

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480027992.1

[51] Int. Cl.

C08F 2/50 (2006.01)

A61K 6/00 (2006.01)

C07C 313/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100475855C

[22] 申请日 2004. 8. 5

[21] 申请号 200480027992.1

[30] 优先权

[32] 2003. 9. 26 [33] US [31] 10/672,762

[86] 国际申请 PCT/US2004/025245 2004. 8. 5

[87] 国际公布 WO2005/035590 英 2005. 4. 21

[85] 进入国家阶段日期 2006. 3. 27

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 拉伊迪普·S·卡尔古特卡尔

迈克尔·C·帕拉佐托

[56] 参考文献

CN1295455A 2001. 5. 16

US5486544A 1996. 1. 23

二芳基碘鎓盐光引发体系研究进展. 高青
雨, 李润明. 功能高分子学报, 第 4 期. 1999

审查员 赵昌盛

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 邹春艳 郭国清

权利要求书 4 页 说明书 43 页

[54] 发明名称

聚合反应的引发剂体系中的芳基亚磺酸盐

[57] 摘要

本发明提供在自由基聚合反应中用作引发剂体系的组合物。更具体而言, 该引发剂体系包括电子受体和电子供体。电子供体是芳基亚磺酸盐, 该芳基亚磺酸盐的阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。本发明也提供用所述引发剂体系制备聚合材料的聚合方法。该引发剂体系可以是热引发剂体系、光引发剂体系或其组合。

1. 一种组合物，包括：

电子供体，该电子供体包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，所述电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，其中 Ar^1 是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基，所述取代的 Ar^1 具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合；所述吸电子基选自氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、甲酰基、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮基、链烯基、炔基、二烷基磷酸酯基、二芳基磷酸酯基、氨基羰基或其组合；和

电子受体，该电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述电子受体是二芳基碘鎓盐、六芳基二咪唑或其组合。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的 Ar^1 基团是取代的苯基、未取代的或取代的萘基、或未取代的或取代的蒽醌基，所述取代的 Ar^1 具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

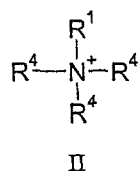
4. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中 Ar^1 基团是被吸电子基取代的苯基，所述吸电子基选自氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、甲酰基、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮基、链烯基、炔基、二烷基磷酸酯基、二芳基磷酸酯基、氨

基羰基或其组合。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的阴离子是 4-氰基苯亚磺酸盐、4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、1-蒽醌亚磺酸盐、1-萘亚磺酸盐或 2-萘亚磺酸盐。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的阳离子是包括含有带正电荷的氮原子的 4~12 元杂环的环结构，所述杂环是饱和或不饱和的，并含有选自氧、硫、氮或其组合的 3 个杂原子，其中所述环结构是未取代的或被选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤素、巯基、氨基、羟基、偶氮基、氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、卤代羰基或其组合的取代基所取代。

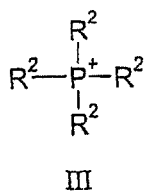
7. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的阳离子是式 II



其中 R^1 是未取代的烷基、用羟基取代的烷基、未取代的芳基或用烷基、羟基或其组合取代的芳基；和

每个 R^4 独立地是氢、未取代的烷基、用羟基取代的烷基、未取代的芳基或用烷基、羟基或其组合取代的芳基。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的阳离子是式 III



其中每个 R^2 独立地是未取代的烷基、用羟基取代的烷基、未取代的芳基或用烷基、羟基或其组合取代的芳基。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的阳离子是四烷基铵离子。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，还包括烯键式不饱和单体。

11. 一种光聚合方法，包括用光化射线照射可光聚合的组合物，直到可光聚合的组合物胶凝或硬化，所述可光聚合的组合物包括：

烯键式不饱和单体；

能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂；

电子供体，该电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，所述电子供体包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中 Ar^1 是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基，所述取代的 Ar^1 具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合，其中所述吸电子基选自氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、甲酰基、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮基、链烯基、炔基、二烷基磷酸酯基、二芳基磷酸酯基、氨基羰基或其组合；和

电子受体，该电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏。

12. 如权利要求 11 所述的聚合方法，其中所述电子受体当溶解在醇或烯键式不饱和单体中时是无色的。

13. 如权利要求 11 所述的聚合方法，其中所述电子受体是碘鎓盐、六芳基二咪唑或其组合。

14. 一种聚合方法，包括：

形成可聚合的组合物，所述可聚合的组合物包括

烯键式不饱和单体；

电子供体，其在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，所述电子供体包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的磷原子或者带正电荷的氮原子的 4-12 元杂环，其中 Ar^{I} 是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基，所述取代的 Ar^{I} 具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合，其中所述吸电子基选自氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、甲酰基、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮基、链烯基、炔基、二烷基膦酸酯基、二芳基膦酸酯基、氨基羰基或其组合；

电子受体，其在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0 伏；和

使该可聚合的组合物反应。

聚合反应的引发剂体系中的芳基亚磺酸盐

技术领域

芳基亚磺酸盐在自由基聚合反应的引发剂体系中可以用作电子供体。

背景技术

自由基聚合反应通常包括引发剂体系。引发剂体系可以基于各种化学方法。例如，可以使用包括电子受体，电子供体和敏化剂的三组分光引发剂体系引发自由基聚合反应。可选择地，电子供体与敏化剂结合可以用作光引发剂体系。也可以使用包括电子受体和电子供体的双组分热引发剂体系引发自由基聚合反应。

在热引发的自由基聚合反应中，电子供体经常直接与电子受体反应，以还原电子受体。被还原的电子受体可以是能够用作聚合反应中的引发自由基的基团。电子供体和受体间的反应可以在室温或高温下进行。电子受体和电子供体经常保存在不同的容器中(即，没有混合在一起)，直到需要聚合时。

与热引发的体系相比，光引发剂体系的组分经常在使用之前混合在一起。在包括电子供体，电子受体和敏化剂的三组分光引发剂体系中，通常电子供体和电子受体间不会直接反应。此外，敏化剂经常吸收光化射线，从而形成受激敏化剂。电子供体可以向受激敏化剂提供电子。即，敏化剂被还原，电子供体被氧化。被还原的敏化剂是能够向电子受体提供电子的游离阴离子，从而产生聚合反应的引发自由基。引发自由基是被还原的电子受体。在三组分光引发剂体系的一些例子中，被氧化的电子供体是也能够用作引发自由基的游离基物质。

其他的光引发剂体系包括敏化剂和电子供体，但不包括电子受体。敏化剂可以吸收光化射线，从而形成受激敏化剂。电子供体可以向受激敏化剂提供电子，从而电子供体被氧化。被氧化的电子供体是能够用作聚合反应中的引发自由基的游离基物质。

概述

本发明提供包括电子供体和电子受体的组合物。更具体而言，电子供体是芳基亚磺酸盐。提供使用自由基聚合反应制备聚合材料的聚合方法。用光引发剂体系，热引发剂体系或其组合引发的聚合反应。

本发明的一个方面提供包括电子供体和电子受体的组合物。电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，并包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏。该组合物还可以包括敏化剂，烯键式不饱和单体，含羟基材料或其组合。

本发明的第二方面提供一种光聚合方法，包括用光化射线照射可光聚合的组合物，直到可光聚合的组合物胶凝或硬化。可光聚合的组合物包括烯键式不饱和单体，敏化剂，电子供体和电子受体。敏化剂能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线。电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏，并且当溶解在醇或烯键式不饱和单体中时形成无色溶液。电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，并

且包括芳基亚磺酸盐。该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

本发明的第三方面提供一种聚合方法，包括形成可聚合的组合物和使该可聚合的组合物反应。可聚合的组合物包括烯键式不饱和单体，在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏的电子供体，和在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏的电子受体。电子供体是芳基亚磺酸盐。该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

上面的概述不意图说明本发明公开的每个实施方案或方式。下面的详细说明部分更具体地阐明了这些实施方案。

详细说明

本发明提供包括电子供体和电子受体的组合物。更具体而言，电子供体是芳基亚磺酸盐。提供从可聚合的组合物制备聚合材料的聚合方法。可聚合的组合物包括引发剂体系，其中芳基亚磺酸盐作为电子供体。引发剂体系可以是热引发剂体系，光引发剂体系或其组合。

定义

本文中，术语"一种(a)"，"一种(an)"，和"该(the)"与"至少一种(at least one)"交换使用，用于指一个或多个所述的成分。

本文中，术语"光化射线"指能够产生光化学活性的电磁射线。

本文中，术语"酰基"指式- $(\text{CO})\text{R}^a$ 的一价基团，其中 R^a 是烷基或芳基。

本文中，术语"链烯基"指链烯的一价基团(即，链烯是具有至少一个碳-碳双键的脂肪族化合物)。

本文中，术语"烷氧基"指式-OR 的基团，其中 R 是烷基。例子包括甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基等。

本文中，术语"烷氧基羰基"指式- $(\text{CO})\text{OR}$ 的一价基团，其中 R 是烷基。例子是乙氧基羰基。

本文中，术语"烷氧基磺酰基"指式- SO_3R 的一价基团，其中 R 是烷基。

本文中，术语"烷基"指烷烃的一价基团。烷基可以是直链、支链、环状或其组合，并通常含有 1~30 个碳原子。在一些实施方案中，烷基含有 1~20，1~14，1~10，4~10，4~8，1~6，或 1~4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，叔丁基，异丁基，正戊基，正己基，环己基，正辛基，正庚基，和乙基己基。

本文中，术语"烷基磺酰基"指式- SO_2R 的一价基团，其中 R 是烷基。

本文中，术语"炔基"指炔的一价基团(即，炔是具有至少一个碳-

碳三键的脂肪族化合物)。

本文中，术语"氨基"指式- NR^b 的一价基团，其中每个 R^b 独立地是氢，烷基或芳基。在伯氨基中，每个 R^b 是氢。在仲氨基中，一个 R^b 是氢，另一个 R^b 是烷基或芳基。在叔氨基中，两个 R^b 都是烷基或芳基。

本文中，术语"氨基羰基"指式- $(\text{CO})\text{NR}^b$ 的一价基团，其中每个 R^b 独立地是氢，烷基或芳基。

本文中，术语"芳香"指碳环芳香化合物或基团和杂芳香化合物或基团。碳环芳香化合物是在芳环结构中仅含有碳原子的化合物。杂芳香化合物是在芳环结构中含有至少一个选自 S, O, N 或其组合的杂原子的化合物。

