



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104736513 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201380053593. 1

地址 德国路德维希港

(22) 申请日 2013. 10. 16

(72) 发明人 P·内斯瓦德巴 J-L·伯鲍姆

Y·皮拉克 B·斯波尼 F·齐格勒

(30) 优先权数据

12189152. 7 2012. 10. 19 EP

61/715, 843 2012. 10. 19 US

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 14

(51) Int. Cl.

C07C 69/616(2006. 01)

C08F 2/50(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/071582 2013. 10. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/060450 EN 2014. 04. 24

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

权利要求书3页 说明书30页

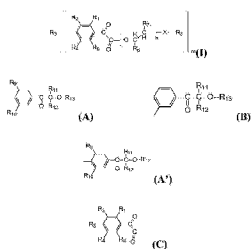
(54) 发明名称

混合光引发剂

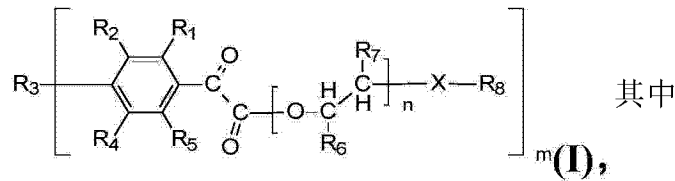
(57) 摘要

本发明涉及作为有效光引发剂化合物的式 I 化合物,其中 m 为 1 或 2;R₁、R₂、R₄和 R₅彼此独立地为氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基、苯基、C₁-C₄烷氧基、C₅-C₇环烷氧基或苯氧基;若 m 为 1,则 R₃具有以上针对 R₁、R₂、R₄和 R₅所给定的一种含义;若 m 为 2,则 R₃为二价基团;R₆为氢或 C₁-C₄烷基;R₇为氢,及若 R₆为氢,则 R₇可另外为 C₁-C₄烷基;R₈为基团 A 或 B;X 为 O、O-CH₂- 或 -O(CHR₁₄)-;n 为 0 至 10;其限制条件为:(i) 若 n 为 0 且 X 为 O,则 R₈为基团 A;(ii) 若 n 不为 0,则 X 为 O 和 R₈为基团 A;R₉与 R₁₀彼此独立地为氢或 C₁-C₄烷基;R₁₁与 R₁₂彼此独立地为 C₁-C₄烷基或与其所连接的 C 原子共同形成 5 至 7 员饱和碳环;R₁₃为氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基、2- 四氢吡喃基或 Si(C₁-C₄烷基)₃;R₁₄为基团 A';及 R'₁₃具有针对 R₁₃所给定的一种含义或为基团 C。

CN 104736513 A



1. 式 I 的化合物



m 为 1 或 2；

R₁、R₂、R₄和 R₅彼此独立地为氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基、苯基、C₁-C₄烷氧基、C₅-C₇环烷氧基或苯氧基；

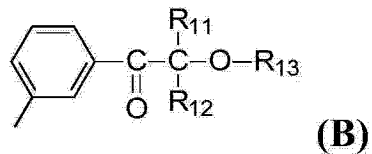
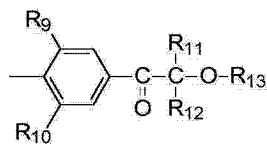
若 m 为 1，则 R₃具有以上针对 R₁、R₂、R₄和 R₅所给定的一种含义；

若 m 为 2，则 R₃为二价基团；

R₆ 为氢或 C₁-C₄烷基；

R₇ 为氢，及若 R₆为氢，则 R₇可另外为 C₁-C₄烷基；

R₈ 为基团 A 或 B



X 为 0、0-CH₂- 或 -O(CHR₁₄)-；

n 为 0 至 10；

其限制条件为：

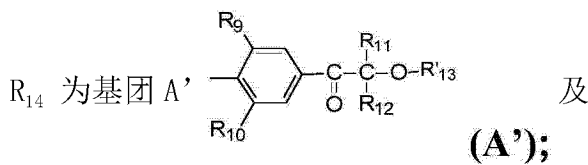
(i) 若 n 为 0 且 X 为 0，则 R₆为基团 A；

(ii) 若 n 不为 0，则 X 为 0 和 R₆为基团 A；

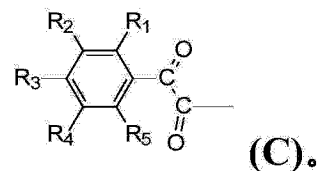
R₉与 R₁₀彼此独立地为氢或 C₁-C₄烷基；

R₁₁与 R₁₂彼此独立地为 C₁-C₄烷基或与其所连接的 C 原子共同形成 5 至 7 员饱和碳环；

R₁₃ 为氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基、2- 四氢吡喃基或 Si(C₁-C₄烷基)₃；



R'₁₃ 具有针对 R₁₃所给定的一种含义或为基团 C



2. 如权利要求 1 的式 I 化合物，其中 m 为 1。

3. 如权利要求 1 的式 I 化合物，其中：

m 为 1；

R₁、R₂、R₄和 R₅为氢；

R₃ 具有以上针对 R₁、R₂、R₄和 R₅所给定的一种含义；

R₆ 为氢或 C₁-C₄烷基；

R_7 为氢,

R_8 为基团 A 或 B

X 为 0、 $O-CH_2-$ 或 $-O(CHR_{14})-$;

n 为 0 或 1;

其限制条件为:

(i) 若 n 为 0 且 X 为 0, 则 R_8 为基团 A;

(ii) 若 n 不为 0, 则 X 为 0 和 R_8 为基团 A;

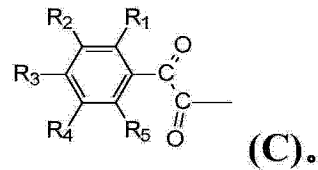
R_9 与 R_{10} 为氢或 C_1-C_4 烷基;

R_{11} 与 R_{12} 为 C_1-C_4 烷基;

R_{13} 为氢,

R_{14} 为基团 A'; 及

R'_{13} 具有针对 R_{13} 所给定的一种含义或为基团 C



4. 可光聚合组合物, 其包含:

(A) 至少一种烯属不饱和可光聚合化合物及

(B) 至少一种如权利要求 1 的式 I 光引发剂化合物。

5. 如权利要求 4 的可光聚合组合物, 其除组分 (B) 外还包含至少一种其它光引发剂 (C)、或其它添加剂 (D)、或至少一种其它光引发剂 (C) 及其它添加剂 (D)。

6. 如权利要求 4 的可光聚合组合物, 其包含基于总组合物为 0.05-15 重量%、优选 0.1-10 重量%的光引发剂化合物。

7. 光聚合包含至少一个烯属不饱和双键的单体、低聚或聚合化合物的方法, 所述方法包括将至少一种如权利要求 1 的式 I 光引发剂化合物添加至所述单体、低聚或聚合化合物并利用电磁或粒子辐射照射所得组合物。

8. 如权利要求 1 的式 I 光引发剂化合物在光聚合包含至少一个烯属不饱和双键的单体、低聚或聚合化合物中的用途。

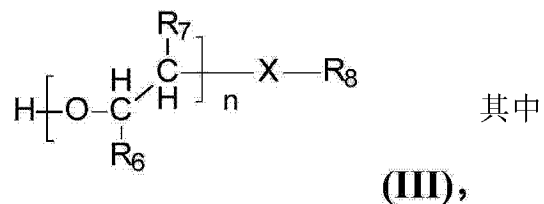
9. 如权利要求 7 的方法, 其用于制备经着色及未经着色的涂料及清漆、粉末涂料、印刷油墨 (例如, 网版印刷油墨、用于平版-、胶版-或喷墨印刷的油墨)、印刷板、粘着剂、密封剂、铸封组分、牙科用组合物、发泡体、模制化合物、复合组合物、玻璃纤维电缆涂层、网版印刷模版, 其用于借助立体微影术制造三维物体, 及作为影像记录材料、光阻组合物、脱色材料、用于影像记录材料的脱色材料、用于利用微胶囊的影像记录材料。

10. 如权利要求 4-6 中任一项的可光聚合组合物在制造以下各物中的用途: 经着色及未经着色的涂料及清漆、粉末涂料、印刷油墨 (例如, 网版印刷油墨、用于平版-、胶版-或喷墨印刷的油墨)、印刷板、粘着剂、密封剂、铸封组分、牙科用组合物、发泡体、模制化合物、复合组合物、玻璃纤维电缆涂层、网版印刷模版, 用于借助立体微影术制造三维物体, 及作为影像记录材料、光阻组合物、脱色材料、用于影像记录材料的脱色材料、用于利用微胶囊的影像记录材料。

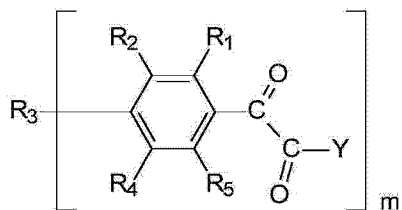
11. 经涂覆的基材, 其至少一个表面上涂覆有如权利要求 4-6 中任一项的组合物。

12. 经聚合或交联组合物,其通过固化如权利要求 4-6 中任一项的可聚合组合物来获得。

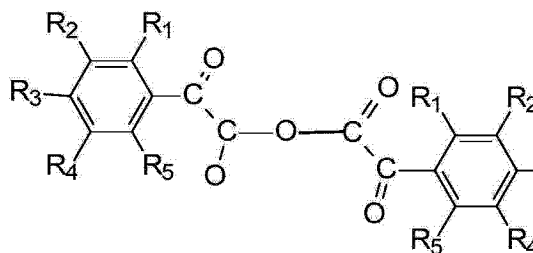
13. 用于制备如权利要求 1 的式 I 化合物的方法,
其中使式 III 的经 OH 官能化的 α-羟基酮



X、n、R₆和 R₇如权利要求 1 所定义,
任选地在碱存在下经苯基乙醛酸或式 IVa 或 IVb 的苯基乙醛酸的衍生物酰化,



(IVa)



(IVb)

其中

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及 m 如权利要求 1 所定义及
Y 为 OH、Cl 或 Br。

混合光引发剂

[0001] 本发明的目的为新颖的混合光引发剂及其在通过电磁或粒子辐射触发聚合（固化）可自由基聚合组合物中的用途。

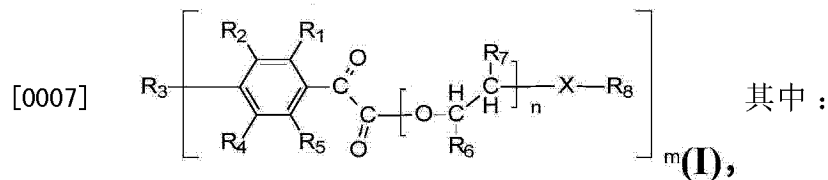
[0002] 辐射固化多种可自由基聚合组合物为熟知的技术。

[0003] 苯基乙醛酸的酯及 α -羟基化合物为如例如 EP956280 或 US4318791 中所公开的熟知光引发剂。

[0004] 日益增加的化学品健康及环境方面顾虑要求改用具较低挥发性及较高活性的新颖光引发剂来替代挥发性光引发剂。

[0005] 我们现已发现迄今尚属未知的苯基乙醛酸化合物与 α -羟基酮光引发剂的分子组合代表高效率具有低挥发性及杰出固化性质的高效率新颖光引发剂。

[0006] 本发明的主题因此为式 (I) 的化合物



[0008] m 为 1 或 2；

[0009] R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 彼此独立为氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、苯基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_5 - C_7 环烷氧基或苯氧基；

[0010] 若 m 为 1 的话则 R_3 具有以上针对 R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 所给定的一种含义；

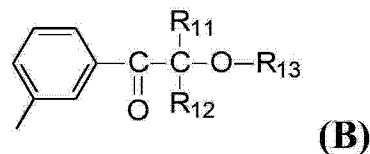
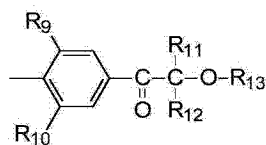
[0011] 若 m 为 2 的话则 R_3 为二价基团；

[0012] R_6 为氢或 C_1 - C_4 烷基；

[0013] R_7 为氢，及若 R_6 为氢的话则 R_7 可另外为 C_1 - C_4 烷基；

[0014] R_8 为基团 A 或 B

[0015]



[0016] X 为 0、 $O-CH_2-$ 或 $-O(CHR_{14})-$ ；

[0017] n 为 0 至 10；

[0018] 其限制条件为：

[0019] (i) 若 n 为 0 且 X 为 0，则 R_8 为基团 A；

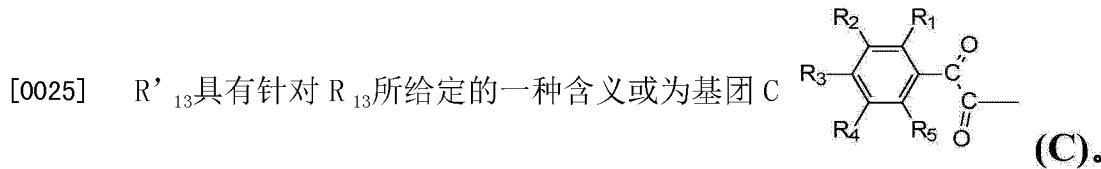
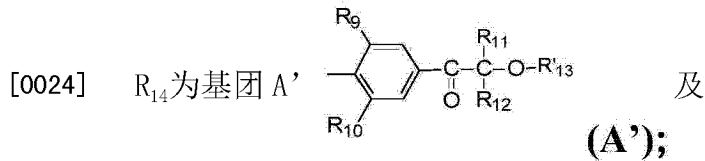
[0020] (ii) 若 n 不为 0，则 X 为 0 和 R_8 为基团 A；

[0021] R_9 与 R_{10} 彼此独立为氢或 C_1 - C_4 烷基；

[0022] R_{11} 与 R_{12} 彼此独立为 C_1 - C_4 烷基或与其所连接的 C 原子共同形成 5 至 7 员饱和碳环；

[0023] R_{13} 为氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、2-四氢吡喃基 (2-tetrahydropyranyl) 或

Si (C₁-C₄烷基)₃;



[0026] C₁-C₄烷基为线性或支化的。实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基,特别是甲基。

[0027] C₅-C₇环烷基为例如环丙基、环戊基、环己基、环庚基,特别是环戊基及环己基,优选环己基。

[0028] C₁-C₄烷氧基为线性或支化的及为例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲胺氧基、异丁氧基或叔胺氧基,特别是甲氧基。

[0029] R₁、R₂、R₄和 R₅彼此独立为例如氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基、C₁-C₄烷氧基、或 C₅-C₇环烷氧基;

[0030] 或 R₁、R₂、R₄和 R₅彼此独立为例如氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基或苯基;

[0031] 或 R₁、R₂、R₄和 R₅彼此独立为例如氢、C₁-C₄烷基或 C₅-C₇环烷基;

