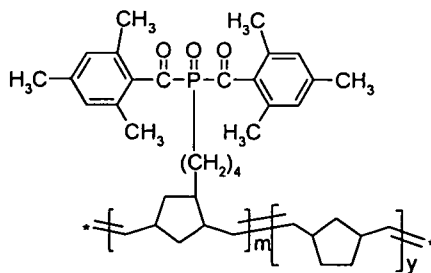
起始材料：實例 24 之 3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)-(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷，比率為 1:9。

GPC: $M_n=243679$ g/mol, $M_w=448975$ g/mol, $M_w/M_n=1.84$ 。

比率 $m:y=1:9$

共聚物中 n -基團與 m -基團之分佈具有統計性，由此代表「無規共聚物」

實例 51：(5-降冰片烯-2-丁基)-4-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/降冰片烯共聚物之製備

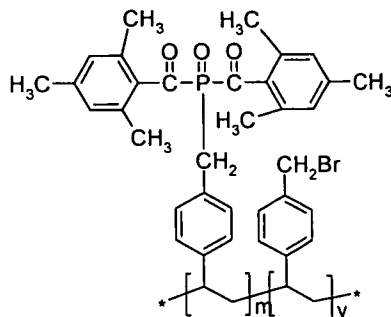


將(5-降冰片烯-2-丁基)-4-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物(0.5 g, 1.01 mmol, 1當量)及降冰片烯(1.89 g, 20.2 mmol, 20當量)溶解於二氯甲烷(50 ml)中。添加第一代 Grubbs 觸媒(3 mol%, 509 mg)且將溶液回流 2 小時。隨後，添加乙烯基乙基醚(1 ml)以中止反應。經矽藻土過濾反應混合物。將濾液添加至甲醇(100 ml)中。聚合物立即沉澱。

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta=24.7$ (br.)。

GPC: $M_n=235677$, $M_w=452.363$ g/mol。

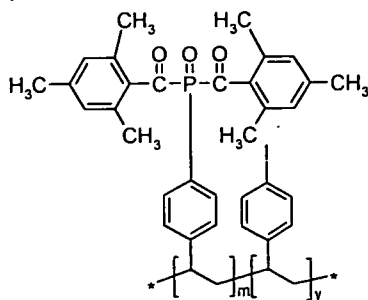
實例 52：包含甲基-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷氧化物部分之聚苯乙烯的製備



在 20 mL Schlenk 燒瓶中，將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(100 mg, 0.26 mmol, 1 當量)溶解於甲苯(5.00 ml)與四氫呋喃(5 ml)之混合物中。添加聚(溴甲基苯乙烯)(51.9 mg, 0.26 mmol, 1 當量)且將溶液於 60°C 下攪拌 72 小時。過濾白色沉澱且在真空中濃縮濾液。將剩餘油溶解於甲苯中並添加過氧化氫(10%)(0.01 ml, 0.26 mmol, 1 當量)。4 小時後完成磷之氧化。在添加甲苯(15 ml)後，將溶液用碳酸氫鈉水溶液(2%)洗滌兩次、用鹽水洗滌兩次且最後經硫酸鈉乾燥。去除溶劑且將產物在高真空中乾燥 2 小時。(產率：87.02 mg, 0.19 mmol, 74%)。

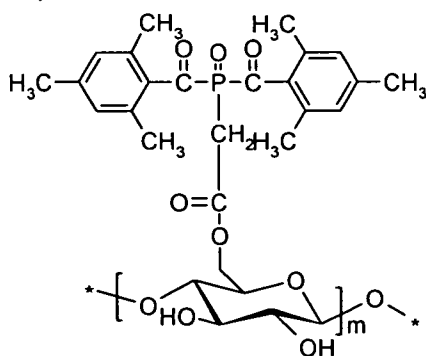
^{31}P -NMR (121.3 MHz, C_6D_6): $\delta=26.3$ (br.)。

實例 53：包含雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷氧化物部分之聚苯乙烯的製備



在 20 mL Schlenk 燒瓶中，將雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷化鈉(實例 1c)(100 mg, 0.26 mmol, 1 當量)溶解於甲苯(10.0 ml)中。添加聚(對-碘苯乙烯)(51.9 mg, 0.26 mmol, 1 當量)及 $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (4.86 mg, 0.014 mmol, 5 mol%)。將溶液於 85°C 下攪拌 72 小時。隨後，經矽藻土過濾白色沉澱且在真空中濃縮濾液。重要的是在磷氧化之前去除所有碘化鈉。將剩餘油溶解於甲苯中，且用微升注射器添加過氧化氫(0.01 mL, 0.26 mmol, 1 當量)。4 小時後完成磷之氧化。在添加甲苯(15 ml)後，將溶液用碳酸氫鈉水溶液(2%)洗滌兩次、用鹽水洗滌兩次且最後經硫酸鈉乾燥。去除溶劑且將產物在高真空中乾燥 2 小時(產率: 123.3 mg, 0.236 mmol, 91%)。 ^{31}P -NMR (121.3 MHz, C_6D_6): $\delta=9.3$ (br.)。