本文中，术语"芳基"指一价芳香碳环基团。芳基可以具有一个芳环，或可以包括与芳环连接或稠合的多达 5 个碳环结构。其他环结构可以是芳香、非芳香或其组合。芳基的例子包括但不限于苯基，联苯基，三联苯基，蒽基 (anthryl)，萘基，茚基，蒽醌基，菲基，蒽基 (anthracenyl)，芘基，茈基和茆基。

本文中，术语"芳氧基"指式- OAr 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"芳氧基羰基"指式- $(\text{CO})\text{OAr}$ 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"芳氧基磺酰基"指式- SO_3Ar 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"偶氮基"指式- $\text{N}=\text{N}$ -的二价基团。

本文中，术语"羰基"指式-(CO)-的二价基团，其中碳原子通过双键与氧原子连接。

本文中，术语"羧基"指式-(CO)OH 的一价基团。

本文中，术语"共轭的"指具有至少两个碳-碳双键或三键的不饱和化合物，其中碳-碳单键与碳-碳双键或三键交替排列。

本文中，术语"氰基"指式-CN 的基团。

本文中，术语"二烷基磷酸酯基"指式-(PO)(OR)₂ 的基团，其中 R 是烷基。本文中，式"(PO)"指磷原子通过双键与氧原子连接。

本文中，术语"二芳基磷酸酯基"指式-(PO)(OAr)₂ 的基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"供电子"指能够供给电子的取代基。适合的例子包括但不限于伯氨基，仲氨基，叔氨基，羟基，烷氧基，芳氧基，烷基或其组合。

本文中，术语"吸电子"指能够吸引电子的取代基。适合的例子包括但不限于卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基，氨基羰基或其组合。

本文中，术语"氟代烷基"指至少一个氢原子被氟原子取代的烷基。

本文中，术语"甲酰基"指式-(CO)H 的一价基团，其中碳通过双键与氧原子相连。

本文中, 术语"卤代"指卤素基团(即, F, Cl, Br 或 I)。在一些实施方案中, 卤代基是 F 或 Cl。

本文中, 术语"卤代羰基"指式-(CO)X 的一价基团, 其中 X 是卤素基团(即, F, Cl, Br 或 I)。

本文中, 术语"杂芳基"指具有 5~7 元芳环的一价基团, 在芳环中包括一个或多个独立地选自 S, O, N 或其组合的杂原子。这种杂芳环可以与多达五个芳香、脂肪或其组合的环结构连接或稠合。杂芳基的例子包括但不限于喹啉基, 异喹啉基, 喹唑啉基, 喹喔啉基, 噌啉基, 苯并呋喃基, 苯并巯基苯基, 苯并噁唑基, 苯并噻唑基, 苯并咪唑基, 吲哚基, 酞嗪基, 苯并噻二唑基, 苯并三嗪基, 吩嗪基, 菲啶基, 吡啶基和吲唑基等。杂芳基是杂环的子集。

本文中, 术语"杂环"指具有饱和或不饱和环结构并且在环中包括一个或多个独立地选自 S, O, N 或其组合的杂原子的一价基团。杂环可以是单环, 双环或者可以与另一个环或双环稠合。稠合环或双环可以是饱和或不饱和的, 并可以是碳环或含有杂原子。

本文中, 术语"羟基"指式-OH 的基团。

本文中, 术语"巯基"指式-SH 的基团。

本文中, 术语"全氟烷基"指所有氢原子都被氟原子所取代的烷基。全氟烷基是氟代烷基的子集。

本文中, 术语"全氟烷基磺酰基"指式-SO₂R_f 的一价基团, 其中 R_f 是全氟烷基。

本文中，术语"聚合"指从单体或低聚体形成高重量物质。聚合反应也可以包括交联反应。

本文中，当指含有引发剂体系和可聚合的材料组合物时，术语"保存稳定"指组合物可以在室温(即，20°C~25°C)下保持至少一天，而没有可见的凝胶形成。

本文中，当指化合物时，术语"氧化稳定性"指在室温(即，20°C~25°C)下氧化 50wt.%的化合物所需的时间($t_{1/2}$)，可使用 K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Chapter 2, VCH, New York, 1990 中所述的准一级动力学来计算。

本文中，术语"磺基"指式-SO₃H 的基团。

组合物

已知有多种材料可在聚合反应的引发剂体系中用作电子供体。然而，这些材料中的一些在烯键式不饱和单体中的溶解度有限。此外，这些材料中的一些其氧化稳定性，保存稳定性或其组合有限。

本发明的一个方面提供包括电子供体和电子受体的组合物。更具具体而言，该电子供体包括芳基亚磺酸盐。该组合物用作自由基聚合反应的引发剂体系。该引发剂体系可用于光聚合方法，热聚合方法或其组合中。

该电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，并是芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar¹ 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C₇₋₃₀

芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。该电子受体在 N,N -二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 $+0.4 \sim -1.0$ 伏。

选择具有预定范围的氧化电势的电子供体和具有预定范围的还原电势的电子受体。可以使用循环伏安法测定氧化和还原电势。如本文所述，通过将相关化合物溶解在含有支持电解质(即，0.1 摩尔/升四丁基六氟磷酸铵)的非水性溶剂(即， N,N -二甲基甲酰胺)中，从而测量氧化和还原电势。用惰性气体如氩气冲洗得到的溶液。使用三电极结构，包括工作电极(即，玻璃态碳电极)，参考电极(即，溶解在乙腈中的 0.01 摩尔/升硝酸银中的银线)和反电极(即，铂线)。氧化或还原电势是氧化或还原反应最大电流时的电压。

组合物的成分之一是电子供体。该电子供体是芳基亚磺酸盐。芳基亚磺酸盐通常溶解在能够发生自由基聚合反应的单体和各种非极性和极性溶剂中。本文中，术语"溶解"指在给定物质如溶剂或单体中能够溶解的量至少等于 0.05 摩尔/升，至少等于 0.07 摩尔/升，至少等于 0.08 摩尔/升，至少等于 0.09 摩尔/升，或至少等于 0.1 摩尔/升的化合物。

在一些芳基亚磺酸盐中， Ar^1 基团是取代的苯基，或未取代的或取代的并具有碳环芳环的 C_{7-30} 芳基。芳基可以具有一个碳环芳环，或可以具有与碳环芳环稠合或连接的其它碳环。任何连接或稠合的环都可以是饱和或不饱和的。芳基经常含有 5 个环，4 个环，3 个环，2 个环，或 1 个环。芳基通常具有 30 个碳原子，24 个碳原子，18 个碳原子，12 个碳原子，或 6 个碳原子。具有一个环或多个稠合环的芳基例子包括但不限于苯基，蒽基(anthryl)，萘基，茈基，菲基(phenanthryl)，菲基(phenanthrenyl)，蒽基和蒽基(anthracenyl)。单键，亚甲基(即， $-C(R^b)_2-$ ，其中每个 R^b 独立地是氢，烷基或芳基)，羰基(即， $-(CO)-$)，或其组合可以连接多个环。具有多个连接环的芳基例子包括但不限于蒽醌基，

蒽酮基，联苯基，三联苯基，9,10-二氢蒽基和芴基。

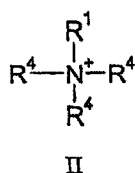
在其他芳基亚磺酸盐中，式 I 中的 Ar^1 基团可以是具有 5~7 元芳环的未取代的或取代的杂芳基，在芳环中包括一个或多个独立地选自 S，O，N 或其组合的杂原子。杂芳基可以具有一个环，或可以具有连接或稠合到一起的多个环。任何另外连接或稠合的环都可以是碳环或含有杂原子，且可以是饱和或不饱和的。杂芳基经常具有 5 个环，4 个环，3 个环，2 个环，或 1 个环。杂芳基通常含有 30 个碳原子。在一些实施方案中，杂芳基含有 20 个碳原子，10 个碳原子，或 5 个碳原子。杂芳基的例子包括但不限于喹啉基，异喹啉基，喹唑啉基，喹喔啉基，噌啉基，苯并呋喃基，苯并巯基苯基，苯并噁唑基，苯并噻唑基，苯并咪唑基，吲哚基，酞嗪基，苯并噻二唑基，苯并三嗪基，吩嗪基，菲啶基，吡啶基，氮杂菲基和吲唑基。

在一些实施方案中，式 I 中的 Ar^1 基团可以被吸电子基或吸电子基及供电子基的组合所取代，只要芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏。供电子基例如可以选自伯氨基，仲氨基，叔氨基，羟基，烷氧基，芳氧基，烷基或其组合。吸电子基例如可以选自卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基，氨基羰基或其组合。

在一些实施方案中， Ar^1 基团包括与亚磺酸盐基团共轭的吸电子基。例如， Ar^1 基团可以是被吸电子基所取代的苯基，该吸电子基选自卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基，氨基羰基或其组合。

式 I 的芳基亚磺酸盐阴离子的具体实例包括但不限于 4-氯苯亚磺酸盐, 4-氰基苯亚磺酸盐, 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐, 4-三氟甲基苯亚磺酸盐, 3-三氟甲基苯亚磺酸盐, 1-萘亚磺酸盐, 2-萘亚磺酸盐和 1-蒽醌亚磺酸盐。

芳基亚磺酸盐的阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。在一个实施方案中, 芳基亚磺酸盐的阳离子是式 II



其中 R^1 是烷基或芳基, 每个 R^4 独立地是氢, 烷基或芳基。 R^1 和 R^4 可以是未取代的或取代的。烷基可以用羟基所取代。芳基可以用烷基, 羟基或其组合所取代。

在式 II 的一些例子中, R^1 和每个 R^4 独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。例如, R^1 和每个 R^4 独立地可以是具有 20, 10, 8, 6 或 4 个碳原子的烷基。烷基通常具有至少 2, 至少 3, 至少 4, 至少 6, 或至少 8 个碳原子。在一些化合物中烷基可以具有 4~30, 8~30, 3~10, 4~10, 4~8, 或 4~6 个碳原子。在具体例子中, 芳基亚磺酸盐的阳离子是四丁基铵离子。

在式 II 的其他例子中, R^1 和两个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。其余 R^4 是氢。在其他例子中, R^1 和一个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{4-30} 烷基; 和两个其余的 R^4 是氢。在其他例子中, R^1 是未取代的或用羟基取代的 C_{8-30} 烷基; 和 R^4 是氢。

