

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/48

C08F 2/38



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98802672.4

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121420C

[22] 申请日 1998.2.18 [21] 申请号 98802672.4

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 19 [33] US [31] 60/038,225

[86] 国际申请 PCT/US98/03133 1998.2.18

[87] 国际公布 WO98/37104 英 1998.8.27

[85] 进入国家阶段日期 1999.8.19

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 C·T·伯格 V·德苏布里

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

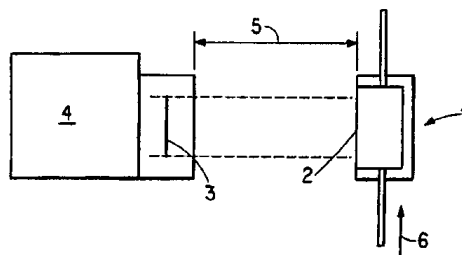
代理人 刘元金 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称 通过光聚合可控制分子量的聚合物

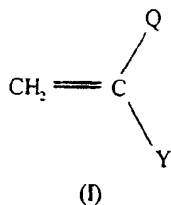
[57] 摘要

具有可控制的分子量的线性丙烯酸类聚合物和共聚物的合成,通过乙烯基单体在链转移剂存在下的光引发自由基聚合以生产用于涂布组合物等,包括印刷油墨的聚合物。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于使一种或多种具有如下通式所示结构的单乙烯基不饱和和单体光聚合的方法:



5

其中 Q=H, 卤素或 CH₃, 而 Y=任何使双键对自由基加成活泼的基团, 所述方法包含下列步骤:

(i) 使单体与光引发剂接触,

(ii) 使步骤 (i) 的单体/光引发剂在 -20 ~ +70℃ 的温度下与波长为 305-450nm 的光化辐射接触, 以及

(iii) 生成分子量受控的聚合物;

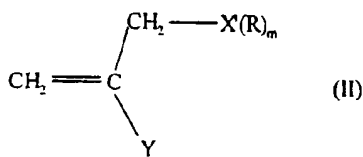
其中 Y 选自 COOR, CONR₂, OCOR, CN, Cl, OCO₂R¹, OR¹, 和芳基;

R 选自氢, 烷基, 芳基, 芳烷基和烷芳基; 以及

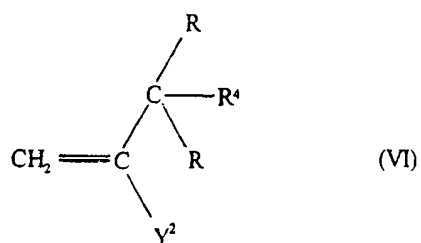
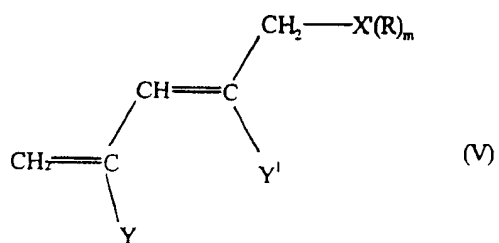
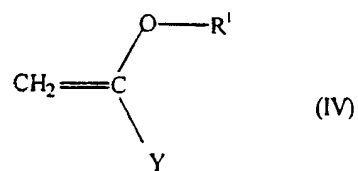
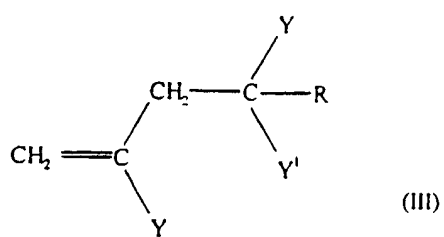
R¹ 选自烷基, 芳基, 芳烷基和烷芳基; 而且其中每一个该基团任选被一个或多个官能团取代;

15

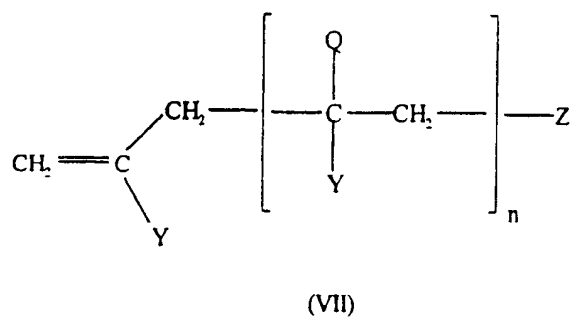
改进之处包括在步骤 (i) 中同时使用一种或多种选自下列的加成裂解链转移剂和光引发剂, 其中所述光化辐射是均匀的, 且所述光引发剂在操作条件下的热半衰期在 10 小时以上,



20



和



其中

Y' 是任何使双键对自由基加成活泼的基团, 而且与 Y 相同或不同;
 X' 是选自周期表的第 IV, V, VI 或 VII 族的除碳以外的元素或是由

选自第IV, V, VI族元素组成的并连上了一个或多个氧原子的基团;

Y^2 是卤素或 $C(R)_2R^4$;

m 是 0-3 的数, 使得满足 X^1 基团的化合价, 并且, 当 m 大于 1 时, 由 R 代表的基团可相同或不同;

5 Z 是氢, SR^1 , $S(O)R$, $S(O)_2R$, R , R^2 , R^3 ;

R^2 衍生自引发剂碎片;

R^3 是选自烷基, 环烷基, 芳基, 芳烷基, 烷芳基, 甲硅烷基, 烷氧基烷基, 烷氧基芳基, 和 $-P(R)_2$ 的链转移剂产生的自由基, 每一个该基团任选被选自 R , $COOR$, $CONR_2$, $OCOR$, CN , 卤素, OCO_2R , OR 的基团

10 取代;

R^4 是氯或溴; 以及

$n \geq 1$.

2. 按照权利要求 1 的方法, 使用链转移剂 II。

3. 按照权利要求 1 的方法, 使用链转移剂 III。

15 4. 按照权利要求 1 的方法, 使用链转移剂 IV。

5. 按照权利要求 1 的方法, 使用链转移剂 V。

6. 按照权利要求 1 的方法, 使用链转移剂 VI。

7. 按照权利要求 1 的方法, 使用链转移剂 VII。

8. 按照权利要求 1 的方法, 使用乳液, 悬浮或溶液聚合的条件。

20 9. 按照权利要求 1 的方法, 包括生产嵌段共聚物。

通过光聚合可控制分子量的聚合物

发明背景

5 本发明涉及具有可控制分子量的线性丙烯酸类聚合物和共聚物的合成方法，该方法以乙烯基单体在链转移剂存在下的光引发自由基聚合为基础。

通过自由基引发聚合合成乙烯基聚合物已为本领域所知。因为多种反应途径均可作为引发和增长点，线性乙烯基聚合物的组装能力很复杂。乙烯基单体的自由基聚合对这些反应尤为敏感，并被详细论述于“Principles of Polymerization”，2nd Ed., G. Odian, John Wiley & Sons, Inc. (1981)的“Radical Chain Polymerization”中。在某些条件下，尤其在高温下，这些副反应可被用来有效地控制乙烯基聚合物的分子量（如，链转移和链终止剂）。然而，这些相同的方法均为改变聚合物性能的缺点的来源。当聚合物的分子量降低时，它们对聚合物性能的影响更大。因此，控制这些副反应是我们所希望的。T. Corner在“Free Radical Polymerization: The Synthesis of Graft Copolymers”，Adv. Polym. Sci., 1984, C2, 95中，论述了人们应怎样制备具有更少缺陷的聚合物。低的反应温度是减少不想要的链转移和链终止过程的主要因素。

热引发聚合要求引发剂在加热时分解。对任一种热引发剂来说均有一个较低的温度界限，在其之下引发剂在引发聚合时将失去作用。很低温度的热引发剂是不实用的，因为要考虑与其在聚合条件下不稳定有关的安全性。

25 氧化还原引发剂用于在低温下聚合乙烯基单体。离子型氧化还原引发剂由于溶解性问题对于有机溶液法来说是不适合的。溶于有机溶剂的氧化还原引发剂含有使聚合物发黄或使聚合物更易氧化的化学部分，例如胺类和金属促进剂。因此希望能在比这些技术通常所能达到的温度更低的温度下进行乙烯基聚合。

30 光引发乙烯基聚合在热引发剂不能使用的温度下也能很好地起作用。光引发剂具有溶液法中有效的有机兼容性，并含有不改变聚合物性能的部分，而有机可溶氧化还原体系改变聚合物性能。在低温下能