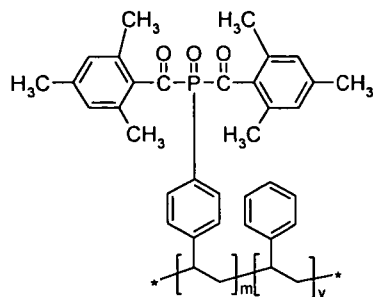
實例 54： 經 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷醯基)-乙酸取代之棉花的製備



在 30 ml 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷醯基)-乙酸(實例 18)(200 mg)及二環己基碳二亞胺(200 mg)存於二氯甲烷中之溶液中將一片棉花(10x10 cm)升溫至 40°C 並保持 1 小時。隨後，將棉花於純二氯甲烷中浸泡兩次，每次浸泡 2 小時，以去除未化學鍵合之有機材料，並使其風乾。由此獲

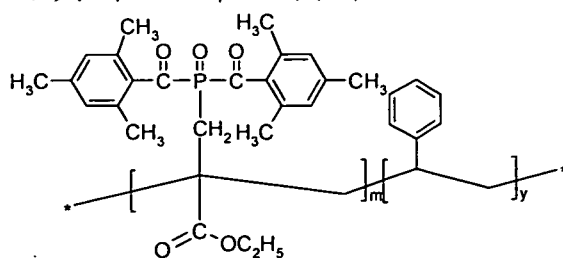
得 2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)磷醯基)-官能化棉花。

實例 55：(4-乙烯基苄基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷與
苯乙烯之共聚合



將 0.78 g (1.71 mmol, 1 當量) 新鮮製備之 (4-乙烯基苄基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷 (實例 1) 及 1.8 mL (1.6 g, 15.4 mmol, 9 當量) 苯乙烯溶解於 0.6 mL 甲苯中。添加 47.6 mg (2% w/w) AIBN 且將溶液於 60°C 下攪拌 50 小時。隨後向黃色凝膠中添加 5 mL 甲苯，該黃色凝膠形成以溶解聚合物。隨後藉由添加石油醚沉澱聚合物。在過濾出聚合物並用石油醚洗滌之前，重複此程序兩次。在真空下乾燥聚合物，從而提供 2.121 g (4-乙烯基苄基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷/苯乙烯共聚合物。轉化率：87.4%。

實例 56：2-([雙{2,4,6-三甲基苯甲醯基}-磷醯基]-甲基)丙烯酸乙酯與苯乙烯之共聚合



將 1.31 g (2.88 mmol, 1 當量) 2-([雙{2,4,6-三甲基苯甲醯基}-磷醯基]-甲基)丙烯酸乙酯 (實例 2) 及 2.98 mL (2.7 g, 25.9 mmol, 9 當量) 苯乙烯溶解於 1 mL 甲苯中。向此溶液中

添加 80 mg (2 wt%) AIBN 並將溶液於 60°C 下攪拌 60 小時。向黃色凝膠中添加 5 ml 甲苯，該黃色凝膠形成以溶解聚合物。隨後，藉由添加石油醚沉澱聚合物。重複此程序兩次，且過濾出聚合物並用石油醚洗滌。藉由真空乾燥聚合物，從而得到 2.3 g 2-([雙{2,4,6-三甲基苯甲醯基}-磷醯基]-甲基)丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物。轉化率：55.6%。

應用實例

實例 A1：經乙烯基取代之 BAPO-官能化聚矽氧之光誘發的凝膠化

將實例 41-46 之乙烯基-及 BAPO-官能化共聚物溶解於苯中並將相應溶液用中壓汞燈輻照 5 分鐘，從而形成淺黃色凝膠。每克形成之不同凝膠囊封之苯的量報告於下表中。

BAPO-官能化聚矽氧	吸收容量(ml 苯/g 聚矽氧)
實例 41	70
實例 42	45
實例 43	50
實例 44	40
實例 45	12
實例 46	12

實例 A2：用 BAPO-矽氧烷官能化棉花

A2-a)：BAPO-官能化纖維素之製備

在 15 分鐘期間將幾片 (6x20 cm) 未經處理棉花織物浸沒於實例 24、25 及 26 之 BAPO-取代之矽氧烷存於二氯甲烷的 6.5% w/w 溶液中。將由此獲得之物質在純二氯甲烷中浸泡