式 II 中的 R^1 和每个 R^4 可以独立地是未取代的或用烷基, 羟基或

其组合取代的芳基。示例性阳离子是四苯基铵离子。在另一个例子中， R^1 和一个 R^4 独立地是未取代的或用烷基，羟基或其组合取代的芳基；和其余两个 R^4 是氢。示例性阳离子是二苯基铵离子。

在其他实施方案中，芳基亚磺酸盐的阳离子是包括含有带正电荷的氮原子的 4~12 元杂环的环结构。杂环可以是饱和或不饱和的，并可含有选自氮，氧，硫或其组合的 3 个杂原子(即，一个带正电荷的氮原子和两个选自氮，氧，硫或其组合的其他杂原子)。环结构可以是未取代的或具有选自烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合的取代基。

阳离子环结构中的杂环可以是单环，双环，或可以与另一个环或双环稠合。稠合环或双环可以是饱和或不饱和的，并可以具有 0~3 个杂原子。环结构可包括 30 个碳原子，24 个碳原子，18 个碳原子，12 个碳原子，6 个碳原子，或 4 个碳原子和 6 个杂原子，4 个杂原子，2 个杂原子，或 1 个杂原子。在一些实施方案中，环结构是与具有 0~3 个杂原子的芳环稠合的 4~12 元杂环基团。

含有带正电荷的氮原子的适合五元杂环的例子包括但不限于吡咯鎓离子，吡唑鎓离子，吡咯烷鎓离子，咪唑鎓离子，三唑鎓离子，异噁唑鎓离子，噁唑鎓离子，噻唑鎓离子，异噻唑鎓离子，噁二唑鎓离子，噁三唑鎓离子，二噁唑鎓离子和噁噻唑鎓离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的咪唑鎓离子或噁唑鎓离子。

五元杂环可以与另一个环稠合。在一些示例性环结构中，五元杂环与芳基稠合。示例性环结构包括但不限于吡啶离子，吡唑离子，苯

并吡咯烷鎗离子，苯并咪唑鎗离子，苯并三唑鎗离子，苯并异噁唑鎗离子，苯并噁唑鎗离子，苯并噻唑鎗离子，苯并异噻唑鎗离子，苯并噁二唑鎗离子，苯并噁三唑鎗离子，苯并二噁唑鎗离子，苯并噁噻唑鎗离子，卟啉离子和嘌呤鎗离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的苯并噁唑鎗离子或苯并噻唑鎗离子。

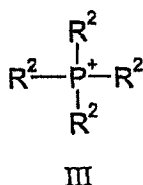
含有带正电荷的氮原子的适合六元杂环的例子包括但不限于吡啶鎗离子，哒嗪鎗离子，嘧啶鎗离子，吡嗪鎗离子，哌嗪鎗离子，三嗪鎗离子，噁嗪鎗离子，哌啶鎗离子，噁噻嗪鎗离子，噁二嗪鎗离子和吗啉鎗离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，或羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的吡啶鎗离子或吗啉鎗离子。

六元杂环可以与另一个环稠合。在一些示例性环结构中，六元杂环与芳基稠合。示例性环结构包括但不限于异喹啉鎗离子，喹啉鎗离子，噌啉鎗离子，喹唑啉鎗离子，苯并吡嗪鎗离子，苯并哌嗪鎗离子，苯并三嗪鎗离子，苯并噁嗪鎗离子，苯并哌啶鎗离子，苯并噁噻嗪鎗离子，苯并噁二嗪鎗离子，苯并吗啉鎗离子，蔡啶鎗离子和吡啶鎗离子。这些离子可以是未取代的或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，或羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。

含有带正电荷的氮原子的适合七元杂环的例子包括例如氮杂茛鎗离子和二氮杂茛鎗离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。

双环的杂环例子包括但不限于 N-烷基化或 N-质子化的 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和 N-烷基化或 N-质子化的 1-氮杂双环[2.2.2]辛烷，它们可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。

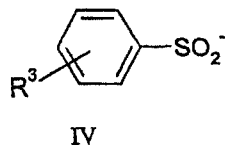
在其他实施方案中，芳基亚磺酸盐的阳离子含有式 III 的带正电荷的磷原子



其中每个 R^2 独立地是未取代的或取代的烷基或芳基。烷基可以用羟基所取代。芳基可以用烷基，羟基或其组合所取代。

在式 III 的一些例子中，所有的 R^2 是芳基。例如，阳离子可以是四苯基磷鎓离子。在其他例子中，一个、两个或三个 R^2 是芳基，其余 R^2 是 C_{2-30} 烷基。

一些芳基亚磺酸盐具有式 IV 的阴离子和含有带正电荷的氮原子的阳离子



在式 IV 中， R^3 可以在苯环的邻、对或间位，并且是吸电子基，该吸电子基选自卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基或氨基羰基。在一些化合物， R^3 选自氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，

磺基, 烷氧基磺酰基, 芳氧基磺酰基, 全氟烷基磺酰基或烷基磺酰基。在其他化合物中, R^3 是卤素, 氰基或烷氧基羰基。

式 IV 中 R^3 在苯环对位的具体实例包括 4-氰基苯亚磺酸盐, 4-氯苯亚磺酸盐, 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐和 4-三氟甲基苯亚磺酸盐。 R^3 在苯环间位的具体例子包括 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

对于一些应用而言, 芳基亚磺酸盐包括式 IV 的阴离子和四烷基铵离子的阳离子。四烷基铵离子的各烷基可以相同或不同, 通常含有 2~30 个碳原子。例如, 烷基可以含有 4~30 个碳原子, 8~30 个碳原子, 3~10 个碳原子, 4~10 个碳原子, 4~8 个碳原子, 或 4~6 个碳原子。具体的芳基亚磺酸盐包括但不限于四丁基铵 4-氯苯亚磺酸盐, 四丁基铵 4-氰基苯亚磺酸盐, 四丁基铵 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐, 四丁基铵 4-三氟甲基苯亚磺酸盐, 和四丁基铵 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

电子供体的其他具体实例包括但不限于四丁基铵 1-萘亚磺酸盐, 四丁基铵 2-萘亚磺酸盐和四丁基铵 1-蒽醌亚磺酸盐, 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐, N,N-二甲基吗啉鎓 4-氰基苯亚磺酸盐, 3-乙基-2-甲基苯并咪唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐, 1-甲基-4-氮杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷 4-氰基苯亚磺酸盐和 N-十六烷基吡啶鎓 4-氰基苯亚磺酸盐。

在一些实施方案中, 芳基亚磺酸盐在室温下可以是纯化合物, 而不发生氧化降解。例如, 一些芳基亚磺酸盐可以贮存大于 1 天, 大于 2 天, 大于 1 周, 大于 2 周, 或大于 1 个月。在室温(即, 20°C~25°C)下氧化 50%的化合物所需的时间($t_{1/2}$), 可用于比较各种芳基亚磺酸盐的氧化降解的相对难易性。可使用 K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Chapter 2, VCH, New York, 1990 中所述的准一级动力学来计算 $t_{1/2}$ 。

芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为+0.4~0.0 伏。在一些实施方案中,电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为+0.08~0.3 伏或+0.08~+0.2 伏。

组合物中的另一种组分是在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0 伏的电子受体。在一些实施方案中,电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.1~-1.0 伏, 0.0~-1.0 伏, -0.1~-1.0 伏, 或-0.5~-1.0 伏。

适合的电子受体包括但不限于氧化态的金属离子、过硫酸盐、过氧化物、碘鎓盐, 六芳基二咪唑或其组合。在一些应用中,选择的电子受体可以溶解在能够发生自由基聚合反应的单体中。

如果电子受体是氧化态的金属离子,过氧化物,过硫酸盐或其组合,那么在引发剂体系中,在使用之前电子受体通常不与电子供体混合。这些电子受体经常可以与电子供体在室温(即, 20°C~25°C)或高温(例如, 150°C)下在相对较短时间内(例如, 小于 1 小时, 小于 30 分钟, 小于 10 分钟, 或小于 5 分钟)反应。含有氧化态的金属离子,过氧化物,或过硫酸盐的引发剂体系通常不需要敏化剂来活化引发剂体系。这种引发剂体系可以在没有光化射线活化的情况下引发(即, 引发剂体系是热体系)。

适合的电子受体金属离子包括例如族 III 金属,过渡金属和镧系金属的离子。具体的金属离子包括但不限于 Fe (III), Co (III), Ag (I), Ag (II), Cu (II), Ce (III), Al (III), Mo (VI)和 Zn (II)。适合的电子受体过氧化物包括苯甲酰过氧化物,月桂基过氧化物等。适合的电子受体过硫酸盐包括例如过硫酸铵,四烷基过硫酸铵(例如,四丁基过硫酸铵)等。

在一些实施方案中，电子受体不包括氧化态的金属离子，过氧化物或过硫酸盐。例如，如果引发剂体系用在光聚合方法中(即，引发剂是光引发剂体系)，那么选择的电子受体通常在室温下不与电子供体直接反应。在用敏化剂激发光引发剂体系的活化之前，电子受体和电子供体通常可以在一起贮存至少 1 天。适用于光聚合反应的电子受体包括但不限于碘鎓盐，六芳基二咪唑或其组合。在一些光引发剂体系中，加入含羟基材料以增强贮存稳定性。

在一些应用中，特别是使用光引发剂体系的应用中，电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.1~-1.0 伏，0.0~-1.0 伏，-0.1~-1.0 伏，或 -0.5~-1.0 伏。具有这种还原电势的电子受体包括碘鎓盐。碘鎓盐经常是二芳基碘鎓盐。二芳基碘鎓盐可以与芳基亚磺酸盐和可聚合的材料混合，形成稳定的组合物。

适合的碘鎓盐更详细地公开在美国专利 3,729,313; 3,741,769; 3,808,006; 4,250,053; 4,394,403; 5,545,676; 和 5,998,495 中。碘鎓盐可以是简单盐，金属络合盐或其组合。简单盐的例子包括具有阴离子的那些(如卤化物，磺酸盐，羧酸盐，或其组合)。金属络合盐的例子包括具有阴离子的那些，如六氟磷酸盐，六氟砷酸盐，六氟锑酸盐，五氟羟基锑酸盐，四氟硼酸盐，四(五氟苯基)硼酸盐，或其组合。

可以根据 Beringer 等人, J. Am. Chem. Soc., 81,342 (1959)的教导，通过使相应的碘鎓简单盐(如，例如，二苯基碘鎓氯化物或二苯基碘鎓亚硫酸氢盐)的置换反应来制备碘鎓金属络合盐。在具体例子中，可以通过将含有氟硼酸银，氟硼酸和磷酸的水溶液加到二苯基碘鎓氯化物的水溶液中，从而来制备金属配合盐二苯基碘鎓四氟硼酸盐。可以过滤出沉淀的卤化银，浓缩滤液，得到二苯基碘鎓四氟硼酸盐，可用重结晶进行纯化。