[0032] 或 R₁、R₂、R₄和 R₅彼此独立为例如氢或 C₁-C₄烷基,特别是氢。

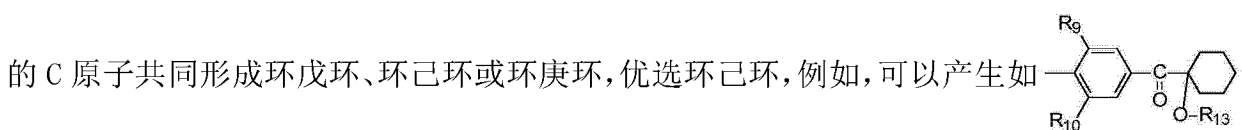
[0033] R₃ (若 m 为 1 的话) 的优选者及实例如以上针对 R₁、R₂、R₄和 R₅所给定;

[0034] R₉与 R₁₀彼此独立为氢或 C₁-C₄烷基,特别是氢。

[0035] R₁₁与 R₁₂彼此独立为 C₁-C₄烷基或与其所连接的 C 原子共同形成 5 至 7 员饱和碳环。

[0036] 特定言之, R₁₁和 R₁₂为 C₁-C₄烷基。

[0037] 若 R₁₁和 R₁₂与其所连接的 C 原子共同形成 5 至 7 员饱和碳环的话,其与其所连接



的结构。

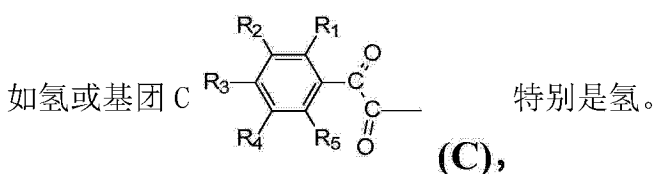
[0038] R₁₃为例如氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基或 2-四氢哌喃基;

[0039] 或 R₁₃为氢、C₁-C₄烷基、C₅-C₇环烷基或 2-四氢哌喃基;

[0040] 或 R₁₃为例如氢、C₁-C₄烷基或 C₅-C₇环烷基;

[0041] 或 R₁₃为例如氢,或优选氢。

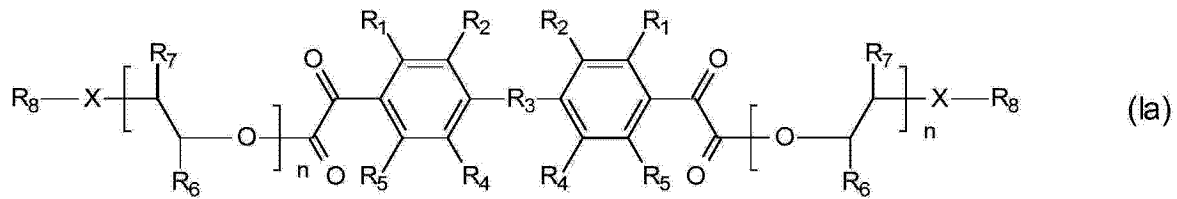
[0042] 优选具有针对 R₁₃所给定的一种含义的 R'₁₃如以上针对 R'₁₃所定义。R'₁₃为例如



[0043] m 为 1 或 2, 特别是 1。

[0044] 若 m 为 2, 则此可产生式 (Ia) 的二聚结构

[0045]



[0046] 二价基团 R_3 (若 m 为 2 的话) 的非限制性实例为 $-O-$ 、 $S-$ 、 $-C(=O)-$ 、或 $-CH_2-$ 。

[0047] 亟需式 I 的化合物, 其中 m 为 1。

[0048] 优选为式 I 的化合物, 其中 m 为 1;

[0049] R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 为氢;

[0050] R_3 具有以上针对 R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 所给定的一种含义;

[0051] R_6 为氢或 C_1-C_4 烷基;

[0052] R_7 为氢,

[0053] R_8 为基团 A 或 B

[0054] X 为 O 、 $O-CH_2-$ 或 $-O(CHR_{14})-$;

[0055] n 为 0 或 1;

[0056] 其限制条件为:

[0057] (i) 若 n 为 0 且 X 为 O , 则 R_8 为基团 A;

[0058] (ii) 若 n 不为 0, 则 X 为 O 和 R_8 为基团 A;

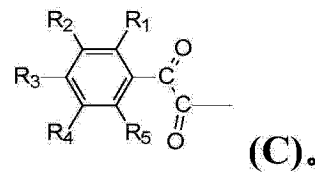
[0059] R_9 与 R_{10} 为氢或 C_1-C_4 烷基;

[0060] R_{11} 与 R_{12} 为 C_1-C_4 烷基;

[0061] R_{13} 为氢,

[0062] R_{14} 为基团 A'; 及

[0063] R'_{13} 具有针对 R_{13} 所给定的一种含义或为基团 C



[0064] 本发明上下文中术语“和 / 或”或“或 / 和”欲指不仅可存在一个所定义替代物 (取代物), 而且可同时存在若干个所定义替代物 (取代物) (即, 不同替代物 (取代物) 的混合物)。

[0065] 术语“至少”意欲界定一个或一个以上, 例如, 一或两个或三个, 优选一或两个。

[0066] 术语“视需要经取代的”意指其所指基团为未经取代或经取代。

[0067] 于本说明书及后面的申请专利范围中, 除非本文需要, 否则词语“包括 (comprise)”、或变化形式如“包括 (comprises/comprising)”将理解为意指包括所述的整数或步骤或整数或步骤的组, 但不排除任何其它整数或步骤或整数或步骤的组。

[0068] 于本申请上下文中术语“(甲基)丙烯酸酯”欲指丙烯酸酯以及对应甲基丙烯酸酯。

[0069] 于本发明上下文中以上针对根据本发明的化合物所指出的优选者欲指申请专利

范围的全部范畴,即,组合物、用途、以及方法申请专利范围。

[0070] 应明了本发明不限于特定化合物、组态、方法步骤、基材、及本文所公开的材料(如该类化合物)、组态、方法步骤、基材、及材料在某种程度上可改变。还应明了本文所用术语的使用目的为仅描述特定实施方案而不欲具限制性,这是因为本发明的范畴仅受限于随附申请专利范围及其等效物。

[0071] 须注意用于本说明书及随附申请专利范围中的单数形式“一”、“一个”及“该”包括复数指示物,除非本文清楚地另作规定。

[0072] 若没有定义其它,则用于本文中的任何名词及科学术语欲具有通常为本领域技术人员所了解的含义。

[0073] 可由若干方法制得本发明的化合物。

[0074] 一种可能是根据以下利用视需要经取代的苯基乙醛酸(PhCOCOY或PhCOCO-O-COCOPh)的适宜衍生物酰化经OH官能化的 α -羟基酮(HO-AHK):

[0075] $\text{HO-AHK} + \text{PhCOCOY} \rightarrow \text{PhCOCO-O-AHK} + \text{HY}$

[0076] (其中Y表示Cl或Br)或

[0077] $\text{HO-AHK} + \text{PhCOCO-O-COCOPh} \rightarrow \text{PhCOCO-O-AHK} + \text{PhCOCO-OH}$

[0078] 例如,该酰化可利用苯基乙醛酸的氯化物、溴化物(Y)或酐来进行。也可使用苯基乙醛酸例如与三甲基乙酸或甲磺酸的混合酐。

[0079] 添加适宜无机或有机碱来中和自由酸H-Y可促进该反应。非限制性实例为NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Ca(OH)₂、三乙胺或吡啶。

[0080] 从制程观点来说,可有利地使用与酸HY形成液态盐(所谓的离子液体)的碱。该碱的非限制性实例为例如1-甲基咪唑。

[0081] 于不存在溶剂下或在适宜溶剂中进行该反应。可使用过量胺碱作为溶剂或可例如使用溶剂例如甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷、氯苯、叔丁基-甲醚(仅举几例)的混合物。该反应也可在由水及不与水混溶的溶剂所组成的双相体系中进行。于此情况中,添加相转移催化剂(例如铵或磷盐)可能会具效益。

[0082] 反应温度由所使用的HO-AHK及苯基乙醛酸衍生物、溶剂及碱的反应性决定及可在宽泛范围(例如,-50至150°C,通常为0至100°C)内改变。

[0083] 也可利用自由苯基乙醛酸与HO-AHK的酯化,酸催化剂如(例如)H₂SO₄、HCl或对甲苯磺酸会加速该反应。通过在减压下或借助于适用夹带剂(例如甲苯、苯或环己烷)来进行该反应以移除反应水,也会加速该反应及提高产率。

[0084] 也可借助于适宜脱水试剂(例如)与碳二亚胺(如二环己基碳二亚胺)获致自由苯基乙醛酸与HO-AHK间的反应。

[0085] 用于制备本发明化合物的又一方法为根据以下的苯基乙醛酸的酯PhCOCOOR与HO-AHK衍生物的转酯化:

[0086] $\text{HO-AHK} + \text{PhCOCOOR} \rightarrow \text{PhCOCO-O-AHK} + \text{ROH}$

[0087] 其中R表示例如C₁-C₄烷基,例如,甲基或乙基。

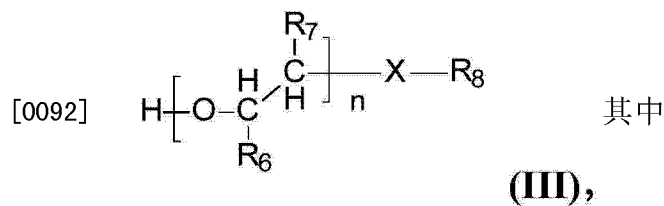
[0088] 可使用苯基乙醛酸PhCOCOOR的各种酯,例如,甲酯或乙酯或与二乙二醇的二酯(可以商品名Irgacure[®] 754购自BASF)。通常,该转酯化反应将进行催化。可使用各

种转酯化催化剂,非限制性实例为碱金属的醇化物或羧酸盐、胺化锂、有机锡化合物(如二月桂酸二丁基锡、氧化二丁基锡或草酸锡(II))、锆(IV)-、氧钒-、铁(III)-、铜(II)-、钒(III)-或锰(II)-丙酮基乙酸盐、硝酸硫酸、乳酸铝、沸石、离子交换剂。于减压下或借助于适宜夹带剂(例如甲苯、苯、环己烷、辛烷或癸烷)来进行该反应以移除反应醇 ROH,也会加速该反应及提高产率。

[0089] 可以过量使用 HO-AHK 衍生物或苯基乙醛酸酯中任一个。可在反应后例如通过蒸馏或结晶来移除过量的各别试剂。然而,其也可留存于反应混合物中,可接着直接作为制程产物(product by process)用作聚合引发剂。

[0090] 本发明的主题还为一种用于制备如权利要求 1 定义的式 I 化合物的方法,

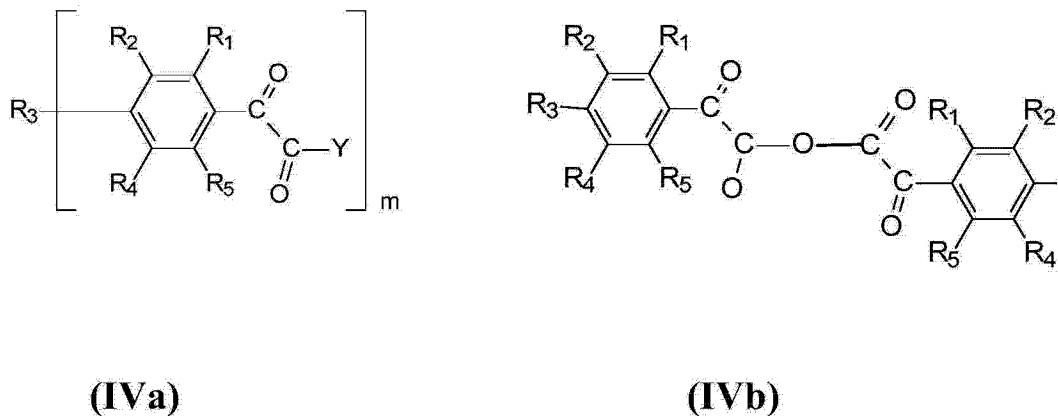
[0091] 其中式 III 的经 OH 官能化的 α -羟基酮



[0093] X、n、R₆和 R₇如权利要求 1 定义,

[0094] 视需要在碱存在下经式 IVa 或 IVb 的苯基乙醛酸或其衍生物酰化

[0095]



[0096] 其中

[0097] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及 m 如权利要求 1 定义及

[0098] Y 为 OH、Cl 或 Br。

[0099] 根据本发明,式 I 的化合物可作用于光聚合烯属不饱和化合物的光引发剂。

[0100] 本发明因此还涉及可光聚合组合物,其包含:

[0101] (A) 至少一种烯属可饱和光聚合化合物及

[0102] (B) 至少一种如上定义的式 I 的光引发剂。

[0103] 该组合物除组分 (B) 外还可包含至少一种其它光引发剂 (C)、和/或其它共引发剂 (D) 和/或其它添加剂。换言之,该组合物包含组分 (A) 及 (B) 及选自其它光引发剂 (C) 及其它(常见)添加剂 (D) 的组分。

[0104] 例如,该类不饱和化合物 (A) 包含一个或多个烯烃双键。其为低分子量(单体)或较高分子量(低聚物)。

[0105] 含双键单体的实例为(甲基)丙烯酸及其盐、(甲基)丙烯酸酯(例如,烷基酯,如甲基、乙基、2-氯乙基、N-二甲氨基乙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、环己基、2-乙基己基、辛基、异茨基[2-外冰片基]酯)、苯基、苄基及邻-、间-及对-羟基苯基酯、羟基烷基酯(例如2-羟基乙基、2-羟基丙基、4-羟基丁基、3,4-二羟基丁基或甘油[1,2,3-丙三醇]酯)、环氧基烷基酯(例如缩水甘油基、2,3-环氧基丁基、3,4-环氧基丁基、2,3-环氧基环己基、10,11-环氧基十一烷基酯)、(甲基)丙烯酰胺、N取代的(甲基)丙烯酰胺(例如N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-己基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-环己基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-苯基甲基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N-苄基甲基丙烯酰胺、N-硝基苯基丙烯酰胺、N-硝基苯基甲基丙烯酰胺、N-乙基-N-苯基丙烯酰胺、N-乙基-N-苯基甲基丙烯酰胺、N-(4-羟基苯基)丙烯酰胺及N-(4-羟基苯基)甲基丙烯酰胺、IBMAA(N-异丁氧基甲基丙烯酰胺))、(甲基)丙烯腈、不饱和酸酐(如衣康酸酐、马来酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、2-氯马来酸酐)、不饱和酯(如马来酸酯、邻苯二甲酸酯、衣康酸酯[亚甲琥珀酸酯])、苯乙烯(如甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯及邻-、间-及对-羟基苯乙烯、二乙烯苯)、乙烯基醚(如异丁基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚及苯基乙烯基醚)、乙烯及烯丙酯(如乙酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯及苯甲酸乙烯酯、琥珀酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、氯乙烯及偏二氯乙烯)、异氰尿酸酯(如异氰尿酸三烯丙酯及参(2-丙烯酰基乙基)异氰尿酸酯)、N-乙烯基-杂环化合物(如N-乙烯基吡咯烷酮或N取代的乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺或N取代的乙烯基己内酰胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡啶)。