兩次達2小時以去除所有未化學鍵合至織物之經BAPO-取代之矽氧烷。風乾由此獲得之米白色至淺黃色物質，從而得到分別經實例24、25或26之BAPO矽氧烷官能化的棉花織物A2-a1、A2-a2或A2-a3。

A2-b)：BAPO-官能化纖維素之修飾

將實例A2-a1、A2-a2及A2-a3之官能化棉花織物浸沒於丙烯酸1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯存於正己烷中之5% w/w溶液中。將存於溶液中之織物用中壓汞燈輻照10分鐘，隨後放置於索克斯累特萃取器(S Soxhlet extractor)中且藉由用二氯甲烷連續萃取去除所有未化學鍵合之物質。由此獲得經聚(丙烯酸1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯)之化學鍵合層修飾之棉花織物A2-b1、A2-b2及A2-b3。

A2-c)：拒水性之量測

藉由在織物上放置一滴水並比較其對於以相同程序施加至原始(未處理)棉花上之一滴水的吸收時間來測試經處理棉花織物A2-b1、A2-b2及A2-b3之拒水性。對於所有實例A2-b1、A2-b2及A2-b3而言，吸收時間比未處理棉花長，此證實經修飾棉花之拒水性效應。

實例A3：用BAPO-聚矽氧官能化棉花

A3-a)：BAPO-官能化纖維素之製備

如實例A2-a)處理原始棉花織物片(6x20 cm)，只是用實例31-33之BAPO-聚矽氧均聚物、或實例37、40及47之共聚物的6% w/w溶液替代經BAPO-取代之矽氧烷。由此獲得經BAPO-修飾之棉花織物A3-a1、A3-a2及A3-a3。

A3-b)：BAPO-官能化纖維素之修飾

將實例 A3-a1、A3-a2 及 A3-a3 之官能化棉花織物浸沒於丙烯酸 1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯存於正己烷中之 5% w/w 溶液中並如針對實例 A2-b) 所述進行處理。由此獲得經聚(丙烯酸 1H,1H,2H,2H-十七氟癸基酯)之化學鍵合層修飾之棉花織物 A3-b1、A3-b2 及 A3-b3。

A3-c)：拒水性之量測

根據實例 A2-c) 中所述方法測試經處理棉花織物 A3-b1、A3-b2 及 A3-b3 之拒水性。對於所有實例 A3-b1、A3-b2 及 A3-b3 而言，吸收時間顯著比未處理棉花長，此證實經修飾棉花之拒水性效應。用矽氧烷-BAPO/矽氧烷共聚物處理之試樣比用單體處理之試樣提供較高拒水性。

實例 A4：BAPO-官能化棉花上之酚酞的光致化學吸附

將 BAPO-官能化棉花(實例 33c)浸沒於酚酞存於四氫呋喃之濃溶液中並用中壓汞燈輻照。獲得綠色物質，將其用四氫呋喃及乙醇充分洗滌 12 小時以去除未化學鍵合之酚酞。在將棉花浸泡於水中並添加一滴氫氧化鈉溶液(1%)後，棉花變紅，此指示存在化學鍵合至棉花之酚酞。

實例 A5：用經 BAPO-修飾之聚(降冰片烯)聚合物使矽晶圓圖案化

將一滴實例 48 之(5-降冰片烯-2-丁基)-4-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/降冰片烯共聚物存於氯仿中之 5%(以質量計)溶液放置在矽晶圓上以得到薄膜。放置銅網(0.14 mm 網目)作為此薄膜上之遮罩。隨後，在網頂部添加幾滴

丙烯酸乙酯。在用中壓汞燈輻照10分鐘後，去除銅網，在曝露於光之區域中留下具有聚丙烯酸酯塗層之結構化表面且在由網狀結構遮蔽之區域中留下未覆蓋氧化矽之線條。

實例 A6：用經BAPO-修飾之聚(矽氧烷)聚合物使矽晶圓圖案化

A6-a)：聚(矽氧烷)/聚(丙烯酸酯)結構

將一滴溶解於氯仿中之聚(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物(實例31)放置於矽晶圓上且蒸發溶劑以得到薄膜。在膜頂部上添加幾滴丙烯酸乙酯，且矽晶圓之一半覆蓋有鋁箔。隨後將晶圓曝露於高壓汞燈輻照中。由鋁箔覆蓋之部分顯示聚矽氧烷聚合物，而曝露於光中之部分由丙烯酸聚合物覆蓋。

A-6b)：聚(矽氧烷)/聚(丙烯腈)結構

在塗佈有如實例 A6-a)中製備之聚(3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基)雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物(實例31)的晶圓上放置銅網。添加幾滴丙烯腈並用中壓汞燈輻照試樣。在去除銅網後，SEM分析顯示在輻照域具有聚(丙烯腈)斑(直徑：約50 μm)且在遮蔽區域具有聚矽氧烷塗層之結構化表面。

