

[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 02822193.1

[51] Int. Cl.

C07C 49/83 (2006.01)

C07C 45/46 (2006.01)

C07C 45/63 (2006.01)

C07C 45/64 (2006.01)

C07C 45/81 (2006.01)

C07C 45/66 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249009C

[51] Int. Cl. (续)

C08F 2/50 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

[22] 申请日 2002.10.31 [21] 申请号 02822193.1

[30] 优先权

[32] 2001.11.8 [33] EP [31] 01811020.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012160 2002.10.31

[87] 国际公布 WO2003/040076 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.8

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·福赫斯 R·许斯莱尔

C·施雷根伯格 M·昆茨

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 郭广迅

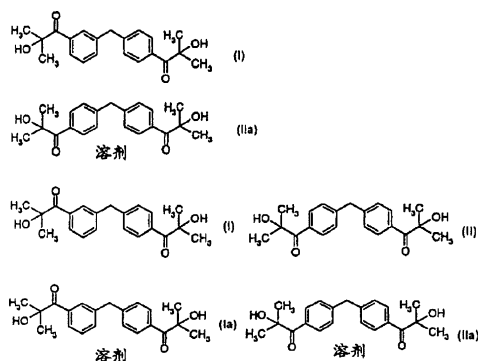
权利要求书 2 页 说明书 48 页 附图 14 页

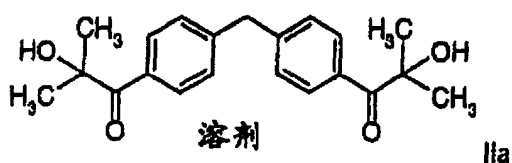
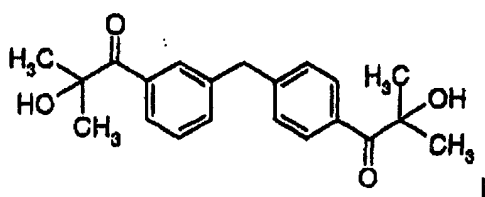
[54] 发明名称

新的双官能光引发剂

[57] 摘要

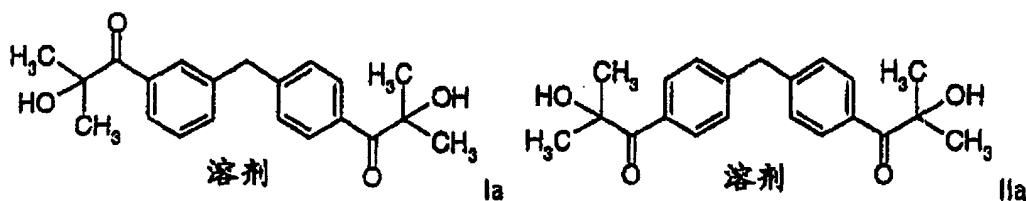
本发明涉及式 I 或 IIa 的 α -羟基酮; 或化合物式 I 和 II 的混合物; 或化合物式 Ia 和 IIa 的混合物。



1. 式 I 或 IIa 的 α -羟基酮:

5

或者式 Ia 和 IIa 化合物的混合物:



2. 按照权利要求 1 的式 I 或 IIa 的 α -羟基酮或者式 Ia 和 IIa 化合物的混合物, 其是式 IIa 或 Ia 和 IIa 的结晶 α -羟基酮, 其中溶剂是水和水份含量是 2-8 重量%。

3. 含有权利要求 1 或 2 的式 I 或 IIa 的 α -羟基酮或者式 Ia 和 IIa 化合物的混合物, 其是 α -羟基酮的异构体混合物, 其中 对位-对位化合物含量是 99.9-25 重量% 和 间位-对位化合物含量是 0.1-75 重量%。

4. 制备式 Ia 和 IIa 化合物的结晶异构体混合物的方法, 其中包括使二苯基甲烷和异丁酰基卤在付瑞得-克莱福特催化剂存在下反应, 和氯化及水解得到的由双[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和 [3-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基] 甲烷组成的异构体混合物, 异构体混合物水解得到水相和含有水解产品的有机相; 其中

水解产品进一步加工, 包括以下步骤:

a)加 3-20 重量%的极性溶剂到有机相中, 结晶和分离含有溶剂的异构体混合物, b) 需要的话干燥步骤 a)得到的异构体混合物, 得到无溶剂的结晶异构体混合物。

5 5. 一种组合物, 包括:

(A)至少一种烯键式不饱和化合物;

(B)式 I 或 IIa 的光引发剂, 或者式 Ia 和 IIa 化合物的异构体混合物;

(C)任选的基于热塑性或热固化树脂的成膜黏合剂;

10 (D) 任选的其它添加剂;

(E) 任选的其它光引发剂或共引发剂。

6. 一种组合物, 包括:

(A) 含有至少一个氨基丙烯酸酯的烯键式不饱和化合物;

15 (B) 式 I 或 IIa 的光引发剂, 或者式 Ia 和 IIa 化合物的异构体混合物;

(C) 任选的基于热塑性或热固化树脂的成膜黏合剂;

(D) 任选的其它添加剂;

(E) 任选的其它光引发剂或共引发剂。

7. 生产抗刮痕耐用表面的方法, 包括

20 (1) 制备权利要求 5 或 6 的组合物;

(2) 将上述配方施用于载体; 和

(3) 固化上述配方: 仅使用电磁辐射的辐照方法固化配方, 电磁辐射的波长为 200 nm 到 IR 范围, 或者使用电磁辐射的方法, 并且预先, 同时和/或随后加热。