[0106] 包含两个或更多个双键的单体的实例为乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇或双酚A的二丙烯酸酯、及4,4'-双(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、二乙烯苯、琥珀酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯或异氰尿酸参(2-丙烯酰基)乙酯。

[0107] 适宜酯的其它实例为：

[0108] 二丙烯酸酯,如1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯及双酚A二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、新戊四醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、二聚新戊四醇二丙烯酸酯、二聚新戊四醇三丙烯酸酯、二聚新戊四醇四丙烯酸酯、二聚新戊四醇五丙烯酸酯、二聚新戊四醇六丙烯酸酯、三聚新戊四醇八丙烯酸酯、新戊四醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、二聚新戊四醇二甲基丙烯酸酯、二聚新戊四醇四甲基丙烯酸酯、三聚新戊四醇八甲基丙烯酸酯、新戊四醇二衣康酸酯、二聚新戊四醇三衣康酸酯、二聚新戊四醇五衣康酸酯、二聚新戊四醇六衣康酸酯、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、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、经新戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、低聚酯

丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、甘油二-及三-丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、具有 200 至 1500 分子量的聚乙二醇的双丙烯酸酯及双甲基丙烯酸酯、或其混合物。

[0109] 还常常会使用烷氧基化醇的丙烯酸酯,例如乙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化新戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化新戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯。

[0110] 高分子量不饱和化合物(低聚物、预聚物)的实例为烯属不饱和单或多官能羧酸及多元醇的酯或聚环氧化物、及链或侧基中具有烯属不饱和基团的聚合物(如(例如)不饱和聚酯、聚酰胺及聚氨基甲酸酯及其共聚物)、醇酸树脂、聚丁二烯及丁二烯共聚物、聚异戊二烯及异戊二烯共聚物、侧链中具有(甲基)丙烯酸基团的聚合物及共聚物、以及一种或多种该聚合物的混合物。

[0111] 适宜单或多官能不饱和羧酸的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、马来酸、富马酸、衣康酸、不饱和脂肪酸(如次亚麻油酸或油酸)。丙烯酸及甲基丙烯酸为优选。

[0112] 然而,也可使用呈与不饱和羧酸的混合物形式的饱和二-或多羧酸。适宜饱和二-或多羧酸的实例包括(例如)四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、己二酸、四氢邻苯二甲酸、异苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、庚二甲酸、癸二酸、十二烷二甲酸、六氢邻苯二甲酸等。

[0113] 就多元醇而言,芳族及特别是脂族及环脂族多元醇为适宜。芳族多元醇的实例为氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、以及酚醛树脂(novolak)及可溶酚醛树脂(resol)。聚环氧氧化物的实例为基于上述多元醇的那些,特别是芳族多元醇及表氯醇。聚合物链或侧基中包含羟基的聚合物及共聚物也适宜作为多元醇,如(例如)聚乙烯醇及其共聚物或聚甲基丙烯酸羟烷基酯或其共聚物。其它适宜的多元醇为具有羟基端基的低聚酯。

[0114] 脂族及环脂族多元醇的实例为具有优选 2 至 12 个碳原子的烷二醇,如乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或 1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二乙二醇、三乙二醇、具有优选 200 至 1500 分子量的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或 1,4-环己二醇、1,4-二羟基甲基环己烷、甘油、三(β -羟乙基)胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、新戊四醇、二聚新戊四醇及山梨糖醇。

[0115] 该多元醇可部分或完全地经一种或不同不饱和羧酸酯化,部分酯中的自由羟基可能会经历改性,例如,经历醚化,或通过其它羧酸酯化。

[0116] 聚氨基甲酸酯的实例为由饱和二异氰酸酯及不饱和二醇或不饱和二异氰酸酯及饱和二醇所组成的那些。

[0117] 优选为(甲基)丙烯酸酯化的环氧化物、(甲基)丙烯酸酯化的聚酯、具有乙烯基的聚酯、(甲基)丙烯酸酯化的聚氨基甲酸酯、(甲基)丙烯酸酯化的聚醚及多元醇,尤其优选对应的丙烯酸酯化的组分。

[0118] 适宜的组分(A)还为丙烯酸酯,如例如 US3844916、EP280222、US5482649 或 US5734002 中所述,其已经由与伯或仲胺反应来改性。该经胺改性的丙烯酸酯也称为丙烯酸胺酯。丙烯酸胺酯可例如以名称 EBECRYL 80、EBECRYL 81、EBECRYL 83、EBECRYL 7100 购自 UCB Chemicals,以名称 Laromer PO 83F、Laromer PO 84F、Laromer PO 94F 购自 BASF,

以名称 PHOTOMER 4775F、PHOTOMER 4967F 购自 Cognis 或以名称 CN501、CN503、CN550 购自 Cray Valley 及以 GENOMER 5275 购自 Rahn。

[0119] 配制剂中也可使用预期设计用于低可萃取物及气味应用的某些丙烯酸酯粘结剂。该树脂可例如以商品名 Ebecryl LEO 树脂购得。

[0120] 此外,可阳离子 UV 固化组合物可作为用于混合阳离子 / 自由基 UV 固化的组分 (A) 的一部分。该体系通常包含脂族和 / 或芳族环氧化物、至少一种多元醇或聚乙烯多元醇或氧杂环丁烷以及至少一种可产生阳离子的光引发剂。相关技术领域已知该类环氧化物、多元醇及聚乙烯多元醇且可自市面购得。习惯上使用的光引发剂为例如如 US6306555 中所述的碘~~鎓~~及铈盐。另外,可将烯属不饱和化合物添加至该可阳离子 UV 固化组合物。

[0121] 也可添加溶剂或水至用于根据本发明的方法中的组合物。适宜的溶剂为已为本领域技术人员所熟知及尤其在表面涂布技术中已知的溶剂。实例为各种有机溶剂,如:例如,酮,例如甲基乙基酮、环己酮;芳香烃,例如甲苯、二甲苯或四甲基苯;二醇醚,例如二乙二醇单乙醚、二丙二醇二乙醚;酯,例如乙酸乙酯;脂族烃,例如己烷、辛烷、癸烷;或石油溶剂,例如石油醚。

[0122] 本发明还涉及包含作为组分 (A) 的至少一种溶解或乳化于水中的烯属不饱和可光聚合化合物的组合物。

[0123] 该可辐射固化水性预聚物分散液可自市面以许多变化形式购得。应了解其为由水及至少一种分散于其中的预聚物所组成的分散液。该体系中水的浓度为例如 5 至 80 重量%,尤其为 30 至 60 重量%。可辐射固化的预聚物或预聚物混合物以例如自 95 至 20 重量%、尤其自 70 至 40 重量%浓度存在。于各项情况中,该组合物中的水及预聚物的所指示百分比的总和为 100;其中以随所欲用途改变的量存在的助剂及添加剂不计入其中。

[0124] 分散或于许多情况中溶解于水中的可辐射固化的成膜预聚物为可通过自由基引发及已知本身可用于水性预聚物分散液的单或多官能烯属不饱和预聚物;例如,其具有 0.01 至 1.0mol 可聚合双键 /100g 预聚物的含量及例如至少 400 (特别是 500 至 10000) 的平均分子量,然而,根据所欲用途,也会考虑具有高分子量的预聚物。

[0125] 使用例如含有可聚合 C-C 双键且具有至多 10 的酸值的聚酯、含有可聚合 C-C 双键的聚醚、每分子含有至少两个环氧基的聚环氧化物与至少一种 α , β -烯属不饱和羧酸的含羟基反应产物、聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以及含有例如如 EP012339 中所述的 α , β -烯属不饱和丙烯酸基的丙烯酸共聚物。还涉及可使用该类预聚物的混合物。适宜者还有:例如,述于 EP033896 中的可聚合预聚物,其为每 100g 预聚物具有至少 600 的平均分子量、0.2 至 15% 羧基含量及 0.01 至 0.8mol 可聚合 C-C 双键含量的可聚合预聚物的硫醚加成物。基于特定(甲基)丙烯酸烷基酯聚合产物的其它适宜水性分散液述于 EP041125 中;自氨基甲酸酯丙烯酸酯获得的适宜水分散性可辐射固化的预聚物可参见例如 DE2936039。

[0126] 该类可光聚合化合物 (A) 单独或呈任何所期望混合物形式使用。

[0127] 组分 (A) 也可包含当在可光聚合化合物为液体或粘性物质时尤其有利的粘结剂。基于总固体物质计,粘结剂的量可为例如 5 至 95 重量%、优选 10 至 90 重量%及尤其优选 40 至 90 重量%。粘结剂根据使用领域及因此所要求的如(例如)在水性及有机溶剂体系中的可显影性、对基材的粘着性及对氧敏感性的性质来选择。

[0128] 适宜的粘结剂为例如具有约 5 000 至 2 000 000、优选 10 000 至 1 000 000 分子

量的聚合物。实例为：丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的均聚物及共聚物，例如甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸、聚（甲基丙烯酸烷基酯）、聚（丙烯酸烷基酯）的共聚物；纤维素酯及醚，例如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素；聚乙烯丁醛、聚乙烯甲醛、环化橡胶、聚醚（例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃）；聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯 / 偏二氯乙烯的共聚物、偏二氯乙烯与丙烯腈的共聚物、甲基丙烯酸甲酯及乙酸乙烯酯、聚乙酸乙烯酯、共聚（乙酸仲乙酯 / 乙酸乙酯）、聚合物（例如聚己内酰胺及聚（六亚甲基己二酰胺））、聚酯（例如聚（对苯二甲酸乙二醇酯）及聚（琥珀酸 1,6-己二醇酯））。

[0129] 该类不饱和化合物也可呈与不可光聚合成膜组分的混合物形式进行使用。不可光聚合成膜组分为例如物理干燥聚合物或其有机溶剂中的溶液，例如硝基纤维素或乙酰丁酸纤维素，但也可作为可化学或热固化的树脂，例如聚异氰酸酯、聚环氧化物或三聚氰胺树脂。应了解三聚氰胺树脂作不仅包括三聚氰胺（= 1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺）的缩合产物而且包括那些三聚氰胺衍生物。一般而言，粘结剂为基于热塑性或可热固化树脂（主要为可热固化树脂）的成膜粘结剂。其实例为醇酸、丙烯酸、聚酯、苯酚、三聚氰胺、环氧及聚氨基甲酸酯树脂及其混合物。将可热固化树脂用于既经光聚合化也经热交联化的所谓的混合体系中的伴随用途具有重要意义。

[0130] 组分 (A) 也可包含基于热塑性或可热固化树脂（主要为可热固化树脂）的成膜粘结剂。其实例为醇酸、丙烯酸、聚酯、苯酚、三聚氰胺、环氧及聚氨基甲酸酯树脂及其混合物。其实例述于例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (第 5 版, 第 A18 卷, 第 368 至 426 页, VCH, Weinheim 1991 年) 中。

[0131] 该粘结剂可为可在冷或热温度下完全固化的粘结剂，对粘结剂添加固化催化剂可能有利。加速粘结剂完全固化的适宜催化剂述于例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (第 A18 卷, 第 469 页, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991 年) 中。

[0132] W099/03930 ; W02000/010974 及 W02000/020517 描述经马来酰亚胺改性的粘结剂。此类型经马来酰亚胺改性的粘结剂也可存于本发明的可光固化组合物中。

[0133] 粘结剂的实例为：

[0134] 1. 视需要添加有固化催化剂的基于冷 - 或热 - 可交联醇酸、丙烯酸酯、聚酯、环氧或三聚氰胺树脂或该类树脂的混合物的表面涂料；

[0135] 2. 基于含羟基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂及脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯的双组分聚氨基甲酸酯表面涂布组合物；

[0136] 3. 基于含硫醇基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂及脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯的双组分聚氨基甲酸酯表面涂布组合物；

[0137] 4. 基于封闭型异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯的单组分聚氨基甲酸酯表面涂布组合物，其在烘干期间解封闭；还可视需要添加三聚氰胺树脂；

[0138] 5. 基于脂族或芳族氨基甲酸酯或聚氨基甲酸酯及含羟基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂的单组分聚氨基甲酸酯表面涂布组合物；

[0139] 6. 视需要添加有固化催化剂的基于氨基甲酸酯结构中具有自由氨基的脂族或芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚氨基甲酸酯丙烯酸酯、及三聚氰胺树脂或聚醚树脂的单组分聚

氨基甲酸酯表面涂布组合物；

[0140] 7. 基于(聚)酮亚胺及脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯的双组分表面涂布组合物；

[0141] 8. 基于(聚)酮亚胺及不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰乙酸酯树脂或甲基丙烯酰氨基乙醇酸甲酯的双组分表面涂布组合物；

[0142] 9. 基于含羧基或氨基聚丙烯酸酯及聚环氧化物的双组分表面涂布组合物；

[0143] 10. 基于含酸酐基团的丙烯酸酯树脂及多羟基或多氨基组分的双组分表面涂布组合物；

[0144] 11. 基于含酸酐丙烯酸酯及聚环氧化物的双组分表面涂布组合物；

[0145] 12. 基于(聚)噁唑啉及含酸酐基团的丙烯酸酯树脂或不饱和丙烯酸酯树脂或脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯的双组分表面涂布组合物；

[0146] 13. 基于不饱和(聚)丙烯酸酯及(聚)丙二酸酯的双组分表面涂布组合物；

[0147] 14. 基于热塑性丙烯酸酯树脂或外部交联丙烯酸酯树脂与醚化三聚氰胺树脂组合的热塑性聚丙烯酸酯表面涂布组合物；

[0148] 15. 基于丙二酸酯封闭型异氰酸酯与作为交联剂(经酸催化)的三聚氰胺树脂(例如六甲氧基甲基三聚氰胺)的表面涂布体系(尤其为透明涂层(clearcoat))；

[0149] 16. 基于低聚氨基甲酸酯丙烯酸酯和/或酰化丙烯酸酯的可UV固化体系,其中视需要添加有其它低聚物或单体；

[0150] 17. 首先经热固化且接着经UV固化或反之亦然的双重固化体系,其中表面涂布组合物的组分包含可通过UV光及光引发剂和/或通过电子束固化令其起反应的双键。

[0151] 1-组分(1C)及2-组分(2C)体系二者均可作为粘结剂使用。该类体系的实例述于Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(第A18卷,Paints and Coatings,第404至407页,VCH Verlagsgesellschaft mbH,Weinheim(1991年))中。