有效地起作用的光引发剂由于抑制了不想要的转移和终止反应也生产了具有更少缺陷的聚合物。

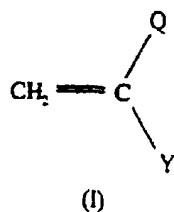
通过使用特别设计的链转移剂 (CTAs) 将不需要的副反应减至最小, 能够达到在乙烯基聚合中控制分子量的目的。在自由基聚合中, 含有巯基 (通常称为硫醇部分) 的化合物是控制分子量的良好 CTAs。他们通过增长自由基中心从硫醇中提取氢原子的方法控制聚合物的分子量。参见 "Principles of Polymerization", 2nd Ed, G. Odian, John Wiley & Sons, Inc. (1981) 中的 "Radical Chain Polymerization" 部分。这一类 CTAs 的缺陷为本领域的科技人员所共知。有害臭气以及对老化性能有害影响使得人们开始寻找其它类型的 CTAs。

使用加成裂解剂来控制分子量是已知的。这些链转移剂在控制乙烯基共聚物的分子量时是有用的, 但当与单体共聚合时作为 CTAs 是无效的。正如在 "Addition-Fragmentation Processes in Free Radical Polymerization", Colombani, et al., Prog. Polym. Sci., Vol. 21, 439, 1996 中指出的那样, 在此引用, 链转移反应在高温下有利而共聚则在低温下有利, 因此希望这类 CTAs 在低温聚合时不起作用。

因此我们惊奇地发现, 加成裂解 CTAs 在用光照射光引发剂引发的丙烯酸类聚合中能很好地控制分子量, 而且该光引发的乙烯基单体聚合可用于在相对较低的温度下合成线性聚合物。

发明概述

本发明涉及一种改进了的用于光聚合一种或多种具有下列通式结构的单乙烯基的不饱和单体的方法:



其中 Q=H, 卤素或 CH₃, 而 Y=任何使双键对自由基加成活泼的基团, 该光聚合方法如下:

- (i) 使该单体与一种光引发剂接触,
- (ii) 使步骤(i)的单体/光引发剂与光化辐射接触, 以及
- (iii) 生成可控制分子量的聚合物;

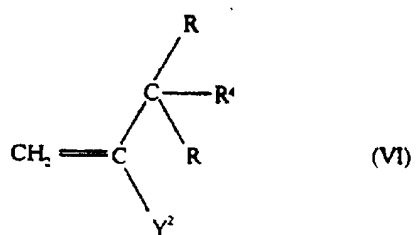
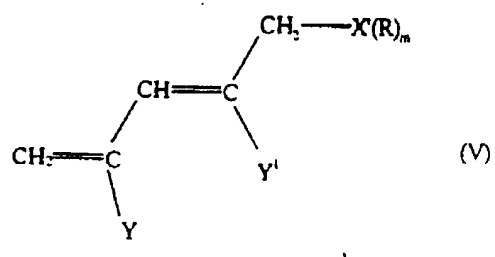
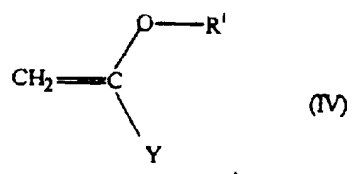
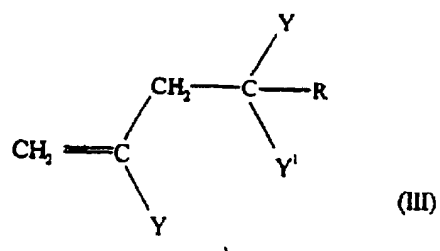
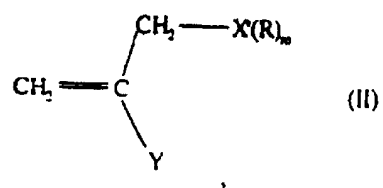
其中 Y 选自 COOR, CONR₂, OCOR, CN, Cl, OCO₂R¹, OR¹, 和芳基;

5 R 选自氢, 烷基, 芳基, 芳烷基和烷芳基;

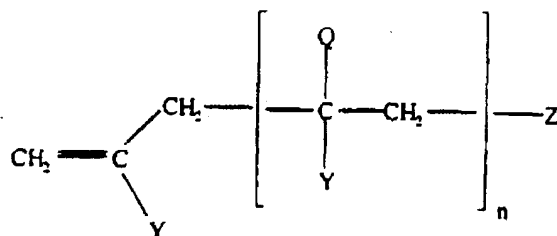
R¹ 选自烷基, 芳基, 芳烷基和烷芳基; 而且其中每一个该基团任选被一个或多个选自羟基, 环氧基, 异氰酸根合, 酸, 氨基, 和甲硅烷基的官能团取代;

改进之处包括在步骤(i)中同时使用加成裂解链转移剂和光引
10 发剂。

期望的加成裂解链转移剂，包括下列化合物：



或通式VII所示的以乙烯基为端基的化合物：



(VII)

其中

Y¹ 是任何使双键对自由基加成活泼的基团, 而且与 Y 相同或不
同;

X¹ 是选自周期表中的第IV, V, VI或VII族的除碳以外的元素或是由选自第IV, V, VI族的元素组成的并被连上了一个或多个氧原子的基团; 以及

Y² 是卤素或 C(R)₂R⁴;

m 是 0-3 的数, 使得满足 X¹ 基团的化合价, 并且, 当 m 大于 1 时, 由 R 代表的基团可相同或不同;

Z 是氢, SR¹, S(O)R, S(O)₂R, R, R², R³;

R² 产生自引发剂碎片;

R³ 是选自烷基, 环烷基, 芳基, 芳烷基, 烷芳基, 甲硅烷基, 烷氧基烷基, 烷氧基芳基, 和 -P(R)₂ 的链转移剂产生的自由基, 每一个该基团任选被选自 R, COOR, CONR₂, OCOR, CN, 卤素, OCO₂R, OR 的基团任意取代;

R⁴ 是氯或溴; 以及

n ≥ 1

光化辐射包括电磁波谱紫外区域的单个或多个波长. 对反应混合物的照射包括 305-450nm 的波长, 优选的为 335-400nm. 生成的聚合物的 DP 为大约 2000 或更小. 优选的 DP 为 2-200. 在此使用的术语“聚合物”也包括共聚物.

优选的单体是下列之一或多个: 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙

酯, 甲基丙烯酸丙酯(所有异构体), 甲基丙烯酸丁酯(所有异构体), 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸苄酯, 甲基丙烯酸苯酯, 甲基丙烯腈, α -甲基苯乙烯, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯(所有异构体), 丙烯酸丁酯(所有异构体), 丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸异冰片酯, 丙烯酸, 丙烯酸苄酯, 丙烯酸苯酯, 丙烯腈, 苯乙烯, 选自下述的官能团化甲基丙烯酸酯, 丙烯酸酯类和苯乙烯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯, 甲基丙烯酸羟丙酯(所有异构体), 甲基丙烯酸羟丁酯(所有异构体), 甲基丙烯酸二乙氧基乙酯, 甲基丙烯酸三乙二醇酯, 亚甲基丁二酸酐, 亚甲基丁二酸, 丙烯酸缩水甘油酯, 丙烯酸 2-羟乙酯, 丙烯酸羟丙酯(所有异构体), 丙烯酸羟丁酯(所有异构体), 丙烯酸二乙氧基乙基酯, 丙烯酸三乙二醇酯, 甲基丙烯酰胺, N-叔丁基甲基丙烯酰胺, N-正丁基甲基丙烯酰胺, N-羟甲基甲基丙烯酰胺, N-羟乙基甲基丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺, N-正丁基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺, N-羟乙基丙烯酰胺, 乙烯基苯甲酸(所有异构体), 二乙氧基苯乙烯(所有异构体), α -甲基乙烯基苯甲酸(所有异构体), 二乙氧基 α -甲基苯乙烯(所有异构体), 对甲基苯乙烯, 对乙烯基苯磺酸, 甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸三丁氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二甲氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二乙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二丁氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二异丙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二甲氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二乙氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二丁氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二异丙氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸三丁氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二甲氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二乙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二丁氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二异丙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二甲氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二乙氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二丁氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二异丙氧基甲硅烷基丙基酯, 乙酸乙烯酯, 和丁酸乙烯酯, 氯代乙烯, 氟代乙烯, 溴代乙烯。

在优选的方法中, Y, -QYC-CH₂-, Z 和 “n” 独立地选自下列之一

或多个：

Y = H, 甲基, 乙基, 丁基(所有异构体), 环己基, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基(所有异构体), 苯氧基, 乙酸基, 丙酸基, 丁酸基(所有异构体), 苯甲酸基, 羧酸基, 氯, 溴, 氟, 碘, 腈, 5 酰胺, N-甲基酰胺, N-乙基酰胺, N-丙基酰胺, N,N-二甲基酰胺, N,N-二乙基酰胺, N,N-二丁基酰胺, N-甲基-N-乙基酰胺, 下列基团的羧酸酯: 甲基, 乙基, 丙基, 丁基(所有异构体), 苄基, 苯基, 2-羟乙基, 3-羟丙基, 2-羟丙基, 4-羟基-丁基(所有异构体), 3-羟丁基(所有异构体), 2-羟丁基, 3-三甲氧基甲硅烷基丙基, 3-三乙氧基甲硅烷基丙基, 3-三丁氧基甲硅烷基丙基, 3-三(异丙氧基)甲硅烷基丙基, 2-氨基乙基, 3-氨基丙基, 2-氨基丙基, 4-氨基丁基(所有异构体), 3-氨基丁基(所有异构体), 2-氨基丁基(所有异构体), 2-环氧丙基, 3-环氧丙基。