實例 A7：使用2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷醯基)乙酸鈉之光誘發的乳液聚合

在圓柱形100 ml Schlenk燒瓶中，在氬氛圍下混合脫氣蒸餾水(33.5 ml)、脫氣十二烷基硫酸鈉溶液(1.00 ml)、新蒸餾之苯乙烯(10.0 g)及2-(雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-磷醯

基)乙酸酯(實例19)(30.0 mg)。用特氟隆(Teflon)塗佈之磁性大攪拌棒劇烈攪拌反應混合物。將反應混合物用中壓汞UV燈輻照30分鐘。在關閉UV燈後，將溶液攪拌72 h以完成反應。添加一滴對苯二酚水溶液(1%)以終止反應。經脫脂棉將白色乳膠過濾至具有旋蓋之玻璃燒瓶中(產率：96%)。如下文所述製備聚合物試樣以供分析。

GPC：在真空中完全去除溶劑。在氯仿中稀釋剩餘白色粉末。光散射：用5 ml水稀釋一滴乳膠。用此經稀釋乳液填充小室。產率分析：用3 mm乾沙填充培養皿(Petri dish)(直徑為7 cm)(12 h, 110°C, 在真空中達數天)並平衡。隨後，添加1 ml乳膠。其後，將其放入烘箱中並在110°C及真空下保持12 h。再次平衡培養皿。重量差係乳膠之固體組份的產率。

實例A8：UV-可固化白色塗層之固化

藉由混合以下物質製備UV-可固化白色塗層：

67.5 份聚酯丙烯酸酯寡聚物(^{RTM}EBECRYL 830, UCB, Belgium)

5.0 份己二醇二丙烯酸酯

2.5 份三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

25.0 份金紅石二氧化鈦(^{RTM}R-TC2, Tioxide, France)

藉由在50°C下混合1小時將2重量% (3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二乙氧基二甲基矽烷共聚物(實例38)溶解於調配物中。

使用60 μm金屬絲纏繞杆塗佈器將塗料施加於覆蓋線圈

之鋁片上且隨後固化。藉由在兩個100 W/cm中壓汞燈(IST Minicure)下方在以10 m/min速度運動之傳送帶上傳送樣品來實施固化。

隨後評價固化塗層。藉由所獲得擺式硬度(以秒計)來評價完全固化。藉由用ATR質譜量測表面處之雙鍵轉化率來測定表面固化。類似地，在自鋁片剝離固化塗層後，藉由ATR來測定塗層底部處之雙鍵轉化率。使用顏色量測裝置Minolta 2600 d量測塗層之黃度。在固化後立即測定黃度且分別在TL 40W/03型低壓汞燈(Philips，發射最大值為430 nm)下曝露15分鐘或120分鐘後測定黃度。

所得結果匯總於表1中。

實例A9：用光起始劑摻合物固化UV-可固化白色塗層

如實例A8中所述重複白色塗層之固化，只是使用苯基-1-羥基環己基酮(Irgacure® 184 BASF SE)(80份數)及20份(3-(二乙氧基甲基甲矽烷基)丙基)-雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物/二-乙氧基二甲基矽烷共聚物(實例38)之混合物作為光起始劑。結果收集於表1中。

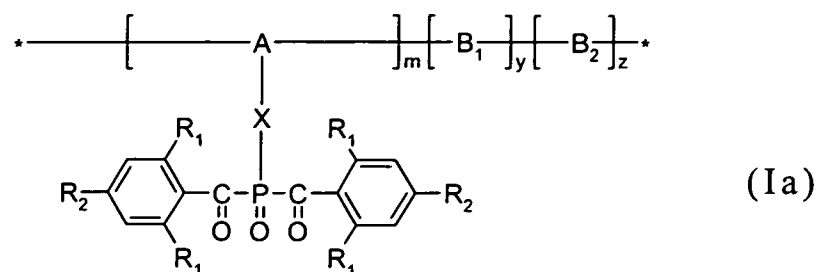
表1：

光起始劑 化合物	擺式硬度[s]	DBC		固化後	黃度	
		頂部(%)	底部(%)		在TL03 下15 min 後	在TL03 下120 min後
實例38	71.4	20	*	5.61	2.27	0.87
實例38+ Irgacure 184 (20:80)	77.9	72	67	3.48	1	0.39