[0152] 可特定地(例如)通过改变粘结剂/交联剂比以改性配制剂来优化组合物。涂布或油墨技术领域人员应当熟悉该类措施。

[0153] 例如,本发明的可光聚合组合物另外包含粘结剂聚合物(E),特别是甲基丙烯酸酯及甲基丙烯酸的共聚物。

[0154] 可光聚合混合物除光引发剂外还可包含各种添加剂(D)。其实例为意欲防止过早聚合的热抑制剂,例如2,2,6,6-四甲基-4-羟基-哌啶-1-氧基(4-羟基-TEMPO)及其衍生物(例如双(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧-4-基)-癸二酸酯或多烷基-哌啶-N-氧自由基)、3-芳基-苯并咪唑-2-酮及其衍生物(例如5,7-二-叔丁基-3-苯基-3H-苯并咪唑-2-酮(如例如WO01/42313中所述))、氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基苯酚、 β -萘酚或空间位阻苯酚(例如2,6-二(叔丁基)-对甲酚)。为了提高黑暗贮藏稳定性,可使用例如铜化合物(如环烷酸铜、硬脂酸铜或辛酸铜)、磷化合物(例如三苯基膦、三丁基膦、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯或亚磷酸三苄酯)、季铵化合物(例如氯化四甲铵或氯化三甲基苄基铵)、或羟胺衍生物(例如N-二乙基羟胺)。基于在聚合期间排除大气氧气在外的目的,可添加石蜡或类似的蜡状物质,其不溶于聚合物中,在开始聚合时迁移至表面且形成防止空气进来的透明表面层。也可涂覆不透氧的层。

[0155] 就光稳定剂而言,可添加UV吸收剂,例如,羟基苯基苯并三唑、羟基苯基二苯甲

酮、草酸酰胺或羟基苯基-s-三嗪类型的那些。该类化合物可单独或呈混合物形式在使用或不使用空间位阻胺 (HALS) 下使用。该类化合物广为本领域技术人员所熟知。

[0156] 该类 UV 吸收剂及光稳定剂的实例公开于 W004/074328 (第 12 页第 9 行至第 14 页第 23 行) 中, 该公开以引用的方式并入本文中。

[0157] 此外, 可使用相关领域中常用的添加剂, 如 (例如) 抗静电剂、流动改进剂及粘着促进剂。

[0158] 可包含在可辐射固化水性预聚物分散液中的其它添加剂为分散助剂、乳化剂、抗氧化剂、光稳定剂、染料、颜料、填充剂 (例如滑石、石膏、硅酸、金红石、碳黑、氧化锌、氧化铁)、反应加速剂、流平剂、润滑剂、润湿剂、增稠剂、平光剂、消泡剂及涂料技术中常用的其它助剂。适宜的分散助剂为具高分子质量且包含极性基团的水溶性有机化合物, 实例为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或纤维素醚。可使用的乳化剂为非离子乳化剂, 及若需要也可使用离子乳化剂。

[0159] 根据本发明, 若配制剂包含粘结剂, 则可作为额外添加剂 (D) 另外添加热干燥或固化催化剂至配制剂。可能的干燥催化剂 (或热固化催化剂) 为例如有机金属化合物、胺或 / 和膦。有机金属化合物为例如金属羧酸盐 (特别是金属 Pb、Mn、Hf、Ce、Co、Zn、Zr、Bi 或 Cu 的那些)、金属螯合物 (尤其为金属 Hf、Al、Bi、Zn、Ti 或 Zr 的那些)、或有机金属化合物 (如 (例如) 有机锡化合物)。金属羧酸盐的实例为 Pb、Mn、Bi 或 Zn 的硬脂酸盐、Co、Zn、Bi 或 Cu 的辛酸盐、Mn 及 Co 的环烷酸盐或对应亚麻油酸盐或树脂酸盐 (松油 (tall oil), 其包含松脂酸、油酸及亚麻油酸)。金属螯合物的实例为丙酮乙酰、乙基乙酰基乙酸酯、水杨醛、水杨醛肟、邻羟苯乙酮或乙基三氟乙酰基乙酸酯的铝、钛或锆螯合物及该类金属的烷醇盐。有机锡化合物的实例为氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡及二辛酸二丁基锡。胺的实例尤其为叔胺, 如 (例如) 三丁胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉及二氮杂双环辛烷 (三乙二胺) 及其盐。其它实例为季铵盐 (如 (例如) 氯化三甲基苄基铵)。也可使用作为固化催化剂的膦 (如 (例如) 三苯基膦)。适宜的催化剂也述于例如 J. Bielemann 的 Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998 年, 第 244 至 247 页中。实例为羧酸, 如 (例如) 对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、二壬基萘磺酸及二壬基萘二磺酸。也可使用例如潜在或封闭型磺酸, 其可用于封闭酸成离子或非离子。

[0160] 该类催化剂以相关技术领域常用且已为本领域技术人员所熟知的浓度使用。

[0161] 为了加速光聚合, 可添加胺作为其它添加剂 (D), 特别是叔胺, 例如三丁胺、三乙醇胺、对二甲氨基苯甲酸乙酯、米氏酮 (Michler's ketone)、N-甲基-二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉、二氮杂双环辛烷 (三乙二胺)、1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬-5-烯 (DBN) 及其盐。其它实例为季铵盐 (例如氯化三甲基苄基铵)。胺的作用可通过添加二苯甲酮或噻吨酮类芳族酮来强化。适于作为氧捕获剂的胺为例如如 EP339841 中所述的 N,N-二烷基苯胺。如例如 EP438123 及 GB2180358 中所述, 其它加速剂、共引发剂及自氧化剂为硫醇、硫醚、二硫化物及膦。

[0162] 也可将相关领域中常用的链转移试剂添加至根据本发明的组合物。实例为硫醇、胺及苯并噻唑。

[0163] 也可添加可改变或提高光谱灵敏度的光敏剂作为其它添加剂 (D) 来加速光聚合。

其尤其包括芳族羰基化合物,如(例如)二苯甲酮衍生物、噻吨酮衍生物(尤其包括二乙基-、异丙基-噻吨酮)、蒽醌衍生物及3-酰基香豆素衍生物、联三苯、二苯乙烯酮、及3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉、樟脑醌以及曙红、玫瑰红及赤藓红(erythrosine)染料。

[0164] 例如,上述胺也可视作光敏剂。

[0165] 适宜敏化剂化合物(D)的实例公开于W006/008251(第36页第30行至第38页第8行)中,该公开以引用的方式并入本文中。

[0166] 因此本发明的主题还为一种如上所述作为其它添加剂(D)(包括光敏剂)的可光聚合组合物。

[0167] 也可通过添加在热条件下为自由基形成组分的一额外添加剂(D)促进尤其经着色(例如,经二氧化钛着色)组合物的固化制程,例如偶氮化合物(例如2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈))、三氮烯、重氮硫化物、五氮杂二烯或过氧化物(如过氧化氢或过氧碳酸(例如,如例如EP245639中所述的氢过氧化叔丁基))。

[0168] 取决于所欲用途的其它常用的添加剂(D)为荧光增白剂、填充剂(例如高岭土、滑石、重晶石、石膏、白垩或硅酸盐类填充剂)、润湿剂或流动改进剂。

[0169] 就固化厚度及经着色涂层而言,如例如US5013768中所述,适宜地添加玻璃微球体或粉末状玻璃纤维。

[0170] 该类配制剂也可包含染料和/或白色或彩色颜料[作为其它添加剂(D)]。取决于所欲用途,无机及有机颜料均可使用。此类添加剂将为本领域技术人员所熟知;举几例而言,为例如金红石或锐钛矿类二氧化钛颜料、碳黑、氧化锌(例如锌白)、铁氧化物(例如氧化铁黄、氧化铁红)、铬黄、铬绿、镍钛黄、群青蓝、钴蓝、钒酸铋、镉黄或镉红。有机颜料的实例为单-或双-偶氮颜料、及其金属配合物、酞菁颜料、多环颜料(例如花、蒽醌、硫靛蓝、喹吖啶酮或三苯基甲烷颜料)、以及二酮基吡咯并吡咯、异吲哚啉酮(例如四氯异吲哚啉酮、异二氢吲哚、二噁嗪、苯并咪唑酮及喹啉黄颜料)。

[0171] 该类颜料可单独或呈混合物形式用于配制剂中。

[0172] 该类颜料根据所欲用途以相关领域中常用的量(例如,以基于总重量为1至60重量%、或10至30重量%的量)添加至配制剂。

[0173] 该类配制剂也可包含例如选自极多种类别的有机染料。实例为偶氮染料、次甲基染料、蒽醌染料或金属配合物染料。常用的浓度为例如基于总重量为0.1至20%,特别是1至5%。

[0174] 基于可光聚合组合物的特殊领域用途及该领域所期望的性质来选择添加剂。

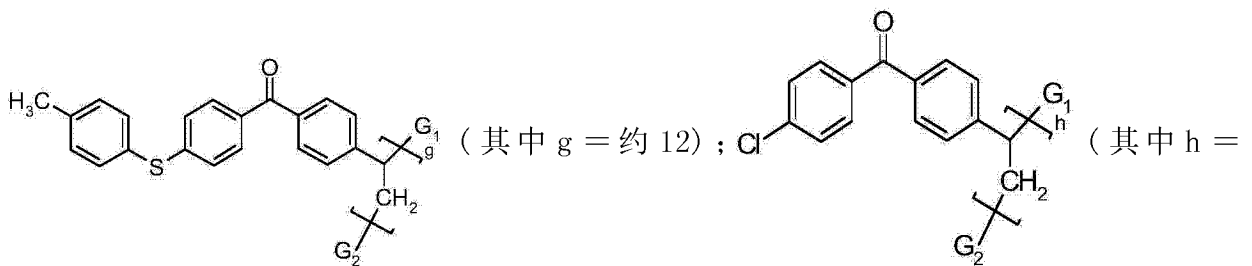
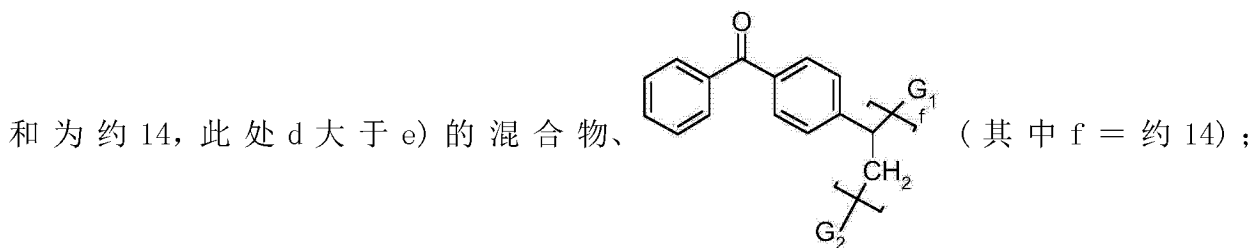
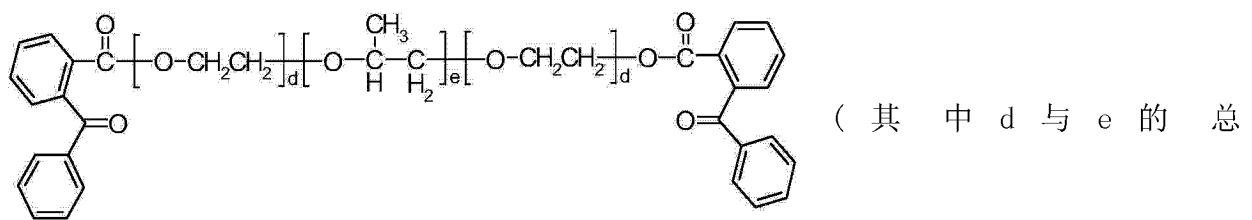
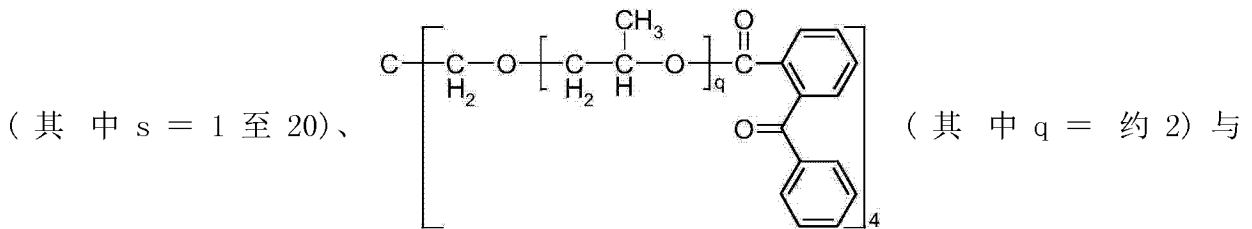
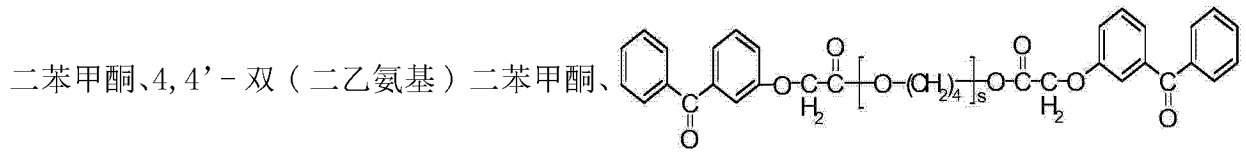
[0175] 本发明的主题还为一种如上所述包含颜料、染料、颜料的混合物、染料的混合物或一种或多种颜料与一种或多种染料的混合物的作为其它添加剂(D)的可光聚合组合物。

[0176] 本发明的主题还为如上所述包含分散剂或分散剂的混合物的作为其它添加剂(D)的可光聚合组合物。

[0177] 上述添加剂(D)以相关领域中常用的及因此以相关领域中常用的量使用。

[0178] 于某些情况中,可有利地使用两种或更多种新颖光引发剂的混合物。当然,也可使用与已知光引发剂(C)的混合物,例如,与樟脑醌的混合物;二苯甲酮、二苯甲酮衍生物,如2,4,6-三甲基二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-甲氧基羰基二苯甲酮、4,4'-双(氯甲基)二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、3,3'-二甲

基-4-甲氧基-二苯甲酮、[4-(4-甲基苯基硫基)苯基]-苯基甲酮、甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯、3-甲基-4'-苯基二苯甲酮、2,4,6-三甲基-4'-苯基二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、



约 13)、及上述化合物的任何掺合物或混合物;噻吨酮、噻吨酮衍生物、聚合噻吨酮(如(例如)OMNIPOL TX);缩酮化合物,如(例如)二苯甲酰二甲基缩酮;苯乙酮、苯乙酮衍生物,例如,α-羟基环烷基苯基酮或α-羟烷基苯基酮,如(例如)2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基-乙烷、1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基-乙烷、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮;2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苄基]-2-甲基-丙-1-酮;2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苄基]-2-甲基-丙-1-酮;二烷氧基苯乙酮、α-羟基-或α-氨基苯乙酮,例如(4-甲基硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉基乙烷、(4-吗啉基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷、(4-吗啉基苯甲酰基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲氨基丙烷、(4-(2-羟乙基)氨基苯甲酰基)-1-苄基-1-丙烷)、(3,4-二甲氧基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷;4-芳酰基-1,3-二氧戊环、安息香烷基醚及二苯甲酰缩酮(例如二甲基二苯甲酰缩酮)、苯基乙醛