-QYC-CH₂-主要由下列一个或多个单体产生: 甲基丙烯酸甲酯, 甲15 基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丙酯(所有异构体), 甲基丙烯酸丁酯(所有异构体), 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸苄酯, 甲基丙烯酸苯酯, 甲基丙烯腈, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸 2-羟乙酯, 甲基丙烯酸羟丙酯(所有异构体), 甲基丙烯酸羟丁酯(所有异构体), 20 甲基丙烯酸二乙氧基乙基酯, 甲基丙烯酸三乙二醇酯, N-叔丁基甲基丙烯酸酯, N-正丁基甲基丙烯酸酯, N-羟甲基甲基丙烯酸酯, N-羟乙基甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸三丁氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二甲氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二乙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二丁氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二异丙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二甲氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二乙氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二丁氧基甲硅烷基丙基酯, 甲基丙烯酸二异丙氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯(所有异构体), 丙烯酸丁酯(所有异构体), 丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸异冰片酯, 丙烯酸, 丙烯酸苄酯, 丙烯酸苯酯, 丙烯腈, 苯乙烯, 丙烯酸缩水甘油酯, 丙烯酸 2-羟乙酯, 丙烯酸羟丙酯(所有异构体), 丙烯酸羟丁酯(所有异构体), 30

丙烯酸二乙氧基乙基酯, 丙烯酸三乙二醇酯, N-叔丁基丙烯酰胺, N-正丁基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺, N-羟乙基丙烯酰胺, 乙烯基苯甲酸(所有异构体), 二乙氧基苯乙烯(所有异构体), 对-乙烯基苯磺酸, 对甲基苯乙烯, 丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸三丁氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二甲氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二乙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二丁氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二异丙氧基甲基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二甲氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二乙氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二丁氧基甲硅烷基丙基酯, 丙烯酸二异丙氧基甲硅烷基丙基酯, 乙酸乙烯酯, 和丁酸乙烯酯。

$Z = H, SR^1, S(O)R, S(O)_2R, R^2, R^3;$

R = 甲基, 乙基, 丙基, 正丁基, 叔丁基, 异丁基, 苯基, 苄基, 2-苯基丙基, 三甲氧基甲硅烷基丙基, 三丁氧基甲硅烷基丙基, 羟甲基, 2-羟乙基, 2-羟丙基, 2-环氧丙基, 2-氨基乙基, 2-氨基丙基, 甲氧基甲基, 2-甲氧基乙基, 2-乙氧基乙基, 2-甲氧基丙基, 七氟丙基;

$R^1 =$ 氢, 甲基, 乙基, 丙基, 正丁基, 叔丁基, 异丁基, 苯基, 苄基, 2-苯基丙基, 三甲氧基甲硅烷基丙基, 三丁氧基甲硅烷基丙基, 羟甲基, 2-羟乙基, 2-羟丙基, 2-环氧丙基, 2-氨基乙基, 2-氨基丙基, 甲氧基甲基, 2-甲氧基乙基, 2-乙氧基乙基, 2-甲氧基丙基, 七氟丙基;

$R^2 =$ 2,4-二甲基戊腈, 2-甲基丁腈, 2-甲基丙腈, 环己烷腈, 4-氟基戊酸, N,N'-二亚甲基异丁脒, N,N'-二亚甲基异丁脒盐酸盐, 2-脒基丙烷, 2-脒基丙烷盐酸盐, 2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)乙基]丙酰胺, 2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺, 2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺, 水合异丁酰胺, 羟基, 硫酸酯;

$R^3 =$ 1,1-双(乙氧羰基)乙基, 1,1-双(甲氧羰基)乙基, 双(乙氧羰基)甲基, 双(甲氧羰基)甲基, 1-乙氧羰基-1-苯基乙基, 1-甲氧羰基-1-苯基乙基, 氯, 溴, 氟, 碘, 1-甲基-1-[(2-环氧基丙氧基)羰基]乙基, 1-甲基-1-[(2-羟基乙氧基)羰基]乙基, 1-甲基-1-[(4-羟基丁氧基)羰基]乙基, 1-甲基-1-[(2-氨基乙氧基)羰基]乙基, 1-甲基-1-[(3-三甲氧基甲硅烷基丙氧基)]羰基乙基,

1-甲基-[(3-三乙氧基甲硅烷基丙氧基)羰基]乙基, 1-甲基-1-[(3-二甲氧基乙氧基甲硅烷基丙氧基)羰基]乙基, 1-甲基-1-[(2-甲氧基乙氧基)羰基]乙基, (N,N-二甲氨基)(氟基)甲基, N,N-二甲氨基-(苯并)甲基, 硫代甲基(氟基)甲基, 硫代乙基(氟基)甲基;
5 以及

$n \geq 1$ 而且当 n 大于 1 时重复的单元可以相同或不同。

附图简述

图 1, 2, 和 3 描绘了有代表性的光源仪器装置, 该光源用于聚合在此所述的光聚合物。图在后面的实例中要涉及到。

发明详述

10 化合物(II), (III), (IV)和(VI)可用公开于 U. S. 5, 385, 996 中的几种方法制备。式(V)加成裂解链转移剂的实例可见“Diene-Functional Macromonomers by a Single-Step Free Radical Addition-Fragmentation Reaction, Synthesis and
15 Kinetics”, Reghunadhannair, C.P. et al, J. Polym. Sci., Part A, Vol. 33, 2773, (1995)。制备含(VII)结构化合物的两种常用方法是, 在钴转移剂或有机转移剂存在下的自由基聚合, 这些转移剂能够通过加成裂解发生链转移。

20 钴链转移剂代表了很宽种类的配合物。这类转移剂中的非限制性的例子论述于 US 专利 No. 4, 694, 054, US 专利 No. 4, 680, 352, US 专利 No. 4, 722, 984 和 WO 87/03605。

有机链转移剂包括烯丙基硫, 烯丙基溴, 以乙烯基为端基的甲基丙烯酸齐聚物(二聚体, 三聚体, 等或混合分布体), α -甲基苯乙烯二聚体和相关化合物。其它制备方法也是可能的。

25 结构(VII)的化合物也可以是嵌段共聚物, 并且该法也可用来生成三或多嵌段共聚物。

在理想单体或在聚合条件下的那些单体的自由基聚合中, 取代基 Y 和 Y² 向双键传递反应性。就活性单体(如, 苯乙烯, 丙烯酸类)来说, Y 和 Y² 优选的是芳基, CO₂H, CO₂R, CN 或 CONR₂, 或者就非活性
30 单体(如乙酸乙烯酯, 氯代乙烯)来说是 H, R, OR, O₂CR 或卤素。

取代基 Y, Y¹ 和取代的 R, R¹, R², R³, 以及 Z 也可被选择用来给聚合物带上任何需要的端基官能团。这些端基可相同或不同并且可被

选择使最终的聚合物成为远整聚合物。合适的端基是那些适合自由基聚合的基团，包括环氧基，羟基，羧酸，羧酸酯。在此使用的单体 $\text{CH}_2=\text{CQY}$ 包括丙烯酸，甲基丙烯酸和苯乙烯单体，其混合物，以及这些单体和其它单体的混合物。正如本领域的科技人员知道的那样，共聚单体的选择取决于单体的空间和电子性能。决定各种单体共聚能力的因素在本领域有详细记载。例如，参见：Young, L. J., Polymer Handbook; Brandup, J., and Immergut, E. H.; Wiley: New York, 1975.