25 8. 按照权利要求 7 的方法, 用于生产着色或没有着色的表面涂料、罩光涂料、粉末涂料、印刷油墨、凝胶涂料、复合材料或玻璃纤维涂料。

9. 至少一个表面使用权利要求 5 或 6 的组合物涂覆的涂敷底物。

30 10. 式 I 或 IIa 化合物或式 Ia 和 IIa 化合物的异构体混合物作为光引发剂的用途。

新的双官能光引发剂

5 本发明涉及用于一些组合物的引发剂及其混合物,所述组合物能够通过辐射方法特别是紫外线和可见光照射进行固化,本发明还涉及制备引发剂的中间体和从中间体制备引发剂的方法。

通过辐射方法固化的体系有许多应用,例如用于罩光涂料,印刷油墨,制造电子印刷电路板和印刷板,以及各种底材的涂料例如木材,塑料,纸张,玻璃或金属。为了使该体系有效地聚合,必须使用光引发剂,作为和电磁辐射互相作用的结果,产生活化粒子如自由基或阳离子(质子)。实践上使用的大部分引发剂的缺点是当使用时产生的不愉快的气味,因此本领域要求气味小的挥发性低的光引发剂。

15 另外对于光引发剂还需要有助于改进交联密度,并且产生能够迁移的较少光解的产品。而且光引发剂应该以容易处理的形式得到,应该使固化膜有最浅的黄色,应该易溶于通过辐射方法固化的体系中。

使用光引发剂的其它重要标准是使配方的活性成分能够有效地聚合。这对使用期间能够达到的固化速度和产生的聚合物的交联程度有直接影响。

20 欧洲专利申请 EP-A 003 002 记载了使用特定的酮作为光引发剂。该酮有被羟基或氨基取代的叔 α -碳原子,或其醚化或硅烷化的产品。作为实施例列出的化合物是4,4'-双(α -羟基-异丁酰基)-二苯基甲烷,但是没有记载其制备方法,也没有公开该化合物的特性。

欧洲专利申请 EP-A 003 002 也没有指出含有结晶水的 α -羟基酮。

25 经常使用的 α -羟基酮是 Darocur1173[®] (2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮),是可以从市场上买到的液体光引发剂 (来自 Ciba Specialty Chemicals)。

目前发现下式的 α -羟基酮具有作为光引发剂所要求的性质。

30 因此本发明涉及新的结晶和液体的如下式 I 或 IIa 的 α -羟基酮或式 I 和 II 化合物的混合物,或者式 Ia 和 IIa 化合物的混合物:

和 [3-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基] 甲烷组成的异构体混合物, 异构体混合物水解得到含有水解产品的水相和有机相; 其中水解产品进一步加工, 包括以下步骤:

- 5 a) 加 3-20 重量% 的极性溶剂(水)到有机相中, 结晶和分离含有溶剂的异构体混合物 (式 Ia 和 IIa), b) 需要的话干燥步骤 a) 得到的异构体混合物, 得到无溶剂的 (无水的) 结晶异构体混合物。

5. 一种组合物, 包括:

(A) 至少一种烯键式不饱和化合物;

- 10 (B) 光引发剂式 I, II 或 IIa 或化合物式 Ia 和 IIa 或 I 和 II 的异构体混合物;

(C) 任选的基于热塑性或热固化树脂的成膜黏合剂;

(D) 任选的其它添加剂;

(E) 任选的其它光引发剂或共引发剂。

6. 一种组合物, 包括:

- 15 (A) 含有至少一个氨基丙烯酸酯的烯键式不饱和化合物;

(B) 光引发剂式 I, II 或 IIa 或化合物式 Ia 和 IIa 或 I 和 II 的异构体混合物;

(C) 任选的基于热塑性或热固化树脂的成膜黏合剂;

(D) 任选的其它添加剂;

- 20 (E) 任选的其它光引发剂或共引发剂。

7. 生产抗刮痕耐用表面的方法, 包括

(1) 制备权利要求 5 或 6 的组合物;

(2) 将上述配方施用于载体; 和

- 25 (3) 固化上述配方: 仅使用电磁辐射的辐照方法固化配方, 电磁辐射的波长为 200 nm 到 IR 范围, 或者使用电磁辐射的方法, 并且预先, 同时和/或随后加热。

8. 按照权利要求 7 的方法, 生产着色或没有着色的表面涂料, 罩光涂料, 粉末涂料, 印刷油墨, 凝胶涂料, 复合材料或玻璃纤维涂料。

9. 至少一个表面使用权利要求 5 或 6 的组合物涂覆的涂敷底物。

- 30 10. 化合物式 I, II 或 IIa 或化合物式 Ia 和 IIa 或 I 和 II 的异构体混合物用作光引发剂。

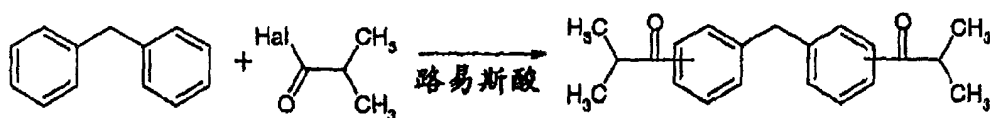
的结晶异构体混合物,通过使用干燥剂干燥形成无溶剂的异构体混合物。

- 异构体混合物可以含有以任何重量比例的间位-对位化合物和对位-对位化合物,但是优选异构体混合物的对位-对位化合物含量为 5 99.9 - 25 重量%及间位-对位化合物含量为 0.1 - 75 重量%。特别优选异构体混合物的对位-对位化合物含量为 99.9 - 70 重量%及间位-对位化合物含量为 0.1 - 30 重量%。

按照以下过程制备异构体混合物:

a) 付瑞德-克莱福特酰化反应:

10



- b) 氯化成双(α -氯异丁酰基)二苯基甲烷,
c) 水解为双(α -羟基异丁酰基)二苯基甲烷,
d) 进一步