酸酯及其衍生物（例如 α -侧氧苯乙酸甲酯、侧氧-苯基-乙酸 2-(2-羟基-乙氧基)-乙酯、二聚苯基乙醛酸酯，例如侧氧-苯基-乙酸 1-甲基-2-[2-(2-侧氧-2-苯基-乙氧基)-丙氧基]-乙酯）；酮砜，例如 ESACURE KIP 1001M；脲酯，例如 1,2-辛烷二酮 1-[4-(苯基硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基脲)、乙酮 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基脲)、9H-噻吨-2-羧基甲醛 9-侧氧-2-(0-乙酰基脲)、过酸酯（例如，如例如 EP 126541 中所述的二苯甲酮四羧酸过酸酯）、氧化单酰基膦（例如氧化(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦、乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦酸酯）；氧化双酰基膦，例如氧化双(2,6-二甲氧基-苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基-戊基)膦、氧化双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦、氧化双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基膦、氧化三酰基膦、卤代甲基三嗪（例如 2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烷基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(4-甲氧基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(3,4-二甲氧基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-甲基-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪）、六芳基双咪唑/共引发剂体系（例如邻-氯联六苯基-双咪唑结合 2-巯基苯并咪唑）、二茂铁化合物、或二茂钛（例如双(环化)-双(2,6-二氟-3-吡咯基-苯基)钛）。此外，可使用硼酸盐化合物作为共引发剂。就额外光引发剂而言，也可使用低聚化合物，如（例如）低聚 α -羟基酮（例如 2-羟基-1-[1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1,3,3-三甲基-二氢茚-5-基]-2-甲基-丙-1-酮）、由 Fratelli Lamberti 提供的 ESACURE KIP、或低聚 α -氨基酮。

[0179] 若本发明的化合物与光引发剂的混合物为液体，本发明化合物与已知光引发剂 (C) 的混合物则特别吸引人，这是因为该类液体可轻易地处理及并入配制剂中。本发明的化合物或光引发剂 (C) 中任一个为液体的混合物尤其地吸引人，因为这样容许该类化合物以大比值进行混合。最优选本发明的化合物及光引发剂 (C) 二者均为液体的混合物，因为这样容许该类组分以任何比值进行混合。

[0180] 许多该类额外光引发剂 (C) 可自市面购得，例如，以商品名 **Darocur®** 及 **Irgacure®** 购自 BASF SE。

[0181] 在新型光引发剂体系呈混合体系进行使用的情况下，除新颖自由基硬化剂外还可使用阳离子光引发剂，例如，过氧化物化合物（如过氧化苯甲酰（其它适宜的过氧化物述于美国专利案 4950581 的第 19 栏第 17 至 25 行））、如例如美国专利案 4950581 的第 18 栏第 60 行至第 19 栏第 10 行所述的芳族铈-、~~磷~~或~~碘~~盐或环戊二烯基-芳烃-铁 (II) 络盐（例如六氟磷酸 (η^6 -异丙基苯) (η^5 -环戊二烯基) 铁 (II)) 或脲磺酸盐。

[0182] 适宜的铈盐可例如以商品名 **Cyrcure®** UVI-6990、**Cyrcure®** UVI-6974 (Union Carbide)、**Degacure®** KI 85 (Degussa)、SP-55、SP-150、SP-170 (Asahi Denka)、GE UVE 1014 (General Electric)、**SarCat®** KI-85 (= 六氟磷酸三芳基铈; Sartomer)、**SarCat®** CD 1010 (= 混合六氟磷酸三芳基铈; Sartomer)；**SarCat®** CD 1011 (= 混合六氟磷酸三芳基铈; Sartomer) 购得。

[0183] 适宜的~~碘~~盐为例如肆（五氟苯基）硼酸甲苯基基~~碘~~、六氟磷酸或六氟磷酸

4-[(2-羟基-十四烷氧基)苯基]苯基碘鎓 (SarCat[®] CD 1012; Sartomer)、六氟磷酸甲苄基碘鎓、六氟磷酸 4-异丁基苄基-4'-甲基苄基碘鎓、六氟磷酸或六氟锑酸 4-辛基氧基苄基-苄基碘鎓、六氟锑酸或六氟磷酸双(十二烷基苄基)碘鎓、六氟磷酸双(4-甲基苄基)碘鎓、六氟磷酸双(4-甲氧基苄基)碘鎓、六氟磷酸 4-甲基苄基-4'-乙氧基苄基碘鎓、六氟磷酸 4-甲基苄基-4'-十二烷基苄基碘鎓、六氟磷酸 4-甲基苄基-4'-苯氧基苄基碘鎓。所有上述碘鎓盐中,带有其它阴离子的化合物当然也适宜。

[0184] 脞磺酸盐的适宜实例为 α -(辛基磺酰基氧基亚氨基)-4-甲氧基苄甲腈、2-甲基- α -[5-[4-[[甲基-磺酰基]氧基]亚氨基]-2(5H)-亚噁吩基]-苄乙腈、2-甲基- α -[5-[4-[[正丙基]磺酰基]氧基]亚氨基]-2(5H)-亚噁吩基]-苄乙腈、2-甲基- α -[5-[4-[[樟脑基]磺酰基]氧基]亚氨基]-2(5H)-亚噁吩基]-苄乙腈、2-甲基- α -[5-[4-[[4-甲基苄基]磺酰基]氧基]亚氨基]-2(5H)-亚噁吩基]-苄乙腈、2-甲基- α -[5-[4-[[正辛基]磺酰基]氧基]亚氨基]-2(5H)-亚噁吩基]-苄乙腈、2-甲基- α -[5-[[[4-[[4-甲基苄基]磺酰基]氧基]苄基]磺酰基]氧基]亚氨基]-2(5H)-亚噁吩基]-苄乙腈、1,1'-[1,3-丙二基双(氧-4,1-亚苄基)]双[2,2,2-三氟-双[0-(三氟甲基磺酰基)脞]-乙酮、1,1'-[1,3-丙二基双(氧-4,1-亚苄基)]双[2,2,2-三氟-双[0-(丙基磺酰基)脞]-乙酮、1,1'-[1,3-丙二基双(氧-4,1-亚苄基)]双[2,2,2-三氟-双[0-((4-甲基苄基)磺酰基)脞]-乙酮、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1-(九氟丁基磺酰基氧基亚氨基)-庚基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-(九氟丁基磺酰基氧基亚氨基)-丁基]-苄、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1-(九氟丁基磺酰基氧基亚氨基)-庚基]-9-硫杂-苄。

[0185] 此清单并非意指待与本发明的新颖化合物并用的额外光引发剂化合物的确切清单。

[0186] 本发明的主题因此还为如上所述的可光聚合组合物,其中该额外光引发剂(C)选自: α -羟基酮、二苯甲酮、经取代的二苯甲酮化合物、噻吨酮、二苯甲酰二甲基缩酮、苯基乙醛酸酯化合物、氧化单-、双-、三酰基膦及 α -氨基酮化合物。

[0187] 优选地,该额外光引发剂(C)选自:二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-甲氧基羰基二苯甲酮、4,4'-双(氯甲基)二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-苄基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基-二苯甲酮、[4-(4-甲基苄基硫基)苄基]-苄基甲酮、苯甲酸甲基-2-苄甲酰酯、3-甲基-4'-苄基二苯甲酮、2,4,6-三甲基-4'-苄基二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、二苯甲酰二甲基缩酮、苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苄基-丙酮、1-羟基-环己基-苄基-酮、1-(4-十二烷基苄甲酰基)-1-羟基-1-甲基-乙烷、1-(4-异丙基苄甲酰基)-1-羟基-1-甲基-乙烷、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苄基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮; 2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苄基}-2-甲基-丙-1-酮; 2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苄基}-2-甲基-丙-1-酮、(4-甲硫基苄甲酰基)-1-甲基-1-吗啉基乙烷、(4-吗啉基苄甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷、(4-吗啉基苄甲酰基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲氨基丙烷、(4-(2-羟乙基)氨基苄甲

酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷)、(3,4-二甲氧基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷、 α -侧氧苯乙酸甲酯、侧氧-苄基-乙酸 2-(2-羟基-乙氧基)-乙酯及侧氧-苄基-乙酸 1-甲基-2-[2-(2-侧氧-2-苄基-乙酰氧基)-丙氧基]-乙酯、**Esacure®** KIP150、**Esacure®** ONE 及 **Esacure®** KIP160。

[0188] 额外光引发剂 (C) 的更优选实例选自:2-羟基-2-甲基-1-苄基-丙酮、1-羟基-环己基-苄基-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苄基}-2-甲基-丙-1-酮、Esacure **KIP®** 150、**Esacure®** ONE 及 **Esacure®** KIP160、 α -侧氧苯乙酸甲酯、侧氧-苄基-乙酸 2-(2-羟基-乙氧基)-乙酯及侧氧-苄基-乙酸 1-甲基-2-[2-(2-侧氧-2-苄基-乙酰氧基)-丙氧基]-乙酯。

[0189] 尤其优选的额外光引发剂 (C) 选自 2-羟基-2-甲基-1-苄基-丙酮、1-羟基-环己基-苄基-酮及 2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苄基}-2-甲基-丙-1-酮。

[0190] 该类可光聚合组合物一般包含基于组合物计 0.05 至 15 重量%、优选 0.1 至 10 重量%的光引发剂。若使用引发剂的混合物,该量则是指所添加的所有光引发剂的总和。因此,该量指光引发剂 (B) 或光引发剂 (B)+(C)。

[0191] 根据本发明的组合物可用于各种目的,用作在例如套印涂布中的印刷油墨,例如网版印刷油墨、用于平版-或胶版印刷、凹版印刷的油墨、喷墨油墨(在例如依如 W0 03/064061 中所公开方法使用熟知的配制剂预处理的材料上的石版印刷或连续或逐滴喷墨印刷)、用于单张馈纸印刷(sheet-fed printing)的油墨、电子照相油墨、凹雕油墨,用作在例如出版、包装或运送、物流(logistics)、广告、安全印刷(security printing)或办公设备领域中的例如用于木材或金属的透明涂层、白色涂层或彩色-(经着色或染色)涂层,用作粉末涂料,用作尤其用于纸、木材、金属或塑料的涂料,用作用于制造架构及道路的可日光固化涂料、用于建筑、构造、车辆、航空器、风能发电设备(wind energy plant)等等、用于摄影重现方法、用于全像记录材料、用于影像录制方法或在制造可利用有机溶剂或利用碱性水性介质显影的印刷板中、用于制造用于网版印刷的屏蔽的涂料,用作牙科用填充复合材料(dental filling compound),用作粘着剂,用作压力敏感粘着剂,用作层压性树脂,用作抗蚀剂或永久保护剂(液体与干燥的膜二者),用作光构造性介电质,及用作用于电子电路的焊接屏蔽,用作在制造用于任何类型显示屏幕的滤色片或于制造电浆显示器及电致发光显示器中建立结构、在制造光学开关、光栅(干扰光栅)中、在通过总体上固化(在透明模具中进行UV固化)或依如例如 US4575330 中所述的立体微影术来制造三维物体中、在制造凝胶涂层及厚组合物层的复合材料(例如,可包含玻璃纤维和/或其它纤维及其它佐剂的苯乙烯聚酯)中、在涂布或密封电子组件中的保护剂,或用作用于光学纤维的涂层。该类组合物还适用于制造光学透镜(例如隐形眼镜(contact lenses)或菲涅尔(Fresnel)透镜),及也适用于制造医疗设备、佐剂、助剂或植入物。该类组合物还可用于制造具有向热性质的凝胶。该类凝胶述于例如 DE19700064 及 EP678534 中。

[0192] 根据本发明的组合物也可如例如 Paint&Coatings Industry(1997年4月,72)或 Plastics World(第54卷编号7,第48页(5))中所述用于干燥涂膜(dry paint film)。

[0193] 在涂布材料方面,通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物,其也可另外包含单

不饱和单体。主要是其中的预聚物来决定涂膜的性质,及本领域技术人员可透过改变预聚物来影响固化膜的性质。该多不饱和单体的功能是作为致使膜不溶的交联剂。该单不饱和单体的功能是作为用于无需利用溶剂下降低粘度的反应性稀释剂。

[0194] 不饱和聚酯树脂通常与单不饱和单体(优选与苯乙烯)一起用于双组分体系中。就光阻剂而言,通常使用如 DE 2308830 中所述的特定单组分体系,例如聚马来酰亚胺、聚查尔酮或聚酰亚胺。

[0195] 根据本发明的光引发剂也可用于可辐射固化粉末涂料的自由基光引发剂或光起始体系。粉末涂料可基于固体树脂及含反应性双键单体(例如,马来酸酯、富马酸酯、乙烯醚、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺及其混合物)。例如如 1993 年由 M. Wittig 与 Th. Gohmann 举办的讲座“Radiation Curing of Powder Coating”, Conference Proceedings, Radtech Europe 中所述,可自由基 UV 固化粉末涂料可通过将具有固体丙烯酰胺的不饱和聚酯树脂(例如甲基丙烯酰氨基-乙醇酸甲酯)与根据本发明的自由基光引发剂混合来调配。可自由基 UV 固化粉末涂料也可通过将具有固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯醚的不饱和聚酯树脂、与根据本发明的光引发剂混合来调配。该类粉末涂料也可包含如例如 DE4228514 及 EP636669 中所述的粘结剂。述于 EP636669 中的粉末涂料配制剂包含:例如,1) 选自(半-)结晶或非晶型不饱和聚酯、不饱和聚丙烯酸酯或其与不饱和聚酯的混合物的不饱和树脂,特别优选衍生自马来酸或富马酸的那些;2) 包含乙烯醚-、乙烯酯-或(甲基)丙烯酸酯-官能基的低聚或聚合交联剂,特别优选乙烯醚低聚物,例如经二乙烯醚官能化的氨基甲酸酯;3) 光引发剂。

[0196] 该类可 UV 固化粉末涂料也可包含白色或彩色颜料。因此,例如,优选可以直至 50 重量%的浓度使用金红石二氧化钛以便获得具有良好遮盖力的固化粉末涂层。该方法通常包括静电或摩擦静电喷涂该粉末至基材(例如金属或木材)上,由于加热而熔化该粉末,及在已经形成平滑膜之后,利用紫外光和/或可见光,例如利用中压水银灯、金属卤化物灯或氙灯,以辐射固化该涂层。可辐射固化粉末涂料相较于对应可热固化涂料的一特殊优点为可如期望延长粉末颗粒于熔化之后的流动时间以确保形成平滑高光泽涂层。与可热固化体系对比,可辐射固化粉末涂料可经调配成使其在相对较低的温度下熔化,而无所不想要的缩短贮藏寿命的效应。基于此原因,其也适于作为用于热敏感基材(例如木材或塑料)的涂料。然而,若要将粉末涂料涂布至非热敏感基材(例如金属)(汽车涂料),则也可利用根据本发明的光引发剂将其制成有效“双重固化”粉末涂料配制剂。本领域技术人员将了解该类配制剂;其既可热固化又可借助于 UV 固化,可参见例如 US5922473。