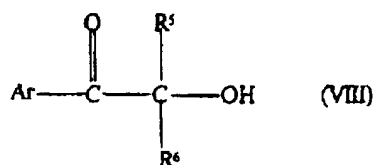
在优选的方法中，光引发剂选自一个或多个下列引发剂：

2, 2'-偶氮双(异丁腈)，2, 2'-偶氮双(2-丁烷腈)，4, 4'-偶氮双(4-氰基戊酸)，1, 1'-偶氮双(环己烷腈)，2-(叔丁基偶氮)-2-氰基丙烷，2, 2'-偶氮双[2-甲基-N-(1, 1)-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺，2, 2'-偶氮双[2-甲基-N-羟乙基]丙酰胺，2, 2'-偶氮双(N, N'-二亚甲基-异丁腈)二氯化物，2, 2'-偶氮双(2-腈基丙烷)二氯化物，2, 2'-偶氮双(N, N'-二亚甲基异丁酰胺)，2, 2'-偶氮双(2-甲基-N-[1, 1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺)，2, 2'-偶氮双(2-甲基-N-[1, 1-双(羟甲基)乙基]丙酰胺)，2, 2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]，和 2, 2'-偶氮双(异丁酰胺)二水合物。

在瞬时方法中起作用的光引发剂有 0.1-2000 的摩尔消光系数 ϵ ，而且引起引发剂化合物 α -裂解的最大吸收至少一个在 305-450nm.

这些特别是 α -羟基酮类化合物，含有光引发剂的磷以及 α -羟基酮化合物和含有光引发剂的磷的混合物。尤其优选的是一种方法，其中使用了摩尔消光系数 ϵ 为 0.1-200 的光引发剂或光引发剂混合物。

优选的是一种方法，其中的光引发剂有通式VIII：



其中

Ar 选自未取代的苯基；由选自下列的基团取代的苯基：卤素，CN，OH， $\text{C}_1\text{-C}_{17}$ 烷氧基，苯氧基， $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基， $-\text{S}-\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基， $-\text{S}-$ 苯基，

-SO₂-C₁-C₁₂烷基, -SO₂-苯基, -SO₂NH₂, -SO₂NH-C₁-C₁₂烷基, -SO₂-N(C₁-C₁₂烷基)₂, -NH-C₁-C₁₂烷基, -N(C₁-C₁₂烷基)₂, -NH-CO-苯基, 异氰酸酯, 掩蔽异氰酸酯, 未取代的 C₁-C₁₂烷基, 由选自下列的基团取代的 C₁-C₁₂烷基: 卤素, OH, CN, NH₂, COOH, 异氰酸酯, 掩蔽异氰酸酯, 链烯基, 以及掩蔽链烯基; 噻吩基; 吡啶基; 呋喃基; 2,3-二氢茚基; 以及四氢萘基;

R⁵选自未取代的 C₁-C₈烷基; 由选自下列的基团取代的 C₁-C₈烷基: OH, CN, NH₂, -NHC₁-C₁₂烷基, N(C₁-C₁₂烷基)₂, NH-CO-苯基-, 异氰酸酯, 掩蔽异氰酸酯, C₂-C₁₂链烯基, 卤素, C₁-C₁₂烷氧基, COOH, - (CO) O-C₁-C₁₂烷基, -O-(CO)-C₁-C₈烷基, 以及 NR⁷R⁸; C₃-C₅链烯基; 环戊基; 环己基; 以及苯基-C₁-C₃烷基;

R⁶选自任何 R⁶取代基和-CH₂CH₂R⁵; 或 R⁶与 R⁵均选自未取代的 C₂-C₈亚烷基, C₃-C₉氧杂亚烷基, C₃-C₉氮杂亚烷基, 和外亚甲基环己烷环; 以及每一个均被选自 OH, CN, 卤素, C₁-C₁₂烷氧基, - (CO) O-C₁-C₁₂烷基, -O-(CO)-C₁-C₈烷基和 NR⁷R⁸的基团取代的 C₂-C₈亚烷基, C₃-C₉氧杂亚烷基, C₃-C₉氮杂亚烷基, 和外亚甲基环己烷环;

R⁷选自未取代的 C₁-C₁₂烷基; 被选自下列的基团取代的 C₂-C₄烷基: OH, C₁-C₈烷氧基和 CN; C₃-C₆链烯基; 环己基; 苯基-C₁-C₃烷基; 未取代的苯基; 被选自下列的基团取代的苯基: Cl, C₁-C₄烷基, OH, C₁-C₄烷氧基, 以及-(CO) O-C₁-C₈烷基;

R⁸选自未取代的 C₁-C₁₂烷基; 被选自下列的基团取代的 C₂-C₄烷基: OH, C₁-C₈烷氧基和 CN; C₃-C₆链烯基; 环己基; 以及苯基-C₁-C₃烷基; 或 R⁸与 R⁷均选自 C₄-C₅亚烷基以及被选自-O-和-NR¹⁰-的基团隔断的 C₄-C₅亚烷基; 或 R⁸与 R⁶均选自 C₁-C₉亚烷基, C₂-C₃氧杂亚烷基和 C₂-C₃氮杂亚烷基;

R⁹选自 CO-NH₂, -CO-NH-C₁-C₈烷基, -CO-N(C₁-C₈烷基)₂, -P(O)(O-C₁-C₈烷基)₂, 2-吡啶基, 和 2-氧杂-1-吡咯烷基; 以及

R¹⁰选自 C₁-C₄烷基, -CH₂CH₂CN 和 -CH₂CH₂(CO) O-C₁-C₈烷基.

其他的取代基信息如下:

C₁-C₁₇烷氧基是直链或支链的, 例如 C₁-C₁₂烷氧基, C₁-C₈-或 C₁-C₆烷氧基, 尤其是 C₁-C₄烷氧基. 实例是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 己氧基,

基, 庚氧基, 2, 4, 4-三甲基戊氧基, 2-乙基己氧基, 辛氧基, 壬氧基, 癸氧基, 十二烷氧基, 十四烷氧基, 十五烷氧基, 十六烷氧基, 或十七烷氧基, 尤其是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 优选甲氧基。

- 5 C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_8 烷氧基和 C_1-C_4 烷氧基当达到合适的 C-原子数时与上述给出的基团意义相同。

- C_2-C_{12} 链烯基是一倍或多倍不饱和的, 例如 C_2-C_8 -链烯基, C_2-C_6 -或 C_3-C_5 -链烯基, 尤其是 C_2-C_4 -链烯基。例如烯丙基, 甲基烯丙基, 1, 1-二甲基烯丙基, 1-丁烯基, 3-丁烯基, 2-丁烯基, 1, 3-戊二烯基, 5-己烯基, 7-辛烯基, 壬烯基, 十二烯基, 尤其是烯丙基。

10 C_3-C_5 链烯基当有合适的 C-原子数时与上述给出的基团意义相同。

- C_1-C_{12} 烷基是直链或支链的, 例如 C_1-C_{10} , C_1-C_8 -或 C_1-C_6 烷基, 尤其是 C_1-C_4 烷基。实例是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 2, 4, 4-三甲基戊基, 2-乙基己基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基或十二烷基, 优选甲基或丁基。

15 C_1-C_8 烷基和 C_2-C_4 烷基当有合适的 C-原子数时与上述给出的基团意义相同。

- 在术语 $-S-C_1-C_{12}$ 烷基, $-SO_2-C_1-C_{12}$ 烷基, $-COO-C_1-C_{12}$ 烷基, $-SO_2NH-C_1-C_{12}$ 烷基, $-SO_2-N(C_1-C_{12} \text{ 烷基})_2$, $-NH-C_1-C_{12}$ 烷基以及 $-N(C_1-C_{12} \text{ 烷基})_2$ 中, C_1-C_{12} 烷基与上述给出的基团意义相同。在基团 $-O-(CO)-C_1-C_8$ 烷基, $-CO-NH-C_1-C_8$ 烷基, $-CO-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$, $-CH_2CH_2(CO)O-C_1-C_8$ 烷基和 $-P(O)(O-C_1-C_8 \text{ 烷基})_2$, C_1-C_8 烷基与上述给出的基团意义相同。如果 C_1-C_{12} 烷基被卤素取代, 可以有 1-3 个这样的卤素取代基。

- 25 术语“掩蔽异氰酸酯”意思是被保护的异氰酸酯基团。即异氰酸酯基团被化学基团保护, 化学基团在特定的反应条件下可被除去。这样, 脞的形成产生了掩蔽异氰酸酯基团。实例如下, 如在 J. Coatings Technology, Vol. 61, No. 775 (August 1989) 中。保护/解封机理是, 例如, 由下列方程式描述: $RN-(CO)-A(\text{被保护的异氰酸酯}) \rightleftharpoons R-N=C=O + HA$, 在左边公式中, 被保护的异氰酸酯不能反应, 而在右边, 温度 ($>120^\circ\text{C}$) 的影响使 HA 解封并释放异氰酸酯基团, 其此时能够参与

进一步反应, 例如与交联剂反应. 合适的保护剂 HA 是, 如, 苯酚, 己内酰胺, 甲基乙基酮肟和二乙基丙二酸酯.

苯基- C_1-C_3 烷基是, 例如, 苄基, 苯基乙基, α -甲基苄基, 苯基丙基, 或 α, α -二甲基苄基, 尤其是苄基.