*=未量測

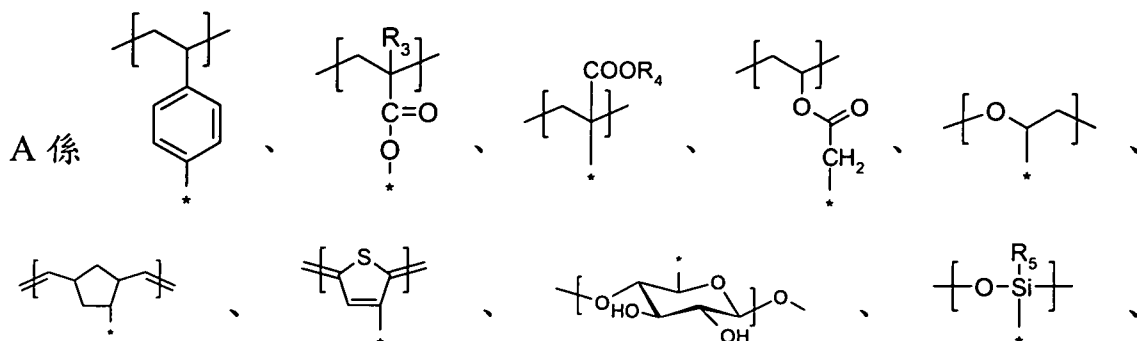
七、申請專利範圍：

1. 一種經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之聚合物，其特徵在於該雙醯基磷氧化物部分經由磷原子連接至該聚合物骨架，其聚合物包含式 Ia 之單元

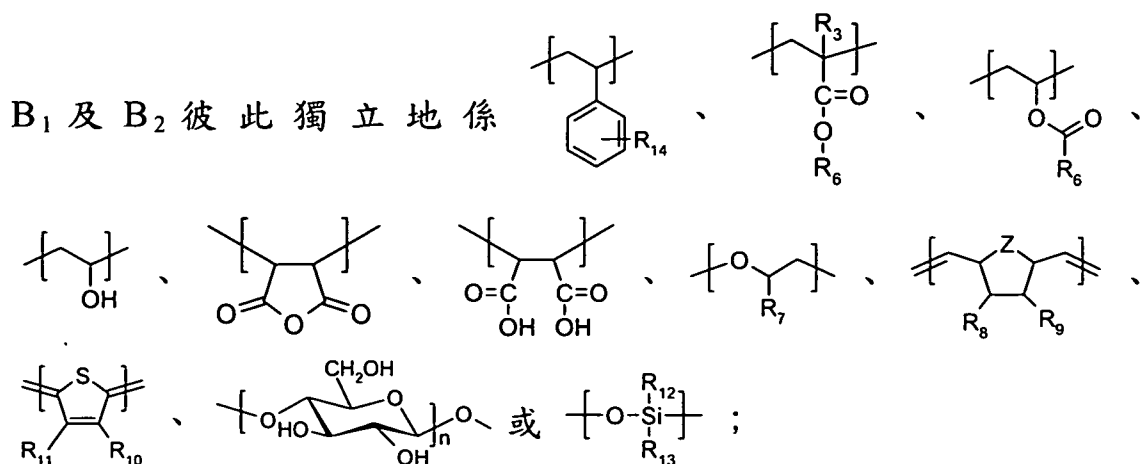


m 係等於或大於 2 之整數；

y 及 z 彼此獨立地係整數 0 至 15000；



$\text{C} \left[\text{C}(\text{H}_2) \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \right]_4^*$ 或 $\text{H}_5\text{C}_2 \text{---} \text{C} \left[\text{C}(\text{H}_2) \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \right]_3^*$ ，其中星號表示與 X 之鍵結；



其中 A、B₁及 B₂經由無規或嵌段聚合併入相同聚合物骨架中；

X 係直接鍵結、 C_1-C_{10} -伸烷基、 $-(CH_2)_o-NH-CO-O-(CH_2)_p-*$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CO-O-CH_2-CHOH-CH_2-*$ 、 $-(CH_2)_o-NH-CO-NH-(CH_2)_p-*$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CO-S-(CH_2)_p-*$ 、 $-(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-NH-(CH_2)_p-*$ 、
 $*(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-NH-(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_o-CO-O-(CH_2)_p-*$ 、
 $-(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-S-(CH_2)_p-*$ 、 $*(CH_2)_o-O-CO-CHR_3-CH_2-S-(CH_2)_p-$ 、
 $-(CH_2)_o-O-CO-CH(COCH_3)-CH_2-C(COOR_3)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CH_2-CH_2-C(COOR_3)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-S-(CH_2)_o-C(COOR_3)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-O-CO-CH(COCH_3)-CH_2-CHR_3-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_t(CO)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CH_2-CHR_3-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_t(CO)CH_2-*$ 、
 $-(CH)_o-S-CH_2-CHR_3-CO-O-CH_2-CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-S-CH_2-CHR_3-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_t(CO)CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-NH-CH_2-CHR_3-CO-O-CH_2-CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-O-CO-CH(COCH_3)-CH_2-CHR_3-CO-O-CH_2-CH_2-*$ 、
 $-(CH_2)_o-CO-O-CH_2-CHOH-CH_2-*$ 、 $-(CH_2)_o-O(CO)-CH_2-*$ 、
 $-(CH_2CH_2O)_t-(CO)-CH_2-*$ 、 $-(CH_2)_o-CHOH-CH_2-O(CO)-CH_2-*$ 、
或 $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ \text{H}_2 \quad \text{N=N} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{H}_2 \end{array} \right]_{j_q} \left[\text{OC}_2\text{H}_4 \right]_{j_r} \left[\text{O—C(=O)—C—} \right]_{j_s} \text{—}$ ，其中星號表示與該雙鹽基磷