[0197] 根据本发明的光引发剂也可呈水性(例如 0.5 至 5%,优选 0.5 至 2%)分散液(含于聚合物分散液中,例如含于水性聚氨基甲酸酯分散液(所谓的 PUD)中)的形式进行使用。

[0198] 可辐射固化粉末涂料优于其可热固化对应物的一特殊优点为可延迟粉末颗粒于熔化之后的流动时间以确保形成平滑高光泽涂层。与可热固化体系对比,可辐射固化粉末涂料可经调配成在较低温度下熔化,而无不必要的缩短其寿命的效应。基于此原因,其也适于作为用于热敏感基材(例如木材或塑料)的涂料。

[0199] 除新颖光引发剂的外,该类粉末涂料配制剂也可包含 UV 吸收剂。适宜的实例请参考上述。

[0200] 根据本发明的可光固化组合物适于作为尤其呈膜形式用于所有类型基材（例如木材、纺织物、纸、陶瓷、玻璃、塑料（如聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃或乙酸纤维素）、及其上涂覆保护层或借助于成影像曝光涂覆影像的金属如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或 Co 及 GaAs、Si 或 SiO₂的（例如）涂料物质。

[0201] 该类基材可通过涂布液体组合物、溶液或悬浮液或粉末至基材进行涂布。溶剂及其浓度的选择主要取决于组合物的性质及涂布方法。溶剂应为惰性，换言之，其应不参与与该类组分的任何化学反应，及其应在涂布操作之后于干燥时可再次移除。适宜的溶剂为例如酮、醚及酯，例如甲基乙基酮、异丁基甲基酮、环戊酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮、二噁烷、四氢呋喃、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯及 3-乙氧基丙酸乙酯。

[0202] 该配制剂通过已知涂布方法（例如，通过印刷方法，如胶版印刷、石版印刷、喷墨印刷、网版印刷、旋转涂布、浸入式、滚筒涂布、逆辊式涂布、刀涂、帘幕浇注、刷涂或喷涂（尤其是通过静电喷射及逆辊式涂布），以及通过电泳沉积）均匀地涂布至基材。也可涂覆光敏感层至暂时挠性支撑件且接着透过迭层转移该层而涂布最终基材。涂布的类型实例可参见例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry（第 5 版，第 A18 卷，第 491 至 500 页）。

[0203] 涂覆量（层厚度）及基材的性质（层支撑件）取决于所期望的使用领域。

[0204] 涂覆量（涂层厚度）及基材的性质（层支撑件）取决于所期望涂覆领域。涂层厚度范围一般包括自约 0.01 μm 至大于 100 μm 的值（例如 20mm 或 0.02 或 10cm，优选 0.5 至 100 μm）。

[0205] 光固化此外对于印刷应用而言意义重大，这是因为油墨干燥时间是图形产品生成速率的关键因子，且应为分数秒。可 UV 固化油墨对于网版印刷、平版油墨、喷墨油墨、柔性凸版印刷油墨、凹雕印刷油墨、电子照相油墨、单张馈纸印刷油墨、套印清漆或底涂物而言意义尤其地重大。

[0206] 如已于上文述及，光引发剂也适于制造印刷板（例如胶版印刷板或平版印刷板）。此应用是使用（例如）可溶性直链聚酰胺或苯乙烯/丁二烯和/或苯乙烯/异戊二烯橡胶、含有羧基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇或具有可光聚合单体（例如丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺、或丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯）的氨基甲酸酯丙烯酸酯、与光引发剂的混合物。将该类体系（湿式或干燥）的膜或板曝光于原始印刷版的负片（或正片）的上，及于随后利用适宜溶剂或水溶液冲洗出未固化部分。

[0207] 印刷油墨为本领域技术人员所熟知，其在相关技术领域中广泛地使用并述于相关文献中。

[0208] 该类印刷油墨为例如经着色印刷油墨及染料染色印刷油墨。

[0209] 一种印刷油墨为例如液体或浆糊形式的分散液，其含有着色剂（颜料或染料）、粘结剂以及视需要选用的溶剂和/或视需要选用的水及添加剂。于一种液体印刷油墨中，该粘结剂及若适用的该类添加剂一般是溶于溶剂中。就液体印刷油墨而言，布鲁克菲尔德（Brookfield）粘度计中常用的粘度为例如 5 至 5000mPa·s（例如 10 至 2000mPa·s）。就浆糊形式的印刷油墨而言，该类值在例如自 1 至 200Pa·s、优选自 5 至 100Pa·s 范围内。本领域技术人员悉知印刷油墨的组分及组合物。

[0210] 适宜的颜料（例如，相关领域中常用的印刷油墨配制剂）一般而言为熟知的并已作全面的说明。

[0211] 印刷油墨有利地以基于印刷油墨总重量为例如 0.01 至 40 重量%、优选 1 至 25 重量%、尤其优选 5 至 20 重量%的浓度包含颜料。

[0212] 该类印刷油墨可（例如）用于例如在出版、包装或运送、物流、广告、安全印刷或办公设备领域中的凹雕印刷、凹版印刷、胶版印刷、网版印刷、平版印刷、利用一般为熟知的配制剂的石版印刷或连续或逐滴喷墨印刷。

[0213] 基于溶剂的印刷油墨及基于水的印刷油墨二者均为适宜的印刷油墨。

[0214] 例如，基于水性丙烯酸酯的印刷油墨是受关注的。应了解该类油墨作为包括通过

聚合至少一种含基团 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{---})$ 或 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{N}-\text{---})$ 的单体所获得及其为溶于水或含水有机溶剂中的聚合物或共聚物。适宜的有机溶剂为本领域技术人员习惯上使用的可与水混溶的溶剂，例如，醇，如甲醇、乙醇及丙醇、丁醇及戊醇的异构体、乙二醇及其醚（如乙二醇甲醚及乙二醇乙醚）、及酮（如丙酮、乙基甲基酮或环化（例如）异丙醇）。水及醇为优选。

[0215] 例如，适宜的印刷油墨包含作为主要作为粘结剂的丙烯酸酯聚合物或共聚物及该溶剂为例如选自水、 C_1 - C_5 醇、乙二醇、2-(C_1 - C_5 烷氧基)-乙醇、丙酮、乙基甲基酮及其任何混合物。

[0216] 除了粘结剂的外，该类印刷油墨也可以常用浓度包含为本领域技术人员所熟知的常用添加剂。

[0217] 就凹雕或柔性凸版印刷而言，印刷油墨通常通过稀释印刷油墨浓缩物制得且可接着依本身为熟知的方法使用。

[0218] 例如，该类印刷油墨也可包含以氧化干燥的醇酸体系。

[0219] 该类印刷油墨以相关领域中常用的已知方法视需要通过加热涂层进行干燥。

[0220] 适宜的水性印刷油墨组合物包括（例如）颜料或染料、分散剂及粘结剂的组合。

[0221] 适宜的水性印刷油墨组合物包括（例如）颜料或染料、分散剂及粘结剂的组合。

[0222] 本发明的主题因此还为如上所述包含分散剂或分散剂的混合物的作为其它添加剂 (D) 的可光聚合组合物。

[0223] 列入考虑的分散剂包括（例如）常用的分散剂，如基于一种或多种芳基磺酸 / 甲醛缩合产物或基于一种或多种水溶性烷氧基化苯酚、非离子分散剂或聚合酸的水溶性分散剂。该类分散剂为熟知的且述于例如 US5186846 及 DE19727767 中。适宜的非离子分散剂为例如环氧烷加成物、乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯或乙烯醇的聚合产物、及乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯和 / 或乙烯醇的共聚物或三聚物。

[0224] 也可例如使用不但充作分散剂而且充作粘结剂的聚合酸。

[0225] 可能述及的适宜粘结剂组分的实例包括含（甲基）-丙烯酸酯基、含乙烯基和 / 或视所欲应用而定含环氧基的单体、预聚物及聚合物及其混合物。其它实例为三聚氰胺丙烯酸酯及聚硅氧丙烯酸酯。该类丙烯酸酯化合物也可经非离子改性（例如，提供氨基）或经离子改性（例如，提供酸基或铵基）及呈水性分散液或乳液的形式（例如 EP704469、EP012339）进行使用。此外，为了获致所期望的粘度，可将无溶剂丙烯酸酯聚合物与所谓的反应性稀释剂（例如含乙烯基单体）混合。其它的适宜粘结剂组分为含环氧基化合物。

[0225] 该类印刷油墨组合物也可包含致使组合物特别适于喷墨印刷的作为额外组分的（例如）具有水保留作用（保湿剂）的试剂（例如多元醇、聚烷二醇）。

[0226] 应了解该类印刷油墨可包含其它助剂，如尤其常用于（水性）喷墨油墨及印刷及涂布工业中的那些，例如防腐剂（如戊二醛和 / 或四羟甲基乙炔脒）、抗氧化剂、脱气剂 / 消泡剂、粘度调节剂、流动改进剂、抗沉降剂、光泽改进剂、润滑剂、粘着促进剂、抗结皮剂（anti-skin agent）、消光剂、乳化剂、稳定剂、疏水剂、光稳定剂、处理改进剂及抗静电剂。当在该类试剂存于组合物中情况下，一般而言，其总量基于制剂重量计 ≤ 1 重量%。

[0227] 印刷油墨包括（例如）含染料的那些（染料的总含量为例如基于油墨总重量为 1 至 35 重量%）。适于使该类印刷油墨着色的染料为本领域技术人员所熟知且可广泛地自市面购得，例如，可购自 BASF SE。

[0228] 该类印刷油墨可通常以基于印刷油墨总重量为 2 至 30 重量%的量包含有机溶剂，例如，可与水混溶的有机溶剂，例如 C_1 - C_4 醇、酰胺、酮或酮醇、醚、含氮杂环化合物、聚烷二醇、 C_2 - C_6 烷二醇及硫代二醇，此外又如多元醇，例如甘油及多元醇的 C_1 - C_4 烷基醚。

[0229] 该类印刷油墨也可包含例如增溶剂（例如 ϵ -己内酰胺）。

[0230] 该类印刷油墨可包括自然或合成来源的增稠剂，其尤其用于调节粘度的目的。增稠剂的实例包括市售的藻酸盐增稠剂、淀粉醚或刺槐豆粉醚（locust bean flour ether）。该类印刷油墨例如以基于印刷油墨总重量为 0.01 至 2 重量%的量包含该类增稠剂。

[0231] 该类印刷油墨也可以例如 0.1 至 3 重量%的量包含缓冲物质（例如硼砂、硼酸盐、磷酸盐、多磷酸盐或柠檬酸盐），以获致例如自 4 至 9、尤其自 5 至 8.5 的 pH 值。

[0232] 就其它添加剂而言，该类印刷油墨可包含表面活性剂或保湿剂。列入考虑的表面活性剂包括市售的阴离子及非离子表面活性剂。列入考虑的保湿剂包括（例如）尿素或乳酸钠（有利地，呈 50 至 60%水溶液形式）与甘油和 / 或丙二醇的混合物，其以例如 0.1 至 30 重量%（尤其为 2 至 30 重量%）含量含于印刷油墨中。

[0233] 此外，该类印刷油墨也可包含常用的添加剂（例如减泡剂或尤其抑制真菌和 / 或细菌生长的物质）。该类添加剂通常以基于印刷油墨总重量为 0.01 至 1 重量%的量使用。

[0234] 该类印刷油墨也可以常用方法例如在所需量的水中将个别组分混合在一起而制得。

[0235] 如已述，取决于使用性质，可能需要相应地调适例如印刷油墨的粘度或其它物理性质（尤其会影响印刷油墨对所述基材的亲力的那些性质）。

[0236] 该类印刷油墨也例如适用于其中印刷油墨是自小开口呈液滴形式压出导向于其上形成影像的基材的类型的记录体系。

[0237] 适宜的基材为例如纺织纤维材料、纸、塑料或铝箔。适宜的记录体系为例如市售的喷墨打印机。

[0238] 优选为其中使用水性印刷油墨的印刷制程。

[0239] 优选在喷墨油墨配制剂中包含（甲基）丙烯酸酯化的环氧树脂；（甲基）丙烯酸酯化的聚酯或含乙烯基 - 醚基聚酯、（甲基）丙烯酸酯化的聚氨基甲酸酯、聚醚及多元醇。

[0240] 用于可 UV 固化喷墨的一优选组分为已如例如 US3844916、EP280222、US5482649 或 US5734002 中所述经过与伯或仲胺反应改性的丙烯酸酯。该类经胺改性的丙烯酸酯也称为氨基丙烯酸酯。实例已于上文指出。已知在氨基丙烯酸酯存在下，可 UV 固化体系显示提高

的固化性能。其适用于克服通常针对于辐射引发的聚合反应、尤其针对于低粘度体系（例如可 UV 固化喷墨）所观察到的氧抑制。

[0241] 显然地，所有该类上述单体、预聚物、聚合物及低聚物的混合物可用于包含根据本发明的光引发剂的油墨组合物中。

[0242] 可光聚合单体、低聚物或预聚物在此组合中的量为例如 10 至 990 重量%、优选 10 至 90 重量%。

[0243] 包含本发明光引发剂的油墨除了可自由基聚合组分外也可包含具有低粘度的可阳离子固化组合物，该类可阳离子固化组合物包含至少一种脂族或芳族环氧化物、至少一种上述多元醇或聚乙烯多元醇、及至少一种产生阳离子的光引发剂。相关技术领域熟知许多该类环氧化物且可自市面购得。可用于阳离子可光固化组合物中的光引发剂为例如芳基碘鎓盐及芳基铈盐。

[0244] 所强调的是包含可阳离子及自由基聚合且具可光聚合的原始材料的该类混合体系。可阳离子聚合体系的实例包括环醚，尤其为环氧化物及氧杂环丁烷、以及乙烯醚及含羟基化合物。也可使用内酯化合物及环状硫醚以及乙烯基硫醚。其它实例包括氨基塑料 (aminoplastic) 或酚系可溶酚醛树脂 (phenolic resole resin)。其中尤其为三聚氰胺、尿素、环氧、酚系、丙烯酸系、聚酯及醇酸树脂，然尤其为丙烯酸系、聚酯或醇酸树脂与三聚氰胺树脂的混合物。可辐射固化树脂包含烯属不饱和化合物，尤其指（甲基）丙烯酸酯树脂。实例也如上文指出。

[0245] 此外，令人感兴趣的是在第一阶段中光聚合且接着通过在第二阶段中热后处理交联化或反之亦然混合体系。该类混合体系是以呈与光不可聚成膜组分的混合物形式包含不饱和化合物。其可为例如物理干燥聚合物或其于有机溶剂（例如硝基纤维素或乙酰丁酸纤维素）中的溶液。然而，其也可为可化学或热固化树脂，例如聚异氰酸酯、聚环氧化物或三聚氰胺树脂。