可以根据上述 Beringer 等人所述的来制备二芳基碘鎓简单盐，这

类方法包括在硫酸中使两种芳香化合物与硫酸碘酰偶联；在乙酸-乙酸酐中使两种芳香化合物与碘酸盐偶联；在酸存在下使两种芳香化合物与碘丙烯酸酯偶联；或在酸存在下使亚碘酰化合物(例如，亚碘酰二乙酸酯)或三碘基化合物与其他芳香化合物缩合。

示例性二芳基碘鎗盐包括二苯基碘鎗氯化物，二苯基碘鎗四氟硼酸盐，二(4-甲基苯基)碘鎗四氟硼酸盐，苯基-4-甲基苯基碘鎗四氟硼酸盐，二(4-庚基苯基)碘鎗四氟硼酸盐，苯基-4-庚基苯基碘鎗四氟硼酸盐，二(3-硝基苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(4-氯苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(萘基)碘鎗四氟硼酸盐，二(4-三氟甲基苯基)碘鎗四氟硼酸盐，二苯基碘鎗六氟磷酸盐，二(4-甲基苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二苯基碘鎗六氟砷酸盐，二(4-苯氧基苯基)碘鎗四氟硼酸盐，苯基-2-噻吩基碘鎗六氟磷酸盐，3,5-二甲基吡啶基-4-苯基碘鎗六氟磷酸盐，二苯基碘鎗六氟锑酸盐，2,2'-二苯基碘鎗四氟硼酸盐，二(2,4-二氯苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(4-溴苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(4-甲氧基苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(3-羧基苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(3-甲氧基羰基苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(3-甲氧基磺酰基苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(4-乙酰氨基苯基)碘鎗六氟磷酸盐，二(2-苯并噻吩基)碘鎗六氟磷酸盐，二苯基碘鎗六氟锑酸盐和二苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐。

在一些应用中，电子受体是二苯基碘鎗氯化物，二苯基碘鎗六氟磷酸盐，二苯基碘鎗四氟硼酸盐，二苯基碘鎗六氟锑酸盐，二苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐，或其组合。这些电子受体可以促进快速反应，并且与一些其他碘鎗盐相比，更易溶解在惰性有机溶剂中。

引发剂体系可以包括六芳基二咪唑化合物作为电子受体。这种化合物可按照 J. Org. Chem., 36, 2762 (1971)所述的来合成。六芳基二咪唑商业上可以商品名 SPEEDCURE BCIM 从 Lambson, West Yorkshire, England 得到。

对于光引发剂体系的组合物而言，当电子受体溶解在适合的溶剂如醇或烯键式不饱和单体中时，经常形成对眼睛是无色的溶液。电子受体在醇中的溶液通常在电磁光谱的可见光区域不吸收。即，在 350 nm 时电子受体的摩尔消光系数可以小于 100 或小于 $50 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

电子供体的氧化电势可以大于，等于或小于电子受体的还原电势。在一些实施方案中，芳基亚磺酸盐的氧化电势比电子受体的还原电势更为正值。在室温下在能够发生自由基聚合反应的单体存在下或在没有光化射线时，这种组合物的反应性较低。在其他实施方案中，电子受体的还原电势比芳基亚磺酸盐的氧化电势更为正值。在能够发生自由基聚合反应的单体存在下，这种组合物经混合易于反应。反应性也受其他因素的影响，如芳基亚磺酸盐和电子受体的浓度，温度和在可固化的组合物中其他成分的性质(例如，存在含羟基化合物会降低组合物的反应性)。

组合物还可以包括敏化剂。加入敏化剂使组合物可以用作光聚合方法的引发剂体系。光化射线可用于形成受激敏化剂。电子供体可以向受激敏化剂提供电子，从而形成被还原的敏化剂，即游离阴离子。这种游离阴离子可以向电子受体提供电子，从而得到引发自由基。敏化剂可以是染料，颜料或其组合。

适合的染料敏化剂包括但不限于酮(例如，单酮和二酮)，香豆素染料(例如，酮代香豆素，如 Coumarin 153)，氧杂蒽染料(例如，Rose Bengal 和 Rhodamine 6G)，吖啶染料，噻唑染料，噻嗪染料(例如，亚甲基蓝和亚甲基紫)，嘧啶染料(例如，Basic Blue 3 和 Nile Blue Chloride)，吡啶染料(例如，甲基橙)，氨基酮染料，卟啉(例如，四氮杂卟啉)，芳香多环烃，对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物，氨基三芳基甲烷，菁类染料(例如，Biochemistry, 12,3315 (1974)中所述的菁类染料)，斯夸利姆(Squarylium)染料，吡啶鎓染料，苯并吡啶鎓(benzopyrylium)染料，和三芳基甲烷(例如，Malachite Green)。在一些应用中，敏化剂包括氧杂蒽，

单酮，二酮或其组合。其他适合的敏化染料公开在 F. J., Green, The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI (1990)中。

在一些实施方案中，敏化剂是氧杂蒽染料，如荧光素，罗丹明，曙红和派若宁。

示例性单酮包括 2,2-二羟基二苯甲酮，4,4-二羟基二苯甲酮，2,4-二羟基二苯甲酮，二-2-吡啶基酮，二-2-呋喃基酮，二-2-巯基苯基酮，苯偶姻，茚酮，查耳酮，Michler 酮，2-氟-9-茚酮，2-氯巯基咕吨酮，苯乙酮，二苯甲酮，1-或 2-萘乙酮，9-乙酰基蒽，2-、3-或 9-乙酰基菲，4-乙酰基联苯，苯丙酮，苯正丁酮，苯戊酮，2-、3-或 4-乙酰基吡啶，3-乙酰基香豆素等。

示例性二酮包括芳烷基二酮如蒽醌，菲醌，o-、m-和 p-二乙酰基苯，1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-和 1,8 二乙酰基萘，1,5-、1,8-和 9,10-二乙酰基蒽等。示例性 α -二酮包括 2,3-丁二酮，2,3-戊二酮，2,3-己二酮，3,4-己二酮，2,3-庚二酮，3,4-庚二酮，2,3-辛二酮，4,5-辛二酮，苯偶酰，2,2'-、3,3'-和 4,4'-二羟基苯偶酰，糠偶酰，二-3,3'-吡啶基乙二酮，2,3-硼烷二酮(樟脑醌)，二乙酰基，1,2-环己二酮，1,2-萘醌，茈醌等。

染料的摩尔消光系数约 $150,000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在一些应用中，染料的摩尔消光系数为 $85,000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ， $70,000$ ， $50,000$ ， $30,000$ ， $10,000$ ，或 $5,000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

对于需要深层固化的应用而言(例如，固化高度填充的复合体(如牙科复合体)或固化厚样品)，通常选择的敏化剂其消光系数小于 $1000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在一些例子中，在光聚合用的光化射线的波长下，消光系数小于 500 或小于 $100 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。例如 α -二酮是适于这种应用的

敏化剂。

敏化剂也可以是美国专利 4,959,297 和 4,257,915 中所述的颜料，在此引入专利的全部内容作为参考。适合的无机颜料包括但不限于二氧化钛，钛酸锶，钛酸钡，氧化锌，硫化锌，硒化锌，硫化镉，硒化镉，碲化镉，或其组合。适合的有机颜料包括但不限于酞菁蓝(颜料蓝 15)，铜多氯酞菁绿(颜料绿 7)，铜多溴氯酞菁(颜料绿 36)，花猩红(染红 29)，朱红(颜料红 23)，栗红，枣红，花二酞(花红)，和在 "Pigments-Inorganic" and "Pigments-Organic", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, Volume 17, 页 788-817, John Wiley and Sons, New York, 1982 中公开的那些。有机颜料也可以是半导体聚合物，公开在 Y. M. Paushkin 等人, Organic Polymeric Semiconductors, John Wiley & Sons, New York, 1974 和 J. M. Pearson, Pure and Appl. Chem., 49, 463-477 (1977)中。

组合物还可以包括能够使用自由基聚合反应聚合的单体。单体通常含有至少一个烯键式不饱和双键。单体，例如，可以是单丙烯酸酯，二丙烯酸酯，多丙烯酸酯，单甲基丙烯酸酯，二甲基丙烯酸酯，多甲基丙烯酸酯，或其组合。单体可以是未取代的或用羟基取代的。示例性单体包括丙烯酸甲基酯，甲基丙烯酸甲基酯，丙烯酸乙基酯，甲基丙烯酸乙基酯，丙烯酸异丙基酯，甲基丙烯酸异丙基酯，丙烯酸正己基酯，丙烯酸硬脂基酯，丙烯酸烯丙基酯，丙烯酸甘油酯，二丙烯酸甘油酯，三丙烯酸甘油酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸二乙二醇酯，二丙烯酸三乙二醇酯，二丙烯酸 1,3-丙二醇酯，二甲基丙烯酸 1,3-丙二醇酯，三羟基甲基丙烷三丙烯酸酯，三甲基丙烯酸 1,2,4-丁三醇酯，二丙烯酸 1,4-环己二醇酯，三丙烯酸季戊四醇酯，四丙烯酸季戊四醇酯，四甲基丙烯酸季戊四醇酯，山梨糖醇六丙烯酸酯，双[1-(2-丙烯酰氧基)]-p-乙氧基苯基二甲基甲烷，双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-p-丙氧基苯基二甲基甲烷，和三羟基乙基-异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯。单体也可以是平均分子量(M_n)为 200~500 的聚乙二醇的二-丙烯酸酯和二-甲基丙烯酸

酯；丙烯酸酯化的单体的可共聚合的混合物，如公开在美国专利 4,652,274 中的那些；丙烯酸酯化的单体，如公开在美国专利 4,642,126 中的那些；不饱和酰胺，如亚甲基二-芳基酰胺，亚甲基二-甲基丙烯酰胺，1,6-六亚甲基二-丙烯酰胺，二亚乙基三胺三-丙烯酰胺，和甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰氨基乙基酯；和乙烯基单体，如苯乙烯，邻苯二甲酸二烯丙基酯，琥珀酸二乙烯基酯，己二酸二乙烯基酯，和邻苯二甲酸二乙烯基酯。需要时，可以使用两种或多种单体的混合物。