氧化物部分之鍵結；

o 、 p 及 q 彼此獨立地係整數1至4；

r 係整數 0 至 2 ;

s 係 0 或 1 ；

t 係整數 1 或 2 ;

- R_1 係 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基或Cl；及
- R_2 係氫、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基或Cl；
- R_3 係氫或甲基；
- R_4 係 C_1 - C_4 烷基；
- R_5 係甲基、苯基或乙氧基；
- R_6 係 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_9 全氟烷基；
- R_7 係 C_1 - C_{10} 烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{10}$ 烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_0\text{-}C_5\text{-}C_8$ 環烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_0\text{-}C_6\text{-}C_{10}$ 芳基、 C_1 - C_9 全氟烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{10}$ 全氟烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_6\text{-}C_{10}$ 芳基，其未經取代或經 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或Cl取代；
- R_8 係氫、 C_1 - C_8 烷基、 $(\text{CO})\text{O-}R_{15}$ 或CN；
- R_9 係氫、 $(\text{CO})\text{O-}R_{15}$ ；
- 或者 R_8 與 R_9 一起形成 $-(\text{CH}_2)_w\text{-}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-}$ 、 $-(\text{CO})\text{-O-}(\text{CO})\text{-}$ 、 $-(\text{CO})\text{-N(R}_{16}\text{)-CO-}$ 或  ；
- R_{10} 係氫、 C_1 - C_8 -烷基或 $-\text{SO}_3^-\text{E}^+$ ；
- R_{11} 係氫；
- 或者 R_{10} 及 R_{11} 一起形成 $-\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ ；
- R_{12} 及 R_{13} 彼此獨立地係 C_1 - C_4 -烷基、乙烯基、苯基或 C_1 - C_4 烷氧基；
- R_{14} 係氫、 CH_2Br 、 CH_2Cl 或I；
- R_{15} 係氫、 C_1 - C_4 -烷基或苄基；
- R_{16} 係 C_1 - C_4 烷基或苯基；
- w 係整數3至10；
- E^+ 係陽離子；及

Z 係 CH_2 或 O。

2. 如請求項 1 之聚合物，其中在式 Ia 中，

z 係 0；

y 係 0，或係介於如請求項 2 中所定義 m 與 20 倍 m 之間之整數；

R_1 係 C_1 - C_4 -烷基；

R_2 係 C_1 - C_4 -烷基；

X 係直接鍵結、 C_1 - C_{10} -伸烷基、 $-(\text{CH}_2)_o-\text{O}(\text{CO})-\text{CH}_2-*$

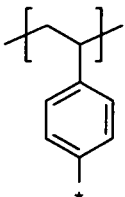
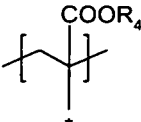
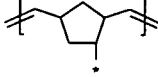
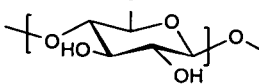
或 $-\text{C}_{\text{H}_2}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{\text{H}_2}-\text{C}_{\text{H}_2}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{\text{H}_2}-*$ ，其中星號表示與該雙醯

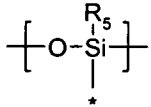
基磷氧化物部分之鍵結；

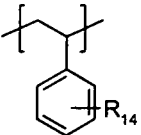
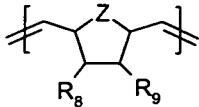
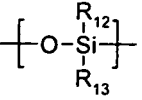
o 及 q 係 1；