[0246] 适于作为例如喷墨油墨的其它组合物为双重固化组合物，其首先通过加热及于随后通过 UV 或电子照射或反之亦然固化及其组分包含如上所述在光引发剂（在本发明上下文中，为上述光引发剂）存在下利用 UV 光照射时起反应的烯属双键。

[0247] 喷墨油墨例如包含着色剂。多种有机及无机染料及颜料（单独或呈组合形式）可选择用于喷墨油墨组合物中；本领域技术人员熟知适宜的选择方式。颜料颗粒应足够小（0.005 至 15 μm ）以致使油墨在喷射喷嘴处自由流动。该类颜料颗粒应优选为 0.005 至 1 μm 。

[0248] 颜料的超细分散液及其制剂公开于例如 US5538548 中。

[0249] 该类油墨优选包含总含量为基于油墨总重量为 1 至 35 重量%、尤其 1 至 30 重量%、及优选 1 至 20 重量%的着色剂。其中限值 2 重量%、尤其 2.5 重量%、及优选 3 重量%优选作为下限。

[0250] 适宜的着色剂为例如纯颜料粉末，如青色 **IRGALITE®**、蓝色 GLO (BASF SE) 或颜料制剂，如 MICROLITH 颜料制剂。

[0251] 喷墨油墨可包含多种其它添加剂，如（例如）表面活性剂、杀生物剂、缓冲剂、抗霉剂、pH 调节剂、电导率调节剂、螯合剂、防锈剂、聚合抑制剂、光稳定剂、及类似物。如期望，该类添加剂可以任何有效量包含于喷墨油墨中。

[0252] 一优选使用领域包括套印涂层以及经着色薄涂层（层厚度 $<20\ \mu\text{m}$ ），例如印刷油墨，其用于印刷方法，如（例如）柔性凸版印刷、平版印刷、网版印刷、凹雕印刷、凹版印刷、铅字印刷（letterpress printing）、移印（tampon printing）及喷墨印刷。

[0253] 套印涂层通常包含烯属不饱和化合物，如低聚和 / 或单体丙烯酸酯。也可包含丙烯酸胺酯。

[0254] 如上文所述，该类套印涂层及印刷油墨也可包含其它光引发剂及共引发剂。

[0255] 本发明的主题因此还为上述的可光聚合组合物，为印刷油墨，尤其为平版印刷油墨。

[0256] 本发明的光引发剂也适用于可 UV 固化粘着剂中；例如，在制造压力敏感粘着剂、层压性粘着剂、热熔性粘着剂、水分固化粘着剂、硅烷反应性粘着剂或硅烷反应性密封剂及类似物、及相关应用中。该类粘着剂可为热熔性粘着剂以及水基或溶剂基粘着剂、液态无溶剂粘着剂或 2- 部分反应性粘着剂。特别适宜的是压力敏感粘着剂（PSA），例如可 uv 固化热熔性压力敏感粘着剂。例如，该类粘着剂例如以 30:50:20 的重量比包含至少一种橡胶组分、至少一种作为胶粘剂（tackyfier）的树脂组分及至少一种油组分。适宜的胶粘剂为天然或合成树脂。本领域技术人员明了适宜的对应化合物以及适宜的油组分或橡胶。包含例如呈封闭形式的异氰酸酯的经预先聚合的粘着剂可例如在高温下进行处理及在热熔制程后涂覆至基材上，于后来通过涉及封闭型异氰酸酯的额外固化步骤获致完全固化，此情况可通过光潜伏催化剂（photolant catalyst）的光活化实现。

[0257] 根据本发明的光引发剂也可用于乳液、微球体或悬浮液聚合制程的引发剂或用于固定液晶单体及低聚物定向状态的聚合用引发剂、或用于固定染料于有机材料上的引发剂。

[0258] 另一使用领域包含适用于玻璃纤维（不但针对于内层而且针对于中间层及外层）涂覆的组合物。经涂覆的玻璃纤维也可经搜集成集束，可提供另一涂层。该类涂层包含可 UV 固化低聚物、可 UV 固化单体以及至少一种光引发剂及添加剂。

[0259] 任何可 UV 固化低聚物适于涂布玻璃纤维。

[0260] 光固化的另一使用领域为金属涂布，例如对金属片及管、罐或瓶塞涂覆完工层（finish），以及对于塑料涂层（例如基于 PVC 的地板或墙板保护层（wall covering））的光固化。

[0261] 纸涂布的光固化的实例为对卷标、包装材料或书籍护套（book cover）涂覆无色完工层。

[0262] 光固化的其它使用领域为木材涂布，例如对例如用于镶嵌地板（parquet flooring）、家具、厨房橱柜（kitchen cabinet）或印刷装饰层压物（printed decor laminate）的木材基材、HDF 或 MDF 基材涂覆可 UV 固化涂层。

[0263] 该类新颖光引发剂进一步是应用于用于负型光阻的配制剂中，其对光具极高敏感性及可在碱性水性介质中显影而无膨胀。其适于作为光阻（电镀保护剂、抗蚀剂、焊接保护剂）用于电子装置、制造如平版印刷板或胶版印刷板的印刷板，用于制造用于凸版印刷（relief printing）、平版印刷（planographic printing）、轮转式凹版（rotogravure）的印刷形式或网版印刷形式，用于制造例如用于制造点字（texts in braille）的凸版复制本（relief copy），用于制造用于化学研磨（chemical milling）的冲模（stamp），或在制造集

成电路中用作微保护剂。可能的层支撑件、及涂覆基材的处理条件如刚才所作成改变。

[0264] 根据本发明的组合物也可应用于制造用于可为单-或多色的影像记录或影像重现(拷贝、复制)的一-或多-层材料。此外,该类材料适用于彩色打样体系(colour proofing system)。于这种技术中,可应用含微胶囊的配制剂,及就影像生成而言,辐射固化可在热处理后进行。例如,该类体系及技术及其应用公开于 US 5376459 中。

[0265] 用于摄影信息记录的基材包括例如聚酯、乙酸纤维素的膜或涂覆聚合物的纸;用于平版印刷印版(forme)的基材为经特殊处理的铝,用于制造印刷电路的基材为覆铜层压物(copper-clad laminate),及用于制造集成电路的基材为硅晶圆。就摄影材料及平版印刷印版而言的层厚度一般为 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$,而就印刷电路而言的层厚度为 $1.0\ \mu\text{m}$ 至约 $100\ \mu\text{m}$ 。

[0266] 于涂覆基材之后,一般通过干燥移除溶剂,而在基材上留下光阻涂层。

[0267] 术语“成影像”曝光不但包括通过包含预定图形的光罩(例如幻灯片)曝光、以及借助于激光或光束例如在计算机控制下移动越过经涂覆的基材的表面而曝光及依此方式可以生成影像,而且包括利用计算机控制电子束照射。如例如由 A. Bertsch、J. Y. Jezequel、J. C. Andre 在 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997 年, 107, 第 275 至 281 页中及由 K. -P. Nicolay 在 Offset Printing 1997 年, 6, 第 34 至 37 页中所述,也可使用由可通过逐个像素寻址而生成数字影像的液晶制成的光罩。

[0268] 在材料成影像曝光之后然在显影之前,可有利地进行短时间的热处理。于此情况中,只有该类曝光部分热固化。所采用的温度一般为 50 至 150°C , 优选 80 至 130°C ; 热处理的时间一般在 0.25 及 10 分钟之间。

[0269] 共轭聚合物如(例如)聚苯胺可通过质子掺杂自半导电转化成导电状态。本发明的脲磺酸盐也可用于成影像式照射包含该类共轭聚合物的组合物以便形成嵌于绝缘材料(非曝光区域)中的导电结构(曝光区域)。该类材料可例如用作用于制造电及电子装置的布线及连接部件。

[0270] 另外,该可光固化组合物可用于如例如 DE 4013358 中所述的制造印刷板或光阻的方法中。于该方法中,该组合物在无光罩下于成影像式照射之前、同时或之后短时间地曝光于波长至少 400nm 的可见光。

[0271] 于曝光(及若实施的话则于热处理)之后,利用显影剂以本身熟知的方式移除光敏感涂层的未曝光区域。

[0272] 如已述,该类新颖组合物可通过水性碱显影。特别适宜的碱性水性显影剂溶液为氢氧化四烷基铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物及碳酸盐的水溶液。若需要也可添加少量的润湿剂和/或有机溶剂至该类溶液。可以少量添加至显影剂液体的典型有机溶剂的实例为环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮及该类溶剂的混合物。

[0273] 光固化对于印刷而言意义重大,这是因为油墨干燥时间是图形产品生成速率的关键因子,且应为约分数秒。可 UV 固化油墨对于网版印刷及平版及胶版油墨而言意义尤其地重大。

[0274] 如已于上文所述,该类新颖混合物也极其适用于制造印刷板。这种应用是使用例如可溶性直链聚酰胺或苯乙烯/丁二烯和/或苯乙烯/异戊二烯橡胶、含有羧基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇或具有可光聚合单体(例如丙烯酰胺和/或甲基丙烯

酰胺、或丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯) 的氨基甲酸酯丙烯酸酯、与光引发剂的混合物。将该类体系 (湿式或干燥) 的膜或板曝光于原始印刷版的负片 (或正片) 的上, 及于随后利用适宜的溶剂或水溶液冲洗出未固化部分。

[0275] 其中利用光固化的另一领域是金属涂布 (于此情况中, 例如, 金属板及管、罐或瓶盖涂层的涂布)、及聚合物涂层的光固化 (例如, 基于 PVC 的地板或护墙保护层的光固化)。

[0276] 纸涂布的光固化的实例为对卷标、唱片套 (record sleeve) 或书籍护套上无色清漆。

[0277] 还关注一种以该类新颖化合物与光引发剂体系在固化由复合组合物制成的成型物体中的用途。该复合物复合体系由浸渍光固化配制剂的自支撑基质材料 (例如, 玻璃纤维织物, 或例如, 植物纤维 [请参阅 K. -P. Mieck、T. Reussmann 的 *Kunststoffe* 85(1995 年), 366-370]) 组成。包含复合物复合体的成型部分当在使用该类新颖化合物制得的情况下获致高水平的机械稳定性及抗性。该类新颖化合物也可用作模制、浸渍及涂覆组合物中的光固化试剂, 如例如 EP 7086 中所述。该类组合物的实例为会经受关于固化活性及抗黄化的严苛要求的凝胶涂层树脂 (gel coat resin)、及纤维强化模制件 (例如, 为平坦或具有纵向或横向波纹的光扩散板)。用于制造该类模制件的技术, 如手工积层 (hand lay-up)、喷布积层 (spray lay-up)、离心浇铸或长丝缠绕, 例如, 由 P. H. Selden 述于 “**Glasfaserverstärkte Kunststoffe**”, 第 610 页, Springer Verlag 柏林 - 海德堡 - 纽约 1967 年中。可由该类技术制得的物体的实例为船只、具有玻璃纤维强化塑料双面涂覆的纤维板或碎料胶合板 (chipboard panel)、管、容器等等。模制、浸渍及涂覆组合物的其它实例为用于包含玻璃纤维 (GRP) 的模制品 (如波纹板及纸层压物) 的 UP 树脂凝胶涂层。纸层压物可以尿素树脂或三聚氰胺树脂为基质。在制造层压物之前, 于支撑件 (例如膜) 上形成凝胶涂层。该类新颖可光固化组合物也可用于浇铸树脂或包埋物体 (例如电子组件等等)。固化通常是利用 UV 固化中已知的中压水银灯进行。然而, 还对例如型号 TL 40W/03 或 TL40W/05 的低强度灯特别地感兴趣。该类灯的强度近似对应于阳光的强度。也可使用直接阳光进行固化。另一优点为复合组合物可呈部分固化的塑性状态自光源移除及可利用于随后发生的全固化成型。

[0278] 根据本发明的组合物及化合物可用于制造其中利用经照射及未经照射区域间折射率差异显影的全像摄影机 (holographies)、波导、光学开关。

[0279] 以可光固化组合物在成像技术及光学制造信息载体中的用途也具有重要意义。于该类应用中, 如已于上文所述, 施覆至支撑件的层 (湿式或干燥) 是例如通过 UV 或可见光透过光罩照射而成影像, 及该层的未曝光区域是通过显影剂处理来移除。对金属施覆可光固化层也可通过电沉积来进行。该类曝光区域经过交联而具聚合性及因此不溶且残留在该支撑件上。适宜的显色生成可视影像。在支撑件为金属化层的情况下, 金属罐在曝光及显影之后于未曝光区域处蚀刻除去或通过电镀强化。依此方式可制得电子电路及光阻。

[0280] 可光聚合组合物此外可用于制造如例如 JP 10 287450 A 中所述的功能性玻璃。

[0281] 本发明的可光固化组合物可进一步用于固化带电单体 (例如, 具有 NH_4Cl^- 基团等等的丙烯酸酯)。该类组合物 (例如) 用于制备聚电解质或对应的共聚物。

[0282] 式 I 的光引发剂尤其适用于木材上的涂层, 其仅散发低气味, 而不会散发出苯甲醛。

[0283] 本发明还提供一种用于光聚合含有至少一个烯属不饱和双键的单体、低聚或聚合化合物的方法,该方法包括将上述的至少一种光引发剂或光引发剂混合物添加至上述化合物并利用电磁辐射(例如,波长 200 至 600nm 的光)或利用粒子辐射(如(例如)电子束或 X-射线)照射所得组合物;以及一种以上述的光引发剂或光引发剂混合物在光聚合含有至少一个烯属不饱和双键的单体、低聚或聚合化合物中的用途。

[0284] 本发明另外提供一种以上述组合物在制造以下各物中的用途:经着色及未经着色涂料及清漆、粉末涂料、印刷油墨(例如,网版印刷油墨、用于平版-、胶版-或喷墨印刷的油墨)、印刷板、粘着剂、密封剂、铸封组分、牙科用组合物、发泡体、模制化合物、复合组合物、玻璃纤维电缆涂层、网版印刷模版,其用于借助于立体微影术制造三维物体,及用作影像记录材料、光阻组合物、脱色材料、用于影像记录材料的脱色材料、用于利用微胶囊的影像记录材料;以及一种用于制造以下的方法:经着色及未经着色涂料及清漆、粉末涂料、印刷油墨(例如网版印刷油墨、用于平版-、胶版-或喷墨印刷的油墨)、印刷板、粘着剂、密封剂、铸封组分、牙科用组合物、发泡体、模制化合物、复合组合物、玻璃纤维电缆涂层、网版印刷模版,其用于借助于立体微影术制造三维物体,及作为影像记录材料、光阻组合物、脱色材料、用于影像记录材料的脱色材料、用于利用微胶囊的影像记录材料。