- 5 C_1-C_8 亚烷基是直链或支链的亚烷基, 例如, 亚甲基, 亚乙基, 亚丙基, 1-甲基亚乙基, 1,1-二甲基亚乙基, 亚丁基, 1-甲基亚丙基, 2-甲基亚丙基, 亚戊基, 亚己基, 亚庚基或亚辛基, 尤其是亚己基.

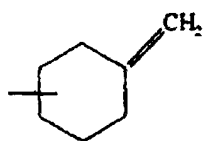
C_4-C_5 亚烷基是直链或支链的亚烷基, 例如, 1,1-二甲基亚乙基, 亚丁基, 1-甲基亚丙基, 2-甲基亚丙基或亚戊基.

- 10 C_4-C_5 亚烷基是, 其可被 $-O-$ 或 $-NR^{10}-$ 隔断, 是, 例如, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(NR^{10})-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-(NR^{10})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

- 15 C_3-C_9 氧杂亚烷基可包含, 例如, 1-3 或 1 或 2 个氧原子, 特别是 1 个氧原子, 如 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y$, 其中 $y=1-4$.

C_1-C_9 氮杂亚烷基可包含, 例如, 1-3 或 1 或 2 个 (NR^{10}) 基团, 特别是 1 个这样的基团, 如 $-\text{CH}_2-(NR^{10})-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(NR^{10})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(NR^{10})-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2(NR^{10})]_y$, 其中 $y=1-4$ 和其中 R^{10} 同上.

- 20 外亚甲基环己烷环有下列结构



卤素是氟, 氯, 溴和碘, 特别是氯和溴, 优选地是氯.

式 VIII 中的优选 Ar 是未取代的苯基或被 C_1-C_{12} 烷基取代的苯基或被 OH 取代的 C_1-C_4 烷基取代的苯基.

- 25 R^5 和 R^6 是 C_1-C_4 烷基或 R^5 与 R^6 以及它们所连接的 C 原子, 是 C_2-C_8 亚烷基.

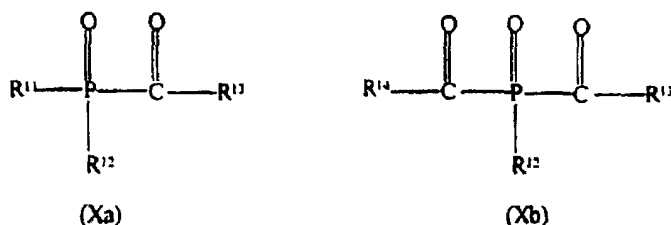
式 VIII 所示的合适的化合物是苯基-1-羟基环己酮 (Irgacure® 184; Ciba-Geigy AG); 4-十二烷基苯基-2-羟基-丙-2-基酮; 4-异丙基苯基-2-羟基-丙-2-基酮; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮; [4-(2-羟乙基)-苯基]-2-羟基-丙-2-基酮; 4-甲基苯基-2-羟基-丙-2-基

酮; [4-(2-羧乙基)-苯基]-2-羟基-丙-2-基酮。

尤其优选的是苯基-1-羟基环己酮, 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮, [4-(2-羧乙基)-苯基]-2-羟基-丙-2-基酮和[4-(2-羧乙基)苯基]-2-羟基-丙-2-基酮。

- 5 式VIII所示的光引发剂是已知的, 其中一些化合物有商品供应, 并且本领域的技术人员熟知它们的制法。化合物和其制法, 例如, 公开于 US 专利 4,308,400; 4,315,807; 4,318,791; 4,721,734; 4,347,111; 4,477,681; 4,861,916; 5,045,573。

- 10 进一步优选的是一种方法, 其中光引发剂是至少一个式VIII的化合物和至少一个式(Xa)或(Xb)的含磷光引发剂的混合物。



其中

- 15 R^{I1} 和 R^{I2} 各自独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基; 以及取代的或未取代的环己基, 环戊基, 苯基, 萘基和联苯基, 其中取代基独立地选自卤素, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基和 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基, 或, R^{I1} 和 R^{I2} 形成含有 S 和 N 之一的 5-或 6-员杂环;

- 20 R^{I3} 和 R^{I4} 各自独立地选自未取代的环己基, 环戊基, 苯基, 萘基和联苯基; 以及任何被至少一个选自卤素, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基的基团取代的该基团; 或者, R^{I3} 和 R^{I4} 形成含有 S 和 N 之一的 5-或 6-员杂环; 或 R^{I3} 和 R^{I4} 与它们所连接的 P 原子一起成环, 该环含有 4-10 个碳原子并且环任选被 1-6 个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基自由基取代。

- 25 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基是支链的或非支链烷基, 例如, 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基, 尤其是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。其例是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 2-乙基己基, 2,4,4-三甲基戊基, 癸基, 十二烷基, 十四烷基, 十七烷基或十八烷基。

$\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基当有合适的 C 原子数时与上述给出的基团意义相同。

R^{I2} 可以是 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 烷基, 例如正丁基, 叔丁基, 异丁基, 仲丁基,

正辛基, 2, 4, 4-三甲基戊基。

C_1 - C_{12} 烷氧基是直链或支链的, 例如是 C_1 - C_8 -或 C_1 - C_6 烷氧基, 尤其是 C_1 - C_4 烷氧基。其例是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 庚氧基, 2, 4, 4-三甲基戊氧基, 2-乙基己氧基, 辛氧基, 壬氧基, 癸氧基或十二烷氧基, 尤其是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基, 优选的是甲氧基。

卤素是氟, 氯, 溴和碘, 特别是氯和溴, 优选地是氯。

萘基意思是 α -萘基和 β -萘基。

取代的环戊基, 环己基, 苯基, 萘基或联苯基有, 例如 1-5, 1-4, 3, 2 或 1 个取代基。就取代的苯基来说, 优选的是取代基在 4-, 2, 5-, 2-, 2, 6-, 或 2, 4, 6-位上。这样的基团的例子有 4-氯苯基, 2, 6-二氯苯基, 2, 4, 6-三氯苯基, 二氯苯基, 2-甲基苯基, 4-甲基苯基, 乙基苯基, 叔丁基苯基, 十二烷基苯基, 4-甲氧基苯基, 2-甲氧基苯基, 2, 6-二甲氧基苯基, 乙氧基苯基, 己氧基苯基, 2, 4-二甲基苯基, 2, 4, 6-三甲基苯基, 甲基萘基, 异丙基萘基, 氯代萘基或乙氧基萘基。此外, 这些基团是, 例如, 甲氧基乙基苯基, 乙氧基甲基苯基。

R^{13} 和 R^{14} 优选地是取代的苯基, 例如, 2, 6-二甲氧基苯基, 2, 6-二氯苯基, 2, 4, 6-三甲基苯基, 尤其是 2, 4, 6-三甲基苯基。

5 页或 6 页含 S-或 N-杂环是, 例如, 噻吩基, 吡咯基, 吡唑基, 噻唑基, 吡啶基或 1, 3-, 1, 2-或 1, 4-二氨基, 优选地是噻吩基或吡咯基。

如果 R^{13} 和 R^{14} 与它们所连接的 P 原子一起形成含 4-10 个 C 原子的环的话, 该环是单环, 双环或三环。由 R^{13} 和 R^{14} 与 P 原子一起形成的单环优选地是磷杂环戊烷环。由 R^{13} 和 R^{14} 与 P 原子一起形成的双环优选地是磷杂双环己烷环或磷杂双环壬烷环。由 R^{13} 和 R^{14} 与 P 原子一起形成的三环优选地是 (6H)-二苯并[c, e][1, 2]氧杂 phosphorine 环。

R^{13} 和 R^{14} 优选地是 2, 6-二甲氧基苯基, 2, 6-二甲基苯基, 2, 6-二氯苯基, 或尤其是 2, 4, 6-三甲基苯基。

R^{11} 和 R^{12} 优选地是 C_1 - C_{18} 烷基, 环己基, 环戊基, 苯基或被 C_1 - C_4 烷基取代的苯基。特别优选的 R^{11} 和 R^{12} 是正丁基, 叔丁基, 异丁基, 仲丁基, 正辛基, 2, 4, 4-三甲基戊基, 苯基或 2, 5-二甲基苯基。

式 Xa 和 Xb 所示的光引发剂是已知的, 其中一些是可以购得的化合物, 并且本领域的技术人员熟知它们的制法。化合物和其制法, 例如, 公开于 US 专利 4, 792, 632; 4, 737, 593; 4, 298, 738; 5, 218, 009; 5, 399, 770; 5, 472, 992。

- 5 式 Xa 和 Xb 的合适化合物是 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧磷; 双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2, 5-二(3-甲基-丁-1-氧基)苯基-氧磷; 双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2, 5-二戊氧基苯基-氧磷; 双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2-甲基-丙-1-基-氧磷; 双(2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-2, 4, 4-三甲基戊-1-基-氧磷; 双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧磷。
- 10