一些组合物，如发生光聚合反应的那些，可以包括含羟基材料。含羟基材料可以提高一些组合物的贮存稳定性。含羟基材料，例如，可以是醇，含羟基单体或其组合。

适合的醇包括但不限于甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，2-甲基-2-丙醇，1-丁醇，2-丁醇，1-戊醇，新戊醇，3-戊醇，1-己醇，1-庚醇，1-辛醇，2-苯氧基乙醇，环戊醇，环己醇，环己基甲醇，3-环己基-1-丙醇，2-降莰烷甲醇，和四氢糠醇。

醇可以是二元醇或多元醇。适合的二醇包括尺寸从乙二醇到聚乙二醇的物质。示例性二元醇或多元醇包括但不限于 1,2-乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,3-丁二醇，2-甲基-1,3-丙二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，2-乙基-1,6-己二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,8-辛二醇，新戊二醇，甘油，三羟甲基丙烷，1,2,6-己三醇，三羟甲基乙烷，季戊四醇，对环己二醇，甘露醇，山梨糖醇，二乙二醇，三乙二醇，四乙二醇，甘油，2-乙基-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇，2-乙基-1,3-戊二醇，1,4-环己烷二甲醇，和 1,4-苯-二甲醇。其他有用的多元醇公开在美国专利 4,503,211 中。

高分子量多元醇包括分子量(M_n)为 200~20,000 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷聚合物，如从 Dow Chemical Co., Midland, MI 以商品名 CARBOWAX 得到的聚环氧乙烷；分子量(M_n)为 200~5,000 的己内酯多

元醇，如从 Dow Chemical Co., Midland, MI 以商品名 TONE 得到的多元醇；分子量(M_n)为 200~4,000 的聚四亚甲基醚乙二醇，如从 DuPont, Wilmington, DE 以商品名 TERATHANE 和从 BASF, Mount Olive, NJ 以商品名 POLYTHF 250 得到的材料；聚乙二醇，如从 Dow Chemical Co., Midland, MI 以商品名 PEG 200 得到的材料；羟基-末端的聚丁二烯树脂，如从 Atofina, Philadelphia, PA 以商品名 POLYBD 得到的材料；苯氧基树脂，如从 Phenoxy Associates, Rock Hill, S.C. 得到的那些；和其他供应商提供的相似材料。

适合的含羟基单体包括羟基取代的丙烯酸酯或羟基取代的甲基丙烯酸酯。示例性含羟基单体包括丙烯酸 2-羟基乙基酯，甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯，丙烯酸 4-羟基丁基酯，甲基丙烯酸 4-羟基丁基酯，丙烯酸甘油酯，二丙烯酸甘油酯，甲基丙烯酸甘油酯，二甲基丙烯酸甘油酯等。在一些应用中，所有的单体都是含羟基材料。

引发剂体系各组分存在量有效地使烯键式不饱和单体自由基聚合。电子供体和电子受体的量会影响聚合反应的动力学和组合物的保存期。反应速率通常随电子受体和电子供体的浓度增加而增加。随着电子供体和电子受体的浓度增加，保存期通常缩短。

在一些应用中，按单体重量计，电子供体和电子受体每种存在量为 4wt.%。电子供体和电子受体的量可以相同或不同。在一些实施方案中，按单体重量计，电子供体和电子受体每种存在量为 3wt.%，2wt.%，1wt.% 或 0.5wt.%。例如，按单体重量计，电子供体和电子受体每种存在量为 0.1~4wt.%，0.1~3wt.%，0.1~2wt.% 或 0.5~1wt.%。

如果存在敏化剂，那么按单体重量计通常用量为 4wt.%。在一些应用中，按单体重量计，敏化剂存在量为 3wt.%、2wt.%、1wt.% 或 0.5wt.%。例如，按单体重量计，敏化剂存在量为 5 ppm~4wt.%、10 ppm~2wt.%、15 ppm~1wt.% 或 20 ppm~0.5wt.%。

组合物可以含有多种添加剂，这取决于聚合材料的目标用途。适合的添加剂包括溶剂，稀释剂，树脂，粘合剂，增塑剂，无机和有机增强或延伸填料，触变剂，UV吸收剂，药物等。

在一些实施方案中，选择组合物的组分，以提供有用的固化速率、固化深度和保存期的组合。一些组合物固化很好，即使装填有大量填料时。这种组合物可用于形成泡沫、成型品、粘合剂、填充或增强的复合体、研磨剂、堵缝和密封制剂，铸型制剂，封装制剂，浸渍和涂覆制剂等。

组合物的适合应用包括但不限于石墨艺术显像(例如，保持颜色体系，可固化油墨，和无银显像)，印刷板(例如，投影板和激光板)，光致抗蚀剂，印刷电路板用的掩模，涂覆的研磨剂，磁性介质，光可固化的粘合剂(例如，正牙和一般的粘合应用)，和光可固化的复合体(例如，自体修复和牙科修复)，保护涂层，和耐磨涂层。组合物也适用于多光子过程，其中使用高强度/短脉冲激光及适合的染料和共反应物，从而制得用于成像、微复制和立体显影应用的可聚合的组合物。组合物可用于本领域所属技术人员已知的其他应用中。

聚合方法

本发明也提供使用自由基聚合反应聚合烯键式不饱和单体的方法。该方法可以是光聚合方法，热聚合方法或其组合。

光聚合方法包括用光化射线照射可光聚合的组合物，直到可光聚合的组合物胶凝或硬化。可光聚合的组合物包括光引发剂体系和能够发生自由基聚合反应的单体(即，烯键式不饱和单体)。三种组分通常用于光引发剂体系中：电子供体，电子受体和敏化剂。在光聚合方法的一些实施方案中，在使用之前将可光聚合的组合物混合到一起并贮存至少1天。

光引发剂体系中的电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，并包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0 伏。在一些实施方案中，电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.1~-1.0 伏，0.0~-1.0 伏，-0.1~-1.0 伏，或-0.5~-1.0 伏。经常选择适用于光聚合方法的电子受体，使其至少在室温下不直接与芳基亚磺酸盐电子供体反应。电子受体溶解在适合的溶剂如醇或溶解在烯键式不饱和单体中的溶液对眼睛通常是无色的。示例性电子受体包括六芳基二咪唑和二芳基碘鎓盐。

可光聚合的组合物可以包括各种不同类别的敏化剂，如染料，有机颜料，无机颜料或其组合。在一些实施方案中，敏化剂可以改变颜色，表明聚合材料已被固化。颜色变化可归因于敏化剂的化学变化。

通过用波长为 250~1000 纳米的光化射线照射敏化剂，可以活化光引发剂体系。在一些应用中，光化射线的波长为 300~1000 纳米，为 350~1000 纳米，为 250~850 纳米，为 250~800 纳米，为 400~800 纳米，为 425~800 纳米，或为 450~800 纳米。电子供体可以向受激敏化剂提供电子。敏化剂被还原，电子供体被氧化。被还原的敏化剂是能够向电子受体提供电子的游离阴离子，从而产生聚合反应的引发自由基。引发自由基是被还原的电子受体。在一些例子中，被氧化的电子供体

是也能够用作用于聚合反应引发自由基的游离基物质。

适于光聚合方法的单体通常包括烯键式不饱和单体，如单丙烯酸酯，单甲基丙烯酸酯，二丙烯酸酯，二甲基丙烯酸酯，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，或其组合。在一些应用中，至少一些单体是含羟基单体，如羟基取代的丙烯酸酯或羟基取代的甲基丙烯酸酯。

含有光引发剂体系的可光聚合的组合物通常包括含羟基材料。适合的含羟基材料包括，例如，醇，含羟基单体或其组合。含羟基材料的量可以改变在使用之前聚合组合物的保存时间。贮存稳定性经常随可光聚合的组合物中含羟基材料量的增加而增加。在一些应用中，按可光聚合的组合物重量计，可光聚合的组合物包括不小于 5wt.%，不小于 10wt.%，不小于 20wt.%，不小于 30wt.%，或不小于 40wt.% 的含羟基材料。

在一些实施方案中，使用可见光激发敏化剂和活化可光聚合的组合物。这是有利的，因为可以使用相对便宜的光源。在电磁光谱的可见光区域发光的光源比例如在紫外区域发光的光源便宜。也可以使用包括紫外光或紫外光和可见光混合的其他光源。常用光源包括但不限于汞蒸气放电灯，碳弧，钨灯，氙灯，日光，激光，发光二极管等。

本发明也提供一种聚合方法，包括形成可聚合的组合物和使该可聚合的组合物反应。可聚合的组合物包括烯键式不饱和单体，在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏的电子供体，和在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏的电子受体。该电子供体包括芳基亚磺酸盐。该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30}

芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

在热引发的自由基聚合反应中，选择的电子受体经常直接与电子供体反应，从而形成被还原的电子受体。被还原的电子受体可以是能够用作聚合反应中的引发自由基的游离基。电子供体和受体间的反应可以在室温(即， $20^{\circ}C \sim 25^{\circ}C$)或高温(例如， $150^{\circ}C$)下进行。电子受体和电子供体经常保存在不同的容器中(即，没有混合在一起)，直到需要聚合时。

适合的电子受体包括氧化态的金属离子，过氧化物和过硫酸盐。通常不需要敏化剂来活化引发剂体系。然而，需要时可以加入敏化剂，以加速光化射线存在下的反应性。

可以使用任何烯键式不饱和单体。单体通常是单丙烯酸酯，单甲基丙烯酸酯，二丙烯酸酯，二甲基丙烯酸酯，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯或其组合。单体可以是未取代的或用羟基所取代的。

实施例

除非另有所指，本文中：

溶剂和试剂从 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 得到，或可按公知方法合成；

循环伏安法用的电化学仪器从 Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN 得到；

N,N-二甲基甲酰胺从 EM Science, Gibbstown, NJ 得到；

4-(三氟甲基)苯磺酰氯从 Alfa Aesar, Ward Hill, MA 得到；

术语"emim"指 1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子；

术语"4-HBA"指丙烯酸 4-羟基丁基酯；

术语"HEA"指丙烯酸 2-羟基乙基酯；

术语"KL68 Dye"指染料二-[4-(二苯基氨基)苯乙烯基]-1-(2-乙基己

氧基)4-(甲氧基)苯;

术语"菁类 1"指 3-甲基-2-[5-(3-甲基-2-苯并噻唑啉基)-1,3-戊二烯基]苯并噻唑碘鎓, 并根据 Biochemistry, 13 (42), 3315-3330 (1974)中所公开的一般方法来制备;