[0285] 本发明进一步提供一种其至少一个表面上涂覆有上述组合物的经涂覆的基材、及通过固化上述可聚合组合物所获得的聚合或交联组合物。

[0286] 根据本发明组合物的光敏性通常自约 150nm 扩延于 IR 范围中。例如,自约 150nm 跨 UV 区域而至红外区域(约 20,000nm,特别是 1200nm)中,尤其是自 190nm 至 650nm(取决于视需要与上文所述敏化剂组合的光引发剂部分)及因此为跨宽范围。适宜的辐射存在于例如阳光或人造光源光中。因此,可使用庞大数目的种类最繁多的光源。点源及平面辐射体(灯数组)咸适宜。实例为:碳弧灯、氙弧灯、在适宜的情况下掺杂金属卤化物的中压、高压及低压水银辐射体(金属卤化物灯)、微波激发金属蒸气灯、准分子灯、超光化荧光灯管、荧光灯、氙光白炽灯、闪光灯(例如高能闪光灯)、照相泛光灯、电子束及 X-射线。可根据所欲用途及灯类型及强度改变灯与欲曝光的基材间的距离,及可为例如 2cm 至 150cm。尤其适宜的是激光光源,例如,准分子激光,如用于 248nm 下曝光的 Krypton-F 激光。也可使用在可见光及红外或 NIR 范围内的激光。或者,由发光二极管(LED)或有机发光二极管(OLED)(例如 UV 发光二极管(UV-LED))提供光化辐射。该类 LED 容许瞬间打开及关闭辐射源。此外,UV-LED 一般具有狭窄波长分布及提供可订制峰值波长的可能性及还将电能有效转换成 UV 辐射。

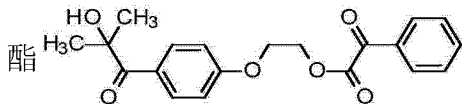
[0287] 如已述,根据本发明的固化可单独地藉以电磁辐射照射来进行。然而,取决于欲固化配制剂的组成,有利地在照射之前、期间或之后进行热固化。

[0288] 如上文所述,取决于所使用的光源,许多情况中较有利的是利用如上所述的其吸收光谱尽可能接近与辐射源发射光谱重合的敏化剂。

[0289] 热固化由为本领域技术人员所熟知的方法进行。一般而言,该固化在烘箱(例如空气循环烘箱(circulating air oven))中、于加热板上或通过利用 IR 灯照射进行。根据所使用的粘结剂体系,也可在室温下进行无辅助固化。固化温度一般介于室温及 150°C(例如,25 至 150°C 或 50 至 150°C)之间。就粉末涂料或线圈涂层而言,固化温度可甚至更高,例如,高达 350°C。

[0290] 后续实施例仅更详细地说明本发明而不限制该类实施例的范畴。除非另作叙述，否则发明说明及专利申请范围其余部分中的份数及百分比以重量计。在当实施例中提到含有超过三个碳原子的烷基而完全没有提及特定异构体的情况下，于各情况中指正-异构体。

[0291] 实施例 1: 2-侧氧-2-苯基-乙酸 2-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯氧基]乙



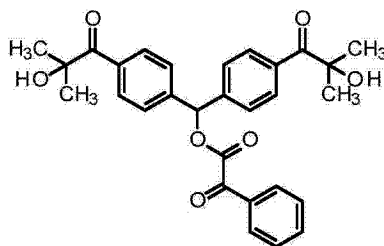
[0292] 利用苯基乙醛酸的氯化物酰化 α -羟基酮。

[0293] 将 2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-丙-1-酮 (**Irgacure®** 2959, BASF) (3.36g, 15mmol) 及 4-二甲氨基吡啶 (0.1g) 溶解于 30ml 无水吡啶中。于 5 至 10°C 下将含 2-侧氧-2-苯基-乙酰氯 (2.48g, 15mmol) 在 30ml 二氯甲烷中的溶液添加至该溶液及于室温下搅拌所得混合物 1h。接着利用 300ml 水稀释该混合物，及分离出有机层。以 50ml 二氯甲烷萃取水相。利用 3×50ml 2M-HCl 及 30ml 1M-NaHCO₃ 洗涤已合并的有机相，接着经过 MgSO₄ 干燥及蒸发。于 130g 硅胶上利用己烷-乙酸乙酯层析残余物可提供 4.08g 静置时呈固化稠油形式的标题化合物。自己烷-二氯甲烷再结晶可提供呈白色结晶形式的分析上纯的样本 (mp. 52 至 54°C)。

[0294] ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, δ ppm): 8.08 (d, 2H), 8.04 (d, 2H), 7.68 (t, 1H), 7.54-7.50 (m, 2H), 6.98 (d, 2H), 4.81-4.79 (m, 2H, CH₂), 4.42-4.40 (m, 2H, CH₂), 4.20 (s, 1H, OH), 1.63 (s, 6H, 2xCH₃)。

[0295] ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.62MHz, δ ppm): 202.59, 185.80, 163.51, 161.92, 135.12, 132.46, 132.26, 130.05, 128.96, 126.68, 114.17, 76.00, 65.56, 63.76, 28.63。

[0296] 实施例 2: 2-侧氧-2-苯基-乙酸双[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯基]甲酯
[0297]

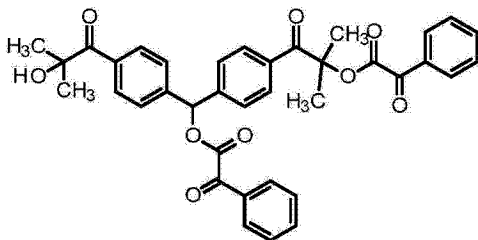


[0298] 在冰浴中使 2-侧氧-2-苯基-乙酰氯 (12g, 71mmol)、及 1,1'-[(羟基-亚甲基)二-4,1-亚苯基]双[2-羟基-2-甲基-1-丙酮 (21g, 59mmol; 依专利申请 W02004/099262 的实施例 6 制得) 在 40ml 四氢呋喃中的溶液冷却至 0°C。于 0°C 及 5°C 在搅拌下以 45min 时间逐滴添加三乙胺 (9g, 89mmol)。1.5h 后，让温度上升至 25°C 过夜。将该反应混合物倾入冰水中，利用乙酸乙酯萃取；利用水洗涤有机相至 pH 6 继而进行旋转蒸发。于硅胶上利用二氯甲烷:乙酸乙酯 9:1 层析残余物可提供两种主要产物。极性较大者为呈黄色粘性油状物获得的化合物 2 (14.0g (49%))。

[0299] ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, δ ppm): 8.06 (d, 4H), 7.95 (d, 2H), 7.66 (t, 1H), 7.48-7.53 (m, 6H), 7.18 (s, 1H), 3.88 (bs, 20H), 1.61 (s, 12H)。

[0300] 实施例 3:2-侧氧-2-苯基-乙酸[[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯基]-[4-[2-甲基-2-(2-侧氧-2-苯基-乙酰基)氧基-丙酰基]苯基]]甲酯

[0301]

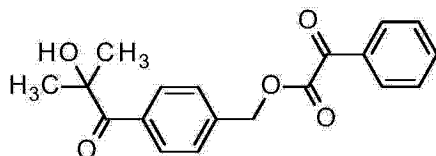


[0302] 在实施例 2 的实验之后,该化合物经柱层析分离成为极性较小的产物。黄色粘性油状物,9.0g(24%)。

[0303] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, δ ppm) :8.13(d, 2H), 8.07(d, 2H), 7.94(d, 2H), 7.64-7.70(m, 3H), 7.47-7.58(m, 7H), 7.36(t, 2H), 7.17(s, 1H), 3.86(s, 10H), 1.89(s, 6H), 1.63(s, 6H)。

[0304] 实施例 4:2-侧氧-2-苯基-乙酸[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯基]甲酯

[0305]

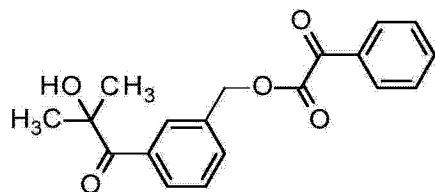


[0306] 实施例 4 的产物自 2-羟基-1-[4-(羟甲基)苯基]-2-甲基-1-丙酮(依 EP1763499 获得)通过与如实施例 1 中所述的 2-侧氧-2-苯基-乙酰氯反应制得。在层析之后,为黄色油状物。

[0307] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz, δ ppm) :8.10-7.40(m, 9ArH), 5.18(s, 2H, CH_2), 4.02(s, 1H, OH), 1.61(s, 6H, 2x CH_3)。

[0308] 实施例 5:2-侧氧-2-苯基-乙酸[3-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯基]甲酯

[0309]

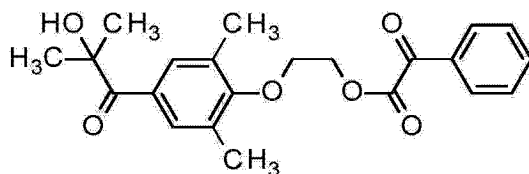


[0310] 该标题化合物类似实施例 4 自 2-羟基-1-[3-(羟甲基)苯基]-2-甲基-1-丙酮(如由 Zhang, Yongbo ;Wang, Yanchao ;Wang, Yapeng ;Song, Huaihai ;Wang, Zhigang 在 WO 2012062041A1、CAN 156:638512、AN 2012:705188 中所述制得)及 2-侧氧-2-苯基-乙酰氯制得。为淡黄色油状物,

[0311] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, δ ppm) :8.10-7.40(m, 9ArH), 5.10(s, 2H, CH_2), 4.0(s, 1H, OH), 1.63(s, 6H, 2x CH_3)。

[0312] 实施例 6:2-侧氧-2-苯基-乙酸 2-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-2,6-二甲基-苯氧基]乙酯

[0313]

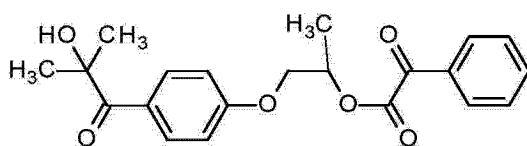


[0314] 该标题化合物类似实施例 1 自 2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)-3,5-二甲基苯基]-2-甲基-1-丙酮(如由 Nakamura, Masaki 在 JP 2009143972A、CAN151:111890、AN 2009:790996 中所述制得)及 2-侧氧-2-苯基-乙酰氯制得。为淡黄色油状物,

[0315] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, δ ppm): 8.10-7.40 (m, 7ArH), 4.7 (m, 2H, CH_2), 4.3 (m, 2H, CH_2), 4.1 (s, 1H, OH), 2.4 (s, 2x CH_3), 1.63 (s, 6H, 2x CH_3)。

[0316] **实施例 7:** 2-侧氧-2-苯基-乙酸 [2-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯氧基]-1-甲基]乙酯

[0317]



[0318] 标题产物的关键中间物为 2-羟基-1-[4-(2-羟基丙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮, 其类似如由 Koehler, Manfred; Ohngemach, Joerg; Wehner, Gregor; Gehlhaus, Juergen 在 WO 8605778A1 (1986 年) 所述合成 Irgacure2959 自 1-苯氧基丙-2-醇合成。白色固体, mp 75-76°C,

[0319] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, δ ppm): 8.05 (d, 2ArH), 6.95 (d, 2ArH), 4.35 (m, 1H), 4.25 (b s, OH), 4.05-3.90 (m, CH_2), 2.45 (s, OH), 1.64 (s, 2x CH_3), 1.30 (d, CH_3)。

[0320] 该中间物由如实施例 1 中所述的 2-侧氧-2-苯基-乙酰氯酯化。产物经分离为淡黄色稠油。

[0321] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, δ ppm): 8.15-7.00 (m, 9ArH), 5.70 (m, 1H), 4.25 (m, CH_2), 4.20 (bs, OH), 1.70 (s, 2x CH_3), 1.60 (d, CH_3)。

[0322] 应用实施例

[0323] **实施例 A1:** 可自由基聚合组合物的光固化

[0324] 配制剂 A: 聚醚/聚酯丙烯酸酯清漆

[0325] 可光固化丙烯酸酯清漆组合物通过将以下组分混合制得:

[0326] 80% Laromer P094F (含氨基的聚醚丙烯酸酯, 由 BASF 提供)

[0327] 20% Laromer PE9079 (聚酯丙烯酸酯, 由 BASF 提供)

[0328] 配制剂 B: 环氧套印清漆

[0329] 可光固化环氧套印清漆组合物通过将以下组分混合制得:

[0330] 47.8% Laromer LR8986 (芳族环氧丙烯酸酯; BASF),

[0331] 38.0% Laromer P077F (含氨基的聚醚丙烯酸酯, BASF),

[0332] 14.0% Laromer DPGDA (三丙二醇二丙烯酸酯, BASF)

[0333] 0.2% EFKA 3030 (有机改性的聚硅氧烷流平剂, EFKA)

[0334] 将欲测试的化合物(显示于下表 1 中)溶解于液体可自由基固化涂覆组合物 A 或配制剂 B 中。接着利用涂布刀 (spreading knife) 将该溶液涂覆于白色纸板 (100×150mm,

12 μm 湿膜厚度) 上。利用移动带及冷镜反射器将该纸板试件置于 IST-METZ 光固化设备中且接着通过在空气下利用安装在该带上方 1.5cm 处的低压水银灯 (200W) 照射进行光固化。在辐射之后立刻通过抗干擦性能 (dry rub resistance) (DRR) 试验评估光固化的质量: 当在经涂覆的表面在用纸巾 (paper tissue) 擦拭之后不含任何痕迹时获致令人满意的固化。

[0335] 由仍获致令人满意的固化 (透过 DRR 试验) 的经定义为最大带速度 (单位为米/分钟) 的固化速度量化光引发剂的反应性。

[0336] 结果概述于表 1 中。表 2 概述以相同配方进行测试的对照化合物。

[0337] 表 1:

[0338]

化合物实施例编号 (重量%)	可自由基固化涂覆组合物	固化速度 [m/s]
1 (4%)	配制剂 A	80
1 (4%)	配制剂 B	60

[0339] 表 2:

[0340]

化合物 (重量%)	可自由基固化涂覆组合物	固化速度 [m/s]
Irgacure 184 ^{*1} (4%)	配制剂 A	55
Darocur 1173 ^{*2} (4%)	配制剂 A	65
Irgacure 2959 ^{*3} (4%)	配制剂 A	60
Irgacure 184 ^{*1} (4%)	配制剂 B	55

[0341] *1 苯基-1-羟基环己酮 (由 BASF 提供)

[0342] *2 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮 (由 BASF 提供)

[0343] *3 2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮 (由 BASF 提供)

[0344] 实施例 A2: 挥发性的比较

[0345] 进行热重分析 (TGA) 可证实本发明化合物的挥发性实质上较低。于氮气下以 10°C/min 在 TGA 设备的开放式坩埚中加热小试样 (约 10mg)。记录该试样蒸发 10% 后的温度。该温度越高, 挥发性越低。结果搜集于表 3 中。

[0346] 表 3:

[0347]

试样	直至 10% 重量损失的温度 (°C)
实施例 1 的化合物	287

Irgacure 2959* ¹	216
Dacorur MBF* ²	134
Darocur 1173* ³	113

[0348] *1 2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮 (由 BASF 提供)

[0349] *2 侧氧苯乙酸甲酯

[0350] *3 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮 (由 BASF 提供)