- 适合瞬时方法的光引发剂混合物的实例是双(2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-2, 4, 4-三甲基戊-1-基-氧磷和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮的混合物; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-二苯基-氧磷的混合物; 苯基-1-羟基环己基酮和双(2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-2, 4, 4-三甲基戊-1-基-氧磷的混合物; 苯基-1-羟基环己基酮和双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2-甲基-丙-1-基-氧磷的混合物; 苯基-1-羟基环己基酮和双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧磷的混合物; 苯基-1-羟基环己基酮和双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2, 4-二戊氧基苯基-氧磷的混合物; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2-甲基-丙-1-基-氧磷的混合物; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)苯基氧磷的混合物; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-2, 4-二戊氧基苯基-氧磷的混合物。
- 15
- 20

- α -羟基酮光引发剂, 式(VIII)的各个化合物, 在与这些含磷光引发剂化合物, 式 Xa 或 Xb 的各个化合物的混合物中的用量范围为, 例如, 50-95%重量比。式(VIII)的化合物在混合物中的用量优选地为 50-75%; 尤其是 75% (以混合物的总量为 100%重量比计)。
- 25

- 感兴趣的是一种方法, 其中式(VIII) Ar 是未取代的苯基或被 C_1 - C_{12} 烷基取代的苯基, 其 C_1 - C_{12} 烷基是未取代的或被 OH 或 COOH 取代的基团, R^5 和 R^6 是 C_1 - C_{18} 烷基或 R^5 和 R^6 一起是 C_2 - C_8 亚烷基; 其中式 Xa 或式 Xb R^{11} 和 R^{12} 各自独立地是 C_1 - C_{12} 烷基或苯基; 其中苯基是未取代的或被 C_1 - C_8 烷基和/或 C_1 - C_8 烷氧基取代的基团, 而 R^{13} 和 R^{14} 各自独
- 30

立地是苯基，其被卤素， C_1 - C_4 烷基和/或 C_1 - C_4 烷氧基取代。

优选的是，例如，2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊-1-基-氧磷的混合物。尤其优选的是上述混合物中2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮的用量为75%重量。

5 也优选的是，例如，2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和2,4,6-三甲基苯甲酰基-苯基-氧磷的混合物。尤其优选的是上述混合物中2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮的用量为50%重量。

将要在瞬时方法中(共)聚合的组合物合适地含有式VIII， X_a 或 X_b 的光引发剂，或式VIII， X_a 或 X_b 化合物的光引发剂混合物，其用量为0.1-15%重量，优选地为0.2-5%重量，以固体总量为准。

10 一个重要的方法的一方面是应用具有长的热半衰期的光引发剂。术语“半衰期”在这点上是指针对光引发剂化合物在无光状态下的热分解。为实用目的，在工作条件下10小时以上的半衰期是足够的。有趣的因而是一种方法，其中使用的光引发剂具有在70℃下10小时

15 以上的半衰期。

一种方法也很重要，其中溶剂是烷烃，酮，醇，酯或其混合物。合适的溶剂的例子是石油醚(沸程高于反应温度)，或纯烷烃。如戊烷，己烷，辛烷，异辛烷，庚烷，或乙酸乙酯，乙酸丙酯，异丙酯，丁酯或己酯，丙酮，甲基乙基酮，甲醇，乙醇，异丙醇或水。在瞬时

20 方法中，尤其优选的是溶剂，其没有出现在“有害空气污染溶剂”(HAPS)名单中，即优选地在无HAPS反应混合物的条件下进行。

也有可能将瞬时方法处理成乳液聚合。在这种情况下单体稀释于水中、而乳化剂加入到反应混合物中。任选使用溶剂。上述方法也可处理成悬浮聚合或溶液聚合。

25 瞬时法制备的聚合物可用于生产印刷油墨，清漆，白色涂料，涂布组合物，特别是用于纸张，木头，金属或塑料，用于生产有色漆，用于建筑和道路标志的日光固化涂料，用于制备无色的或加了颜料的水性分散体，用于生产底板，生产丝网印刷蒙片，作为牙科填充材料，用作胶粘剂，蚀刻或永久抗蚀剂和生产用于印刷电路的停焊蒙片，用于

30 通过整体固化(在透明模子中的UV固化)生产三维制品或用于按凸版印刷中使用的配方生产复合材料(例如苯乙烯聚酯，其中可含有玻璃纤维和其它助剂)和其它厚层组合物，用于生产电子零件的封装

胶或用于生产光纤的涂盖层。

下面的例子有助于进一步说明本发明。除非明确指出，份数和百分数均为按重量计。在指定含3个以上碳原子的烷基自由基时，没有指出特定的异构体，这些自由基在每种情况下都是非异构体。在下列实例中，这些光引发剂和光引发剂混合物处于使用了下列化合物的混合物之中：

化合物 A: 1-羟基环己基苯基酮 (Irgacure® 184; Ciba-Geigy)

化合物 B: 2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟乙基)-苯基]-丙酮。

确定残余单体含量的气相色谱分析 (GC) 在 Hewlett-Packard 色谱仪上进行 (HP5890 系列 II 配以 HP3396 系列 II 积分仪。柱特性: 30 米 DB5-柱 J&W 科学号 122-503, 0.25mm × 30mm)

使用的光反应器用 Rodoxal, 一种铝合金制造, 但合适的反应器也可以用, 例如不锈钢或任何适合所用单体的材料制造, 如 Teflon®, 棕色玻璃等。反应器带有玻璃窗以透过紫外光。

用于制备一些瞬时应用实例的反应器的总辐照表面是 13cm², 池厚是 1cm。在这点上反应器的“总辐照表面”意思是反应器被光照到的部分的尺寸, 即窗口, 而“池厚”是反应器被照射部分的内径 (直径) 厚度。该方法也可在使用光具座和 UV-池的条件下进行, 因为适合隔板的吸收光谱可使反应在氢和磁力搅拌下进行。该 UV-池, 与测量 UV-光谱所用的那些相似, 被透过 2cm² 窗口的均匀光照射, 该均匀光来自 Philips 100W 中压汞灯并被所穿过的池侧壁冷却。

使用更大的尺寸是可能的, 例如总辐照表面 (窗口尺寸) 为 26cm², 池厚 (直径) 为 1cm。在这种情况下, 要使用更高输出的灯和更大的辐照表面, 例如, 使用熔融固化灯 F200-F600。由于商品供应的灯的灯泡长度为 F200 6 英寸 (约 15.5cm)-F600 10 英寸 (约 25cm), 反应器不应超过这个高度。这样辐照表面可与必要的反应条件相适应以使光引发剂在整个反应器中可控制地和均匀地产生自由基, 其通过控制混合物的流量以及通过搅拌和适量的辐照控制自由基在混合物中的分布来达到。这不取决于反应器的尺寸或辐照表面。本领域的技术人员会知道可用于本发明方法的设备类型, 尤其是关于本公开内容提供的细节。

图 1-3 显示了用于制备本发明的实例的反应器。使用了两种不同

的装置。

图 1 显示了第一种代表性的装置的侧视图。通过反应器 (1)，将要聚合的单体的均匀流量被 (6) 标明。从灯 (3) — F200 熔融发光装置 — 发射的光通过反应器窗口 (2) 到达聚合混合物。灯是 6 英寸 (约 15.5cm) 长的 H 或 D-灯泡熔融灯。(4) 标出熔融灯的电力供应。在灯和反应器窗口之间的距离 (5) 的值是变化的并被特别显示在实例中。

图 2 给出了第二种代表性的装置的侧视图。(1) — (6) 组成部分如图 1 所述。两种装置间的差别在于特性 (7)，其为一个铜盒，包裹在光线的出口上，在此光线只从狭缝出来。图 3 给出了这种包装材料的前视图，显示了狭缝和其尺寸。在这种情况下使用 F300 熔融发光装置。

这样做的好处是，本发明的方法可以在惰性气氛中进行，使用例如，氩或氮气作为保护气体。为使溶液能适当混合并均匀接受光照，用例如磁力齿轮泵以恒定速率使溶液在池中循环。这种循环也可用任何合适的能保证使反应混合物均匀的装置控制。在瞬时应用的实例中，使用了 100ml/min 的流速。就自由基的形成来说，循环速度并不苛求。通过搅拌，可实现适当的混合和均匀的自由基浓度。实际上，循环速度应能满足放热的需要。这意味着在反应开始时，在恒定的辐照条件下，循环速度越慢，每一圈所产生的自由基越多，其结果是更多的反应和更高的聚合速率，其反过来放出了更高的热量。另一方面，在反应开始时循环速度越快，产生的自由基越少，而温度升的越少。这些影响可用适当的冷却平衡掉。