r 係 0；

s 係 0；

A 係 、、、 或

，其中星號表示與 X 之鍵結；

B_1 係 、 或 ；

其中 A 及 B_1 經由無規或嵌段聚合併入相同聚合物骨架中；

R_4 係 C_1 - C_4 -烷基；

R_5 係甲基、苯基或乙氧基；

R_8 係氫；

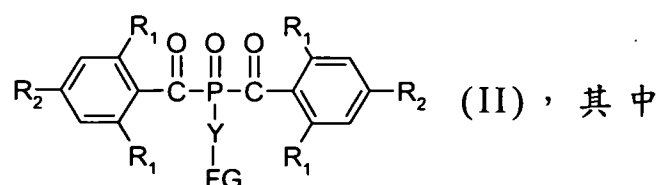
R_9 係氫；

R_{12} 及 R_{13} 彼此獨立地係 C_1 - C_4 -烷基、乙烯基或 C_1 - C_4 烷氧基；

R_{14} 係氫、 CH_2Br 或 I ；及

Z 為 CH_2 。

3. 如請求項 1 之聚合物，其係選自由以下組成之群：雙醯基磷氧化物官能化聚苯乙烯、雙醯基磷氧化物官能化聚降冰片烯、雙醯基磷氧化物官能化聚丙烯酸酯、雙醯基磷氧化物官能化聚噻吩、雙醯基磷氧化物官能化聚矽氧烷、雙醯基磷氧化物官能化生物聚合物、雙醯基磷氧化物官能化聚環氧化物、雙醯基磷氧化物官能化聚乙烯基酯及雙醯基磷氧化物官能化樹枝狀聚合物。
4. 一種式 (II) 之官能化雙醯基磷氧化物化合物，



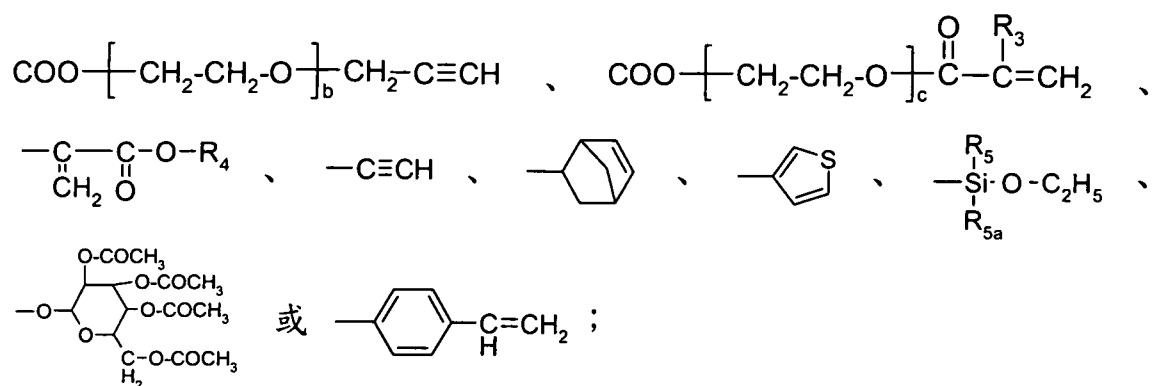
R_1 係 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基或 Cl ；

R_2 係 H 、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基或 Cl ；

Y 係 $-(CH_2)_a-$ 或 $-CH_2-CHOH-CH_2-$ ；

a 係整數 1 至 10；

FG 係 Cl 、 Br 、 OH 、 SH 、 NH_2 、 N_3 、 $COOH$ 、 COO^-E^+ 、 $COOCH_3$ 、 $COONH_2$ 、



b 係 0、1 或 2；

c 係 1 或 2 ；

R_3 係氫或甲基；

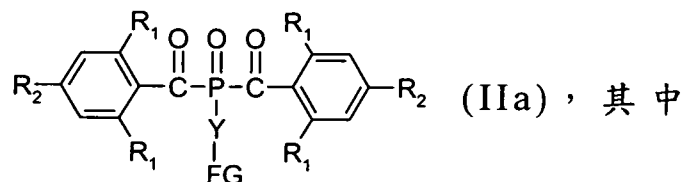
R₄ 係 C₁-C₄烷基；

R₅及R_{5a}彼此獨立地係甲基、苯基或乙氧基；

E^+ 係陽離子；

限制條件為，若 a 係 1，則 FG 不為 COOCH_3 或 

5. 一種式IIa化合物之用途，



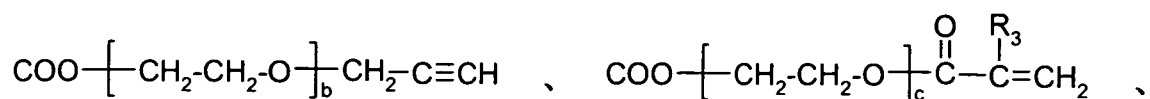
R₁ 係 C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或Cl；