术语"SR339"指丙烯酸 2-苯氧基乙基酯, 从 Sartomer Co. Inc., Exton, PA 得到;

术语"SR238"指二丙烯酸 1,6-己二醇酯, 从 Sartomer Co. Inc., Exton, PA 得到;

术语"SR399"指五丙烯酸季戊四醇酯, 从 Sartomer Co. Inc., Exton, PA 得到;

术语"SR351"指三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 从 Sartomer Co. Inc., Exton, PA 得到;

术语"IR140"指 5,5'-二氯-11-二苯基氨基-3,3'-二乙基-10,12-亚乙基硫杂三羧菁高氯酸盐; 和

术语"IR780 碘化物"指 2-[2-[2-氯-3-[(1,3-二氢-3,3-二甲基-1-丙基-2H-亚吲哚-2-基)亚乙基]-1-环己烯-1-基]乙炔基]-3,3-二甲基-1-丙基吲哚鎓碘化物。

方法

氧化电势的测量

使用 EG&G PARC Model 175 Universal Programmer 联合安装有 Princeton Applied Research Model 179 数字库仑计和 Model 178 静电计的 Princeton Applied Research Model 173 稳压器/恒流器, 来进行示例性芳基亚磺酸盐的电化学测量。使用 Model DI-151R5 波形记录系统(从 DATAQ Instruments, Inc., Akron, OH 得到)使信号数字化, 然后在 Dell OptiPlex XM 590 pc 上保存并分析。以 100 mV/sec 的扫描速率进行扫描。

使用三电极结构进行电化学测量: 参考电极, 工作电极和反电极。参考电极是烧结玻璃电极(从 Sargent Welch, Buffalo Grove, IL 得到),

加入有在乙腈中的 0.01M AgNO_3 ，安装有直径 1 mm、长度约 19 cm 的银线。反电极是直径为 1.0 mm、长度约 16 cm(全长)的铂线，形成卷，卷直径约 10 mm，卷长度约 7.5 cm。工作电极是玻璃态碳电极，直径约 3.5 mm (从 BAS, Inc., West Lafayette, Indiana 得到)。首先使用 3.0 微米氧化铝粉末/去离子水浆料，然后使用 0.3 微米 α 氧化铝粉末/去离子水浆料，使玻璃态碳电极抛光。抛光粉末从 Buehler LTD, Evanston, IL 得到。

每个电池是 50mL 四颈圆底烧瓶。使用适合尺寸的橡胶隔膜将每个电极密封在烧瓶中。第四个入口用于引入氩气，以除去氧，并使各电池没有空气水汽。

支持电解质是四丁基六氟磷酸铵(TBA PF_6) (从 Southwestern Analytical Chemicals, Inc., Austin, TX 得到)。在每次实验之前， TBA PF_6 在 80-90°C 的真空炉中干燥过夜。溶剂是 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)，使用时未进一步纯化。在氩气气氛中，通过注射器将溶剂转移到电化学电池中，以最小化空气水汽的吸收。

首先通过制备 0.1 摩尔 TBA PF_6 的 DMF 溶液，来进行电化学测量。将溶液加到电池中，该电池带有较小的磁力搅拌棒，同时氩气流过电池。在将参考电极和反电极与仪器连接之后，如上所述将工作电极抛光，然后插进电池中。在将示例性化合物加到电池中之前进行背景扫描。然后，将约 10mg 的化合物加到电池中，溶解后，进行测量，记录氧化电势。在第一次扫描时，测定峰电流时氧化或还原反应的电势。在这种结构中，在相同的电解质溶液中，二茂铁对参考电极的氧化电势为+0.1 伏。

氧化稳定性的测量

通过质子核磁共振谱测定示例性取代的芳基亚磺酸盐的氧化稳定性。定期得到化合物在乙腈- d_3 中的溶液的光谱。阳离子中烷基的共振

用作内标，用以分析阴离子的氧化。

制备实施例 1

制备 4-氰基苯磺酰氯

通过将固体在可再密封的塑料袋中混合，并手动捏合，摇动袋子，得到 4-羧基苯磺酰胺(188g)和 PCl_5 (430g)的均匀混合物。将混合物转移至圆底烧瓶，该烧瓶安装有磁力搅拌棒和软管接头，软管接头与氮气源连接。在油浴中将烧瓶缓慢加热至 60°C ，并在 60°C 下保持 5 小时，同时搅拌混合物。然后将软管接头通过用干冰冷却的汽水阀与吸水器连接，将油浴的温度升至 110°C ，同时抽吸烧瓶，液体被蒸馏进汽水阀中。当蒸馏速率变慢时，将软管接头再次与氮源连接，将油浴温度升至 155°C 。13 小时后，将软管接头通过汽水阀再次与吸水器连接，蒸馏出更多的液体。然后将反应烧瓶冷却至室温，此期间固化出棕色产物。使用 Kugelrohr 蒸馏器(从 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 得到)，在 150°C 的温度和 0.07mmHg 的压力下，将粗产物真空蒸馏进在冰浴中冷却的收集器中。用 CH_2Cl_2 从收集器中洗涤出固体黄色蒸馏物，溶液在旋转蒸发仪上浓缩至干，得到 167.4g 产品。

制备实施例 2

制备 4-乙氧基羰基苯磺酸钾

将 4-羧基苯磺酸钠(75g)与去离子水(1200mL)的混合物加热到 60°C ，直到固体溶解。使这种溶液通过强酸性离子交换树脂的柱(以商品名 AMBERLITE IR-120 (PLUS)从 Rohm 和 Haas Co., Philadelphia, PA 得到)，通过相继用去离子水，浓 HCl 水溶液和去离子水洗涤，直到洗出液的 pH 约 5.5，已经使柱子酸化。然后向柱子中加入 4-羧基苯磺酸钠的溶液，然后用去离子水洗涤，直到总共收集到 2L 洗出液。用旋转蒸发仪除去去离子水，生成的中间体在 50°C 的真空炉中干燥过夜。

然后将中间体溶解在圆底烧瓶中的无水乙醇(1L)中，该烧瓶安装有磁力搅拌棒、冷凝管和与氮气源连接的软管接头。该溶液在 100°C

的油浴中搅拌加热过夜。再将 500mL 乙醇加到烧瓶中，继续再加热搅拌 4 小时。溶液冷却至室温，用 KOH 醇溶液中和到溴百里酚蓝终点。从溶液中析出产物，真空过滤分离，用无水乙醇洗涤，室温下干燥过夜，得到 75.1g 产品。

制备实施例 3

制备 4-乙氧基羰基苯磺酰氯

向安装有磁力搅拌棒和与氮气源连接的软管接头的圆底烧瓶中加入 4-乙氧基羰基苯磺酸钾(75.1 g)溶解在乙腈(300mL)和环丁砜(100mL)的 3:1 (v/v)混合物中的溶液。搅拌溶液的同时，缓慢加入 POCl₃ (55mL)，搅拌混合物在氮气中于 75°C 下加热 3 小时。将多相反应混合物冷却至室温，然后使用旋转蒸发仪浓缩。然后将烧瓶在冰浴中冷却，将冰加到烧瓶内的混合物中。产物结晶成白色固体，过滤，用冷去离子水洗涤。在室温和 3mmHg 下真空干燥产品 2 小时，得到 76g 白色固体。

制备实施例 4

制备 1-氯磺酰基蒽醌

将蒽醌-1-磺酸钠(50.0g)与 POCl₃ (31mL)和环丁砜(100mL)与乙腈(200mL)的 1:2 (v/v)混合物混合。搅拌混合物，并在氮气中加热到 110°C 达 44 小时。混合物冷却至室温，然后在冰箱中进一步冷却。过滤混合物，将滤液倒在烧杯中的冰上，搅拌混合物 1 小时。过滤出棕色沉淀，用去离子水洗涤，真空干燥，然后在 45°C 和小于 1mmHg 压力的真空炉中干燥过夜，得到 12.08g 产物，棕色固体。

制备实施例 5-8

制备取代的碱金属苯亚磺酸盐

通过水解商业上可得到的或按制备实施例 1 和 3 制备的取代的苯磺酰氯，来制备取代的碱金属苯亚磺酸盐。在 75°C 下，将每种取代的苯磺酰氯在圆底烧瓶中的去离子水中搅拌 3 小时，浓度为 0.2g 取代的苯磺酰氯/毫升去离子水，圆底烧瓶还含有 2.5 当量的 Na₂SO₃ 和 2.5 当

量的 NaHCO_3 。每种反应混合物冷却至室温,然后在冰箱中冷却至 10°C 。用浓硫酸酸化每种冷溶液,直到 pH 小于 1。

用乙酸乙酯萃取每种沉淀的固体,然后使用旋转蒸发仪将有机相蒸发至干,得到取代的苯亚磺酸,无色固体。每种固体取代的苯亚磺酸溶解在甲醇中,得到约 10wt.%的溶液。然后将去离子水滴加到每种溶液中,直到刚好形成沉淀。然后将足量的甲醇加到溶液中,直到所有的固体溶解。用表 1 所示的碱金属氢氧化物(MOH)的 1M 水溶液中和每种甲醇水溶液,得到取代的碱金属取代的苯亚磺酸盐,其用旋转蒸发仪除去溶剂,进行分离。

表 1: 制备实施例 5-8

制备 实施例	苯磺酰氯	Wt. 苯磺酰氯	MOH	Wt. 苯亚磺酸盐
5	4-氰基	11.68g	NaOH	9.30g
6	4-乙氧基羰基	6.46g	LiOH	3.17g
7	4-氯	5.11g	LiOH	3.06g
8	4-三氟甲基	6.20g	NaOH	4.15g

制备实施例 9

制备 1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)苯

机械搅拌 4-甲氧基苯酚(100.0g)、干碳酸钾(166.7g)、乙腈(800mL)和 2-乙基己基溴(173.8g)的混合物,并加热回流 4 天。混合物冷却至室温,用 1.5L 去离子水稀释,然后分离有机相。用己烷萃取水相,合并的有机层用 1.0 摩尔/升 NaOH 水溶液洗涤两次,然后用 MgSO_4 干燥。减压除去溶剂,得到橙色油。减压蒸馏粗产物,得到 152g 透明油(bp $135-138^\circ\text{C}$, 0.4mmHg)。