优选地，辐照所需的光是均匀的。可用不同的光源通过本领域的技术人员已知的常用方法获得，例如，从灯泡发出并照进反应器的光被用半椭圆反射镜调成平行光。这种光对本发明方法来说已足够均匀并允许在受辐照窗口表面的不同测量点之间有小于 10% 的强度差。没有必要将反应器放在反射镜的焦点上，只要光的强度和均匀性足以在反应器中产生均匀的自由基势能，而且只要反应器中的自由基能通过适当的搅拌达到均匀分布。

为避免单体本身吸收光，能滤掉某一波长以下所有光线的滤光镜任选放置在光源和反应器之间。滤光镜，例如，来自 Schott 公司，

即 WG305, WG320, WG335 或 WG345 适用于本方法。

对瞬时方法中的反应混合物的光照来说, 使用的发射光波长为 305-450nm, 本方法优选地在波长 335-400nm 下操作。

5 一般情况下, 所有在光引发剂吸收和产生自由基的区域发光的灯都适合本瞬时方法。这可以是, 例如, 中压汞灯或微波供能的熔融灯, 发射光在瞬时方法所需区域的 H- D-和 M-灯。而且, 其它含添加剂的灯, 如, 金属卤化物灯 M023 和 M061 也可用于本瞬时方法。也可能用相应波长的激光进行瞬时方法。

10 灯到反应器窗口的距离决定着光引发剂接受的光量。此外, 能够从光引发剂产生足够量的引发自由基的均匀光辐射也是必需的。正常情况下, 最理想的距离取决于所用的灯以及反应器的受光面积。

光照持续时间取决于单体转化为聚合物的理想程度。这个程度可通过, 例如, 气相色谱分析 (GC) 决定。一旦转化达到了理想的程度, 光照即停止。

15 为保证溶液的辐照只通过反应器窗口发生, 保护反应器的其余部分不受光照, 应用常用的方法予以保证, 如, 棕色玻璃, 钢管或铝箔。

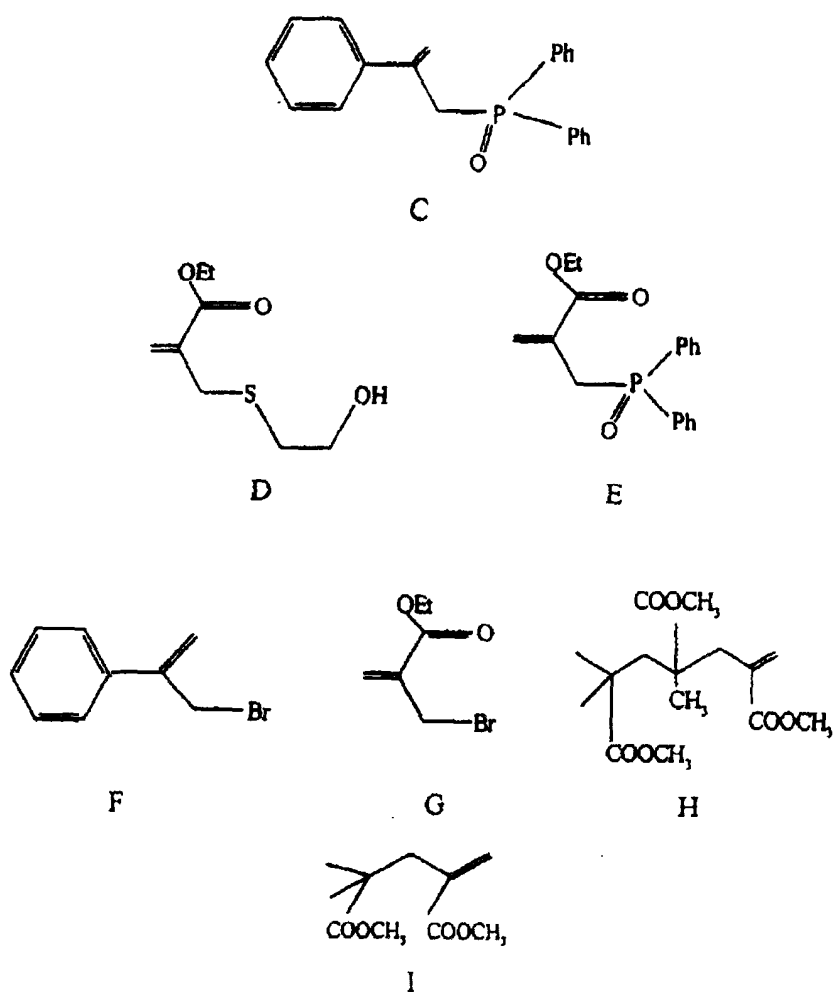
实际被照射到的溶液在反应器中保持相对恒定的温度, 例如, 使用低温恒温器或其它方法控制温度。为确保控制聚合物的最终性能, 反应溶液的温度保持在理想反应温度的 2.5°C 之内 (如 $25^{\circ}\text{C} \pm 2.5^{\circ}\text{C}$)。通常, 反应温度保持在 $-20^{\circ}\text{C} - +70^{\circ}\text{C}$, 例如, $0^{\circ}\text{C} - +50^{\circ}\text{C}$, 优选地为 $+25^{\circ}\text{C} - +50^{\circ}\text{C}$ 。也有可能让温度升高, 例如如果想要更高的聚合速率。

25 一般情况下, 最终聚合物溶液中固体含量 $< 80\%$ 。确定 M_w 和分散度的凝胶渗透色谱分析 (GPC) 也用 Hewlett-Packard HP1090 配合放射性同位素探测器 HP1037 或 1047 进行。使用的柱是 Ultrastyrigel® $10^3-10^6\text{\AA}$ 。

GPC 也可使用: Ergatech 的调制系统, 包括 Rehos 4000 泵装置, ERC7515A 放射性同位素-探测器, Spark-Holland Marathon 进样器和来自聚合物实验室的 PL 5μ 混合 C 柱。

30 实施例

链转移剂



丙烯酸甲酯：光引发剂 B

5 (对比例 1)

0.45g 光引发剂 B (0.5%溶液), 18g 丙烯酸甲酯和 7.55g 乙酸丁酯制成混合物, 在 26cm^2 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯于惰性气氛 25°C 下被照射 48 分钟. 光源与反应器的距离固定在 12cm. 而且, 使用了 345nm-截断滤光镜. 见图 2.

10 反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的重均分子量 (M_w) 是 14400, 多分散性数值 (M_w/M_n) 是 1.8. GC 确定的单体的转化度是 97%.

实施例 1

加入 0.1%的 D

0.45g 光引发剂 B(0.5%溶液), 18g 丙烯酸甲酯, 90mg D 和 71.5g 乙酸丁酯制成混合物, 在 26cm² 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯在 25℃, 惰性气氛下光照 48 分钟. 光源与反应器的距离固定在 12cm. 而且, 使用了 345nm-截断滤光镜. 见图 2.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸乙酯中的羟甲基对苯二酚(HMHQ)以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的重均分子量(Mw)是 13500, 多分散性数值(Mw/Mn)是 2.1. 单体的转化度是 80%.

实施例 2

加入 0.5%的 D

0.45g 光引发剂 B(0.5%溶液), 18g 丙烯酸甲酯, 0.45g D 和 71.1g 乙酸丁酯制成混合物, 在 26cm² 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯在 25℃, 惰性气氛下光照 48 分钟. 光源与反应器的距离固定在 12cm. 而且, 使用了 345nm-截断滤光镜. 见图 2.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸乙酯中的羟甲基对苯二酚(HMHQ)以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的重均分子量(Mw)是 11000, 多分散性数值(Mw/Mn)是 1.8. GC 确定的单体的转化度是 81%.

实施例 3

加入 1%的 D

0.45g 光引发剂 B(0.5%溶液), 18g 丙烯酸甲酯, 0.9g D 和 70.7g 乙酸乙酯制成混合物, 在 26cm² 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯在 25℃, 惰性气氛下光照 48 分钟. 光源与反应器的距离固定在 12cm. 而且, 使用了 345nm-截断滤光镜. 见图 2.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚(HMHQ)以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的重均分子量(Mw)是 8000, 多分散性数值(Mw/Mn)是 2.0. 单体的转化

度是 76%.