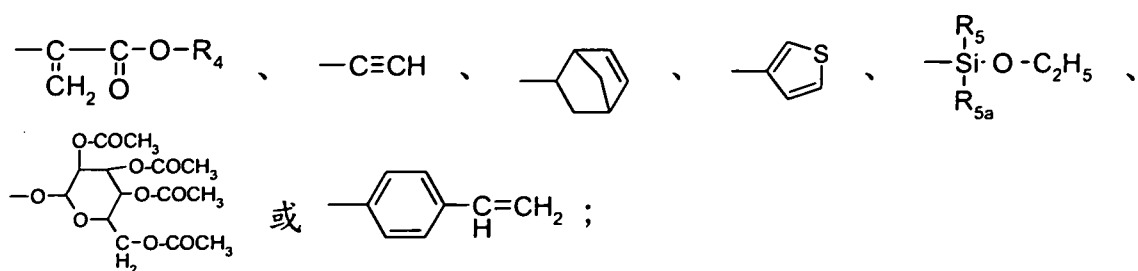
R₂ 係 H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl；

Y 係 $-(\text{CH}_2)_a-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ ；

a 係整數 1 至 10 ;

FG 係 Cl、Br、OH、SH、NH₂、N₃、COOH、COO⁻E⁺、
COOR₁₇、CH=CH₂、、COONH₂、





b 係 0、1 或 2；

c 係 1 或 2；

R₃ 係 氫 或 甲 基；

R₄ 係 C₁-C₄ 烷 基；

R₅ 及 R_{5a} 彼此獨立地係 甲 基、 苯 基 或 乙 氧 基；

E⁺ 係 陽 離 子；

R₁₇ 係 C₁-C₄ 烷 基 或 CH=CH₂；

其用於製備如請求項 2 之聚合物。

6. 一種如請求項 4 之式 II 化合物的用途，其用於製備如請求項 1 之聚合物。
7. 一種合成如請求項 1 至 3 中任一項之經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之聚合物的方法，其特徵在於該產物係由如請求項 4 之式 II 之官能化雙醯基磷氧化物化合物均聚或共聚，或如請求項 5 中所定義之式 IIa 之官能化雙醯基磷氧化物化合物視情況與一或多個不含雙醯基磷氧化物部分之單體均聚或共聚，且視情況使用適宜觸媒獲得。
8. 一種合成如請求項 1 至 3 中任一項之經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之聚合物的方法，其特徵在於該產物係由如請求項 4 之式 II 雙醯基磷氧化物化合物中的官能團「FG」、或如請求項 5 中所定義之式 IIa 雙醯基磷氧化物化

合物中的官能團「FG」與一種聚合物或共聚物骨架上能夠與該雙醯基磷氧化物化合物上該官能團反應之第二官能團反應，且視情況使用適宜觸媒獲得。

9. 一種合成如請求項1至3中任一項之經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之聚合物的方法，其特徵在於該產物係由對稱或不對稱金屬雙醯基磷氧化物與一種聚合物或共聚物骨架上能夠與該金屬雙醯基磷氧化物反應之官能團反應，然後用適宜氧化劑氧化獲得。

10. 一種如請求項1至3之經一或多個雙醯基磷氧化物部分取代之聚合物的用途，其作為光起始劑，用於藉由泛光式(flood)或逐步成像式(image-wise)輻照來使表面及顆粒官能化，用於在適宜單體存在下藉由輻照來強化織物，或用於在非極性環境中光致(photoinduced)形成凝膠。

11. 一種光可聚合組合物，其包含

(A)至少一種烯系(ethylenically)不飽和光可聚合化合物及

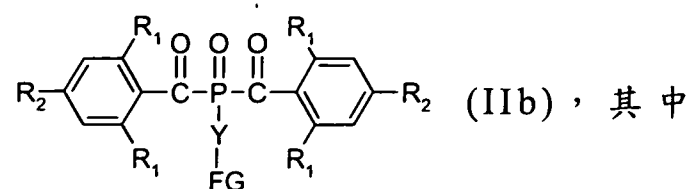
(B)至少一種作為光起始劑之含有如請求項1所定義之一或多個雙醯基磷氧化物部分之聚合物。

12. 如請求項11之光可聚合組合物，其除組份(A)及(B)外包含其他光起始劑(C)及/或其他添加劑(D)。

13. 一種光可聚合組合物，其包含

(A*)至少一種烯系不飽和光可聚合化合物，其乳化、分散或溶解於水中，及

(B*)式IIb化合物，其作為光起始劑



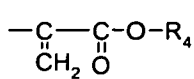
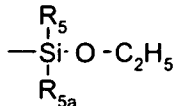
R₁ 係 C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl；

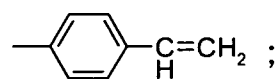
R₂ 係 H、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-烷氧基或 Cl；

Y 係 -(CH₂)_a- 或 -CH₂-CHOH-CH₂-；

a 係整數 1 至 10；

FG 係 COOH、COO⁻E⁺、、COO⁻E⁺、

COO-[CH₂-CH₂-O]_c-C(=O)-C(R₃)=CH₂、、 或



E⁺ 係陽離子。

14. 一種經塗佈基板，其至少一個表面塗佈有如請求項 11 至 13 中任一項之組合物。