制备实施例 10

制备 2,5-双(溴甲基)-1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)苯

搅拌下将制备实施例 9 的产物(50.0g), 多聚甲醛(30.0g)、乙酸(100mL)和 HBr (30%, 乙酸中, 100mL)的混合物加热至 70°C。反应自然地温热到 80°C, 多聚甲醛完全溶解, 得到橙色溶液。在 70°C 下加热并搅拌混合物 4 小时, 此后, 反应冷却至室温。用二氯甲烷(500mL)稀释混合物, 分离有机层, 用去离子水洗涤三次, 用饱和 NaHCO₃ 洗涤一次, 用 MgSO₄ 干燥。减压除去溶剂, 得到淡黄色固体, 用己烷重结晶, 得到 71.6g 浅黄色粉末。

制备实施例 11

制备 2-(2-乙基己氧基)-5-甲氧基-1,4-双(苄基)磷酸酯

搅拌制备实施例 10 的产物(28.26g)和亚磷酸三乙基酯(37.4g)的混合物, 并加热回流 6 h。冷却后, 高真空下加热产物, 除去残余的亚磷酸三乙基酯。得到粘性油, 几天后缓慢结晶, 使用时未进一步纯化。

制备实施例 12

制备二-[4-(二苯基氨基)苯乙烯基]-1-(2-乙基己氧基)-4-(甲氧基)苯 (KL68 Dye)

向制备实施例 11 的产物(11.60g)、4-二苯基氨基苯甲醛(12.34g)和干四氢呋喃(400mL)的混合物中滴加 1.0 M 叔丁醇钾的四氢呋喃(44mL)溶液, 同时搅拌混合物。室温下搅拌混合物 3 小时, 然后真空下除去溶剂。向残渣中加入去离子水(100mL), 用二氯甲烷萃取混合物几次。合并的有机层用饱和 NaCl 水溶液洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 然后真空下除去溶剂。用硅胶柱色谱纯化粗产物, 使用 30/70 (v/v)的二氯甲烷/己烷作为流动相。使用旋转蒸发仪除去溶剂, 得到 14.44g 产品, 亮绿色固体。

制备实施例 13

制备 N,N-二甲基吗啉鎓氢氧化物

在室温下, 向 N-甲基吗啉(10.0g)的 1,2-二氯乙烷(125mL)的搅拌溶液中加入碘甲烷(14.1g)。形成无色沉淀, 过滤, 相继用 1,2-二氯乙烷和

石油醚洗涤。固体在室温下空气中干燥，得到 21.3g 产品。将该产品的样品(1.0g)溶解在去离子水(2mL)中，并通过强碱性离子交换树脂柱(以商品名 DOWEX 1X2-100 从 Dow Chemical Co., Midland, MI 得到)，该柱已经相继用 10g 10% NaOH 水溶液和 200mL 去离子水洗涤过。用 25mL 去离子水从柱中洗涤出样品。使用旋转蒸发仪将洗脱液浓缩至干，使用真空炉在 50°C 下干燥过夜，得到产品，无色固体。

制备实施例 14

制备 1-甲基-4-氯杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷氢氧化物

在室温下，向 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(10.0g)的 1,2-二氯乙烷(100mL)的搅拌溶液中加入碘甲烷(12.7g)。形成无色沉淀，过滤，相继用 1,2-二氯乙烷和石油醚洗涤。固体在室温下空气中干燥，得到 21.3g 产品。所有的产品都溶解在去离子水(200mL)中，在室温下搅拌，同时将六氟磷酸铵(13.7g)缓慢加到溶液中。形成无色沉淀，真空过滤，用少量去离子水洗涤。固体在室温下空气中干燥过夜，使用真空炉在 60°C 下干燥过夜，得到 7.1g 产品。将该产品的样品(1.0g)溶解在去离子水(2mL)中，并通过强碱性离子交换树脂柱(以商品名 DOWEX 1X2-100 从 Dow Chemical Co., Midland, MI 得到)，该柱已经相继用 10g 10% NaOH 水溶液和 200mL 去离子水洗涤过。用 25mL 去离子水从柱中洗涤出样品。使用旋转蒸发仪将洗脱液浓缩至干，使用真空炉在 50°C 下干燥过夜，得到产品，无色固体。

制备实施例 15

制备 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓氯化物

使 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓碘化物(1.0g)的去离子水(20mL)溶液通过离子交换树脂柱(以商品名 DOWEX 1X2-100 从 Dow Chemical Co., Midland, MI 得到)，该柱已相继用去离子水(200mL)，饱和 NaCl 水溶液(50mL)和去离子水(200mL)洗涤过。用约 50mL 去离子水从柱中洗涤出产品，使用旋转蒸发仪浓缩至干，得到 0.73g 产品。

制备实施例 16-19

制备取代的四丁基苯亚磺酸铵

从相应的碱金属亚磺酸盐制备四丁基苯亚磺酸铵。每种碱金属亚磺酸盐溶解在去离子水中，得到 0.1M 溶液，用浓硫酸酸化，得到亚磺酸，无色沉淀。用乙酸乙酯萃取每种混合物，使用旋转蒸发仪将有机相蒸发至干。每种生成的固体溶解在 50% (v/v) 甲醇水溶液中，用四丁基氢氧化铵水溶液滴定这种溶液。使用旋转蒸发仪将每种混合物蒸发至干，得到产品，黄色油。每种化合物的 ^1H 和 ^{13}C NMR 光谱与预期结构相同。这些制剂的细节和氧化性和稳定性数据列于表 2 中。

表 2: 制备实施例 16-19

	制备实施例			
	16	17	18	19
碱金属苯亚磺酸盐	4-氯	4-乙氧基羰基	4-三氟甲基	4-氰基
Wt.碱金属苯亚磺酸盐	0.50g	0.58g	1.72g	2.00g
Wt.四丁基苯亚磺酸铵	0.98g	1.27g	3.51g	4.18g
E_{ox}	0.09V	0.11V	0.18V	0.15V
$t_{1/2}$ (天)	138	174	88	>300

制备实施例 20

制备 emim 4-甲基苯亚磺酸盐

在安装有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中，搅拌下将 4-甲基苯亚磺酸钠 (3.1g) 和无水乙醇 (80mL) 的混合物加热到约 75°C。混合物冷却至约 40°C，然后将 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物 (2.0g) 的无水乙醇 (20mL) 溶液加到烧瓶中。混合物搅拌 2 小时，随后过滤。使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干，得到不均匀的黄色油，其溶解在 CHCl_3 中。过滤混合物，然后使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干，得到 3.12g 产品，黄色油。

制备实施例 21

制备四苯基磷 4-氰基苯亚磺酸盐

在 250mL Erlenmeyer 烧瓶中, 通过在磁力搅拌下将溶液在热板上加热至沸, 制备 4-氰基苯亚磺酸钠(1.0g)的无水乙醇(100mL)溶液。恒定搅拌下, 向沸腾的溶液中加入四苯基磷氯化物(1.98g)的无水乙醇(50mL)热溶液。搅拌的溶液冷却 30 分钟, 此期间出现无色沉淀。搅拌下, 烧瓶在冰浴中再冷却 30 分钟。真空过滤混合物, 使用旋转蒸发仪干燥滤液, 得到深黄色油, 其含有一些固体物质。该残渣溶解在氯仿(50mL)中, 混合物搅拌 20 分钟, 然后真空过滤。使用旋转蒸发仪将深黄色溶液浓缩至干, 得到透明黄色油, 在 3mmHg 下进一步真空干燥 1 小时, 得到 2.20 g 产品, 亮黄色蜡。

制备实施例 22

制备四丁基铵蒽醌-1-亚磺酸盐

在圆底烧瓶中混合 1-氯磺酰基蒽醌(12.05g)的溶液与去离子水(200mL)、 Na_2SO_3 (18.34g)和 NaHCO_3 (12.22g)。在氮气中, 在 65°C 下搅拌加热混合物 2 小时。然后溶液冷却至室温, 在冰箱中进一步冷却。过滤分离析出的固体, 空气中干燥。将固体转移至烧瓶中, 其中加入有 200mL 的甲醇和去离子水的 2: 1 (v/v)混合物。用 40%四丁基氢氧化铵水溶液滴定溶液, 直到深红色持续。用旋转蒸发仪除去溶剂和在 45°C 的高真空下干燥深红色油 2 天, 得到 16.98g 产品。

制备实施例 23

制备四丁基铵萘-1-亚磺酸盐

向圆底烧瓶中加入 1-萘磺酰氯(20.0g)、 Na_2SO_3 (33.36g)、 NaHCO_3 (22.24g)和去离子水(350mL)。在氮气中, 在 65°C 下搅拌加热混合物 2 小时, 然后混合物冷却至室温, 在冰箱中进一步冷却。用浓 H_2SO_4 酸化冷的混合物, 形成沉淀。混合物用 100mL 乙酸乙酯萃取三次。合并有机萃取物, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 得到无色固体, 然后溶解在烧杯中的 240mL 1: 1 (v/v)甲醇-去离子水中。用 40%四丁基氢氧化铵水溶液滴定溶液, 直到溶液 pH 为 7.2。用旋转蒸发仪除去溶剂, 产物在真空炉中在室温下进一步干燥, 得到 36.4g 黄色蜡状固体。

制备实施例 24

制备四丁基铵萘-2-亚磺酸盐

向圆底烧瓶中加入 2-萘磺酰氯(24.73g)、 Na_2SO_3 (41.25g)、 NaHCO_3 (41.25g)和 350mL 去离子水。在氮气中于 65°C 下搅拌加热混合物 2 小时, 然后混合物冷却至室温, 在冰箱中进一步冷却。用浓 H_2SO_4 酸化冷的混合物, 形成沉淀。

混合物用 100mL 乙酸乙酯萃取三次。合并有机萃取物, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 得到无色固体, 然后将其溶解在烧杯中的 240mL 1: 1 (v/v)甲醇-去离子水中。用 40%四丁基氢氧化铵水溶液滴定溶液, 直到溶液 pH 为 7.2。用旋转蒸发仪除去溶剂, 产物在真空炉中于室温下进一步干燥, 得到 46.9g 黄色蜡状固体。

制备实施例 25

制备 N,N-二甲基吗啉鎓 4-氰基苯亚磺酸盐

将浓硫酸缓慢加到 4-氰基苯亚磺酸钠(0.15g)的去离子水(10mL)溶液中。形成沉淀, 滴加硫酸, 直到不再形成沉淀。用乙酸乙酯(20mL)萃取混合物两次, 合并的有机相使用旋转蒸发仪浓缩至干。生成的固体溶解在 50wt.%甲醇水溶液中, 用 N,N-二甲基吗啉鎓氢氧化物(0.85g)的去离子水(5mL)溶液滴定这种溶液。使用旋转蒸发仪将溶液浓缩至干, 使用真空炉在室温下进一步干燥过夜。然后生成的固体溶解在去离子水中, 用乙酸乙酯(20mL)萃取溶液两次。合并的有机相使用旋转蒸发仪浓缩至干。使用真空炉在室温下使生成的固体进一步干燥过夜, 得到 0.24g 产品, 黄色油。