实施例 4-18

在相似的条件, 例 4-18 按下列添加的细节生产聚合物:

表

实施 例号	引发 剂	引发剂 百分数	单体	溶剂	% CTA	Mw	分散 度	光照时 间	转化率
4	B	0.5%	MA	EtOAc	0.1%	13600	1.8	48mn	87%
5	B	0.5%	MA	EtOAc	0.5%	11200	1.9	48mn	77%
6	B	0.5%	MA	EtOAc	1%	7300	2.2	48mn	67%
7	B	0.5%	MA	EtOAc	0.1%	13900	1.8	48mn	80%
8	B	0.5%	MA	EtOAc	0.5%	5200	1.7	48mn	45%
9	B	0.5%	MA	EtOAc	1%	2100	1.6	48mn	25%
10	B	0.5%	MA	EtOAc	0.1%	13800	2	48mn	85%
11	B	0.5%	MA	EtOAc	0.5%	10500	2.1	48mn	50%
12	B	0.5%	MA	EtOAc	1%	2500	1.9	48mn	34%
13	B	0.5%	MA	EtOAc	0.1%	12300	1.8	48mn	94%
14	B	0.5%	MA	EtOAc	0.5%	10600	1.9	48mn	72%
15	B	0.5%	MA	EtOAc	1%	8000	2.2	48mn	55%
16	B	0.5%	MA	EtOAc	0.1%	8200	1.9	48mn	98%
17	B	0.5%	MA	EtOAc	0.5%	6700	2	48mn	89%
18	B	0.5%	MA	EtOAc	1%	5600	2.1	48mn	81%

例 4-6 用 CTA G; 例 7-9 用 F; 10-12 用 C; 13-15 用 H 和 16-18 用 E.

对比例 2 (用光引发剂 A 的 MA)

0.18g 光引发剂 A (0.2%溶液), 18g 丙烯酸甲酯和 71.8g 乙酸丁酯制成混合物, 在 26cm² 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯在 25℃, 惰性气氛下光照 48 分钟. 光源与反应器的距离固定在 26cm. 而且, 使用了 345nm-截断滤光镜. 见图 1.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分

析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量。制得的聚合物的重均分子量 (M_w) 是 19600, 多分散性数值 (M_w/M_n) 是 1.5。GC 确定的单体的转化度是 73%。

实施例 19

- 5 0.18g 光引发剂 A (0.2%溶液), 18g 丙烯酸甲酯, 70.9g 乙酸丁酯和 0.9g CTA H 制成混合物, 在 26cm^2 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯在 25°C , 惰性气氛下光照 48 分钟。光源与反应器的距离固定在 26cm。而且, 使用了 345nm-截断滤光镜。见图 1。

- 10 反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应。所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量。制得的聚合物的重均分子量 (M_w) 是 7100, 多分散性数值 (M_w/M_n) 是 1.7。GC 确定的单体的转化度是 38%。

对比例 3

- 15 0.18g 光引发剂 A (0.2%溶液), 18g 丙烯酸甲酯, 71.8g 乙酸丁酯制成混合物, 在 26cm^2 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯在 60°C , 惰性气氛下光照 48 分钟。光源与反应器的距离固定在 26cm。而且, 使用了 345nm-截断滤光镜。见图 1。

- 20 反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应。所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量。制得的聚合物的重均分子量 (M_w) 是 22700, 多分散性数值 (M_w/M_n) 是 1.6。GC 确定的单体的转化度是 83%。

实施例 20

- 25 0.18g 光引发剂 A (0.2%溶液), 18g 丙烯酸甲酯, 70.9g 乙酸丁酯和 0.9g CTA H 制成混合物, 在 26cm^2 反应器中用 6 英寸的熔融 D-灯在 60°C , 惰性气氛下光照 45 分钟。光源与反应器的距离固定在 26cm。而且, 使用了 345nm-截断滤光镜。见图 1。

- 30 反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应。所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量。制得的聚合物的重均分子量 (M_w) 是 15300, 多分散性数值 (M_w/M_n) 是 2。GC 确定的单

体的转化度是 65%。

对比例 4

2.7g VAZO® 88 (1,1'-偶氮双(氰基环己烷))(3%溶液), 25.2 g 丙烯酸羟丙酯和 7.8g 甲基丙烯酸丁酯溶于 24.3g 乙酸丁酯中制成混合物, 在 26cm² 反应器中用 6 英寸的熔融 D- 灯在 70℃, 惰性气氛下光照 90 分钟. 光源与反应器的距离固定在 19cm. 而且, 使用了 345nm - 截断滤光镜. 见图 1.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的重均分子量 (Mw) 是 34200, 多分散性数值 (Mw/Mn) 是 2.2. GC 确定的单体的转化度是 97%.

实施例 21

2.7g VAZO® 88 (3%溶液), 25.2 g 丙烯酸羟丙酯和 37.8g 甲基丙烯酸丁酯, 2.7g CTAD 溶于 21.6g 乙酸丁酯中制成混合物, 在 26cm² 反应器中用 6 英寸的熔融 D- 灯在 70℃, 惰性气氛下光照 90 分钟. 光源与反应器的距离固定在 19cm. 而且, 使用了 345nm - 截断滤光镜. 见图 1.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的重均分子量 (Mw) 是 11200, 多分散性数值 (Mw/Mn) 是 1.9. GC 确定的单体的转化度是 93.7%.

实施例 22

2.7g VAZO® 88 (3%溶液), 25.2 g 丙烯酸羟丙酯和 7.8g 甲基丙烯酸丁酯, 2.7g CTAG 溶于 21.6g 乙酸丁酯中制成混合物, 在 26cm² 反应器中用 6 英寸的熔融 D- 灯在 70℃, 惰性气氛下光照 90 分钟. 光源与反应器的距离固定在 19cm. 而且, 使用了 345nm - 截断滤光镜. 见图 1.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的

重均分子量 (M_w) 是 9000, 多分散性数值 (M_w/M_n) 是 1.9. GC 确定的单体的转化度是 86%.

实施例 23

2.7g VAZO® 88 (3%溶液), 25.2 g 丙烯酸羟丙酯和 37.8g 甲基
5 丙烯酸丁酯, 2.7g CTA I 溶于 21.6g 乙酸丁酯中制成混合物, 在 26cm^2 反应器中用 6 英寸的熔融 D- 灯在 70°C , 惰性气氛下光照 90 分钟. 光源与反应器的距离固定在 19cm. 而且, 使用了 345nm - 截断滤光镜. 见图 1.

反应结束后, 关掉灯, 加入一些溶解于乙酸丁酯中的羟甲基对苯
10 二酚 (HMHQ) 以阻止进一步的聚合反应. 所得的无色溶液进行 GC 分析以确定残余的单体含量和 GPC 分析以确定分子量. 制得的聚合物的重均分子量 (M_w) 是 24400, 多分散性数值 (M_w/M_n) 是 2.3. GC 确定的单体的转化度是 84.5%.

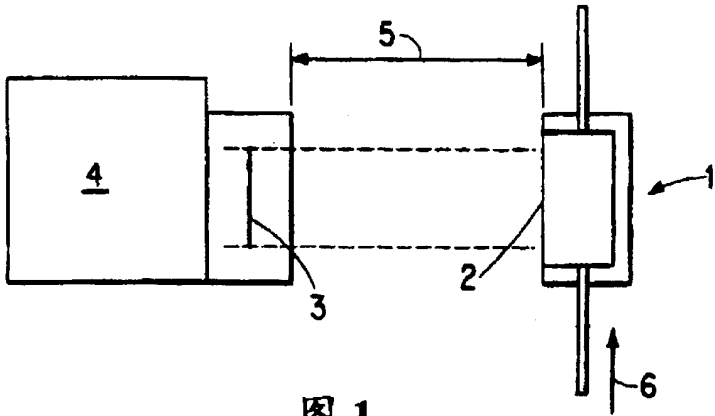


图 1

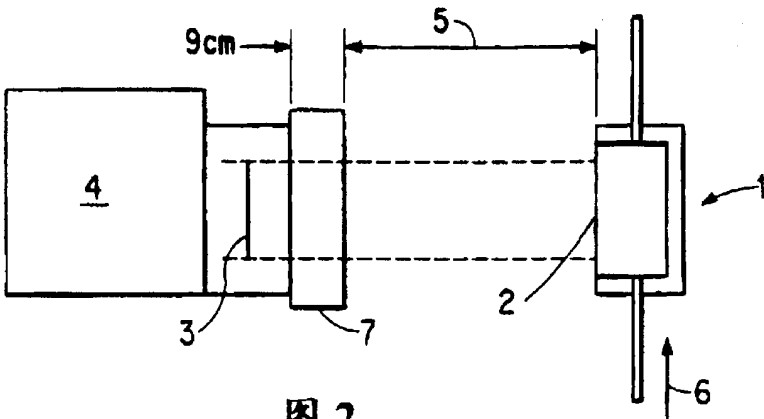


图 2

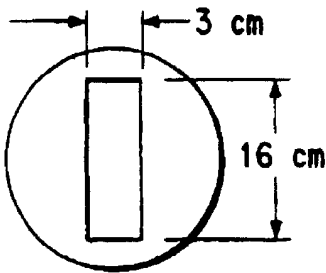


图 3