制备实施例 26

制备 1-甲基-4-氯杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷 4-氰基苯亚磺酸盐

将浓硫酸缓慢加到 4-氰基苯亚磺酸钠(0.25g)的去离子水(10mL)溶液中。形成沉淀, 滴加硫酸, 直到不再形成沉淀。用乙酸乙酯(20mL)

萃取混合物两次，合并的有机相使用旋转蒸发仪浓缩至干。生成的固体溶解在 50wt.% 甲醇水溶液中，用制备实施例 14 产物(0.27g)的去离子水(5mL)溶液滴定这种溶液，到 pH 约 7.2。使用旋转蒸发仪将溶液浓缩至干，使用真空炉在室温下进一步过夜，得到 0.45g 产品，黄色蜡状固体。

制备实施例 27

制备 N-十六烷基吡啶鎓 4-氰基苯亚磺酸盐

将 N-十六烷基吡啶鎓氯化物(1.6g)的乙醇(20mL)溶液加到 Erlenmeyer 烧瓶中，其内含有 4-氰基苯亚磺酸钠(1.0g)的无水乙醇(200mL)的磁力搅拌的沸腾溶液。混合物冷却至室温，然后在冰浴中进一步冷却。过滤混合物，使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干。残渣溶解在氯仿(100mL)中，过滤，和使用旋转蒸发仪浓缩至干，得到 2.4g 产品。

制备实施例 28

制备 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐

将 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓氯化物(0.73g)的乙醇(20mL)溶液加到 Erlenmeyer 烧瓶中，其内含有 4-氰基苯亚磺酸钠(0.1g)的无水乙醇(20mL)的磁力搅拌的沸腾溶液。混合物冷却至室温，然后在冰浴中进一步冷却。过滤混合物，使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干。残渣与去离子水混合，混合物用乙酸乙酯(2×20mL)萃取。合并的有机萃取物使用旋转蒸发仪浓缩至干。然后生成的固体溶解在二氯甲烷中，过滤，使用旋转蒸发仪蒸发至干，得到 0.08g 产品。

实施例 1-3

使用芳基亚磺酸盐、亚甲基蓝和二苯基碘鎓六氟磷酸盐光固化 4-HBA

通过将亚甲基蓝溶解在 4-HBA 中，得到略带颜色的溶液，从而制备 4-HBA 和亚甲基蓝的原溶液。加入足量的二苯基碘鎓六氟磷酸盐，形成具有 1wt.% 碘鎓盐的溶液。向带螺帽的小瓶中加入约 1 g 的这种溶液。向每个小瓶中加入一定量的芳基亚磺酸盐，使盐浓度为 1wt.%。每

种溶液用氮气冲洗 45 秒，随后密封小瓶。通过将每个小瓶置于光源前约 2cm 并缓慢摇动，用 100W 石英-钨-卤素(QTH)光源(型号 I-100，从 Cuda Fiberoptics, Jacksonville, FL 得到)照射每种溶液。光源完全打开。固化时间被认为是当摇动小瓶时，溶液在小瓶中不再流动所用的时间。结果列于表 3 中。

表 3: 固化实施例 1-3

实施例	芳基亚磺酸盐	固化时间(秒)
1	四丁基铵蒽醌-1-亚磺酸盐	6
2	四丁基铵萘-1-亚磺酸盐	<2
3	四丁基铵萘-2-亚磺酸盐	<2

实施例 4-15

使用四丁基 4-氰基苯亚磺酸铵和二苯基碘鎓六氟磷酸盐光固化 HEA

向 HEA 和 1wt.%四丁基 4-氰基苯亚磺酸铵的原溶液中加入足量二苯基碘鎓六氟磷酸盐，得到具有 1wt.%碘鎓盐的溶液。向带螺帽的小瓶中加入约 1 g 的这种溶液。向每个小瓶中加入一定量的染料，使染料浓度足以提供略带颜色的溶液，取决于各染料，浓度通常为 50~1000ppm。每种溶液用氮气冲洗 30 秒，随后密封小瓶。按实施例 1-3 中所述照射每种溶液。结果列于表 4 中。

表 4: 固化实施例 4-15

实施例	染料	固化时间(sec)	未固化的颜色	固化的颜色
4	亚甲基绿	2	绿	无色
5	荧光素	4	绿-黄	绿
6	亚甲基蓝	4	蓝	浅黄
7	Rose bengal	4	红	浅红
8	吖啶橙	6	橙	橙
9	亚甲基紫	7	紫	红-紫
10	Rhodamine 6G	7	粉红	粉红
11	菁类 1	9	蓝-绿	蓝-紫
12	Basic Blue 3	10	蓝	蓝
13	香豆素	153	黄	黄
14	Nile Blue Chloride	10	蓝	蓝
15	甲基橙	70	橙	橙

实施例 16-20

使用 4-氰基苯亚磺酸盐与二苯基碘鎓六氟磷酸盐和亚甲基蓝光固化 4-HBA

将足量二苯基碘鎓六氟磷酸盐加到带螺帽的各小瓶中，各小瓶中分别加入有约 1g 的 4-HBA 和 1wt.%的制备实施例 21, 25, 26, 27 和 28 的 4-氰基苯亚磺酸盐的溶液，得到具有 1wt.%碘鎓盐的溶液。将一定量的亚甲基蓝加到每个小瓶中，使染料浓度足以提供略带颜色的溶液。每种溶液用氮气冲洗 1 分钟，随后密封小瓶。按实施例 1-3 所述的照射每种溶液。结果列于表 5 中。

表 5: 固化实施例 16-20

实施例	4-氰基苯亚磺酸盐	固化时间(秒)
16	四苯基鎓	<4
17	N,N-二甲基吗啉鎓	<4
18	1-甲基-4-氯杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷	<4
19	N-十六烷基吡啶鎓	<4
20	3-乙基-2-甲基苯并噻唑鎓	<3

实施例 21-24

使用取代的苯亚磺酸盐和 Basic Blue 3 光固化 4-HBA

制备 4-HBA (0.5g)与 1wt.%二苯基碘鎓六氟磷酸盐、20ppm Basic Blue 3 和 27 微摩尔/克的制备实施例 16-19 的取代的四丁基苯亚磺酸铵的混合物。使用型号 DSC2920 量热计(从 TA Instruments, New Castle, DE 得到)，通过光差分扫描量热法(光-DSC)，用在 300nm 下能量小于 20mW/cm² 的光化射线分析每个样品的固化速率和固化程度。结果列于表 6 中。

表 6: 固化实施例 21-24

实施例	取代的四丁基苯亚磺 酸铵	起始斜率 (W/g-min)	最大峰时间 (min)	总发热 (J/g)
21	4-氯	94.1	0.25	438.7
22	4-乙氧基羰基	115.1	0.24	509.2
23	4-三氟甲基	86.9	0.27	501.1
24	4-氰基	121.4	0.24	509.8

实施例 25-28

使用取代的芳基亚磺酸盐和 KL68 染料光固化 4-HBA

制备 0.5g 4-HBA 与 1wt.%二苯基碘鎓六氟磷酸盐, 71ppm KL68 Dye 和 1wt.%制备实施例 16-19 的取代的四丁基苯亚磺酸铵中的每一种的混合物。按实施例 21-24 所述的光差分扫描量热法, 分析每种样品的固化速率和固化程度。结果列于表 7 中。

表 7: 固化实施例 25-28

实施例	取代的四丁基苯亚磺 酸铵	起始斜率 (W/g-min)	最大峰时间 (min)	总发热(J/g)
25	4-氯	94.4	0.26	487.0
26	4-乙氧基羰基	125.7	0.24	522.3
27	4-三氟甲基	116.6	0.24	516.1
28'	4-氰基	152.3	0.21	518.1

实施例 29-32

使用取代的苯亚磺酸盐和近-IR 染料光固化 4-HBA

在带螺帽的小瓶中制备 4-HBA (5.0g)与 1wt.%二苯基碘鎓六氟磷酸盐, 1wt.%制备实施例 17 的产品和约 0.1wt.%近-IR 染料 IR140 或近-IR 染料 IR780 碘化物的混合物。溶液用氮气冲洗, 然后按实施例 1-3 所述的, 用 QTH 光源照射每个样品。此外, 用氮气冲洗混合物样品, 然后用 QTH 光源的光化射线(用 RG715 长滤波器(从 Esco Products, Oak

Ridge, NJ 得到)过滤)照射。结果列于表 8 中。

表 8: 实施例 29-32

实施例	近-IR 染料	RG715 滤波器	固化时间(秒)
29	IR140	否	15
30	IR140	是	>60
31	IR780 碘化物	否	8
32	IR780 碘化物	是	30

实施例 33-35

丙烯酸酯单体的热聚合

在带螺帽的小瓶中制备 SR238, SR339 或 SR399 的组合物, 每种组合物含有 1wt.%二苯基碘鎓六氟磷酸盐和 1wt.%的制备实施例 19 的产品。密封小瓶, 在室温下于黑暗中静置。通过手动使小瓶倾斜来观察液体的流动, 定期分析混合物的粘度。聚合时间被认为是混合物在小瓶中不再流动所用的时间。结果列于表 9 中。

表 9: 实施例 33-35

实施例	单体	聚合时间
33	SR238	<5min
34	SR339	<5min
35	SR399	<5min

实施例 36

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的热聚合

在带螺帽的小瓶中制备 SR351、1wt.%二苯基碘鎓六氟磷酸盐和 1wt.%的制备实施例 19 的产品的混合物。密封小瓶, 在室温下于黑暗中静置。通过手动使小瓶倾斜来观察混合物的流动, 定期分析混合物的粘度。聚合时间被认为是混合物在小瓶中不再流动所用的时间, 结果小于 3 分钟。

实施例 37

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的热聚合

在带螺帽的小瓶中制备 SR351、0.5wt.%二苯基碘鎓六氟磷酸盐和 0.5wt.%的制备实施例 18 的产品的混合物。密封小瓶，在室温下于黑暗中静置。通过手动使小瓶倾斜来观察混合物的流动，定期分析混合物的粘度。聚合时间被认为是混合物在小瓶中不再流动所用的时间，结果小于 5 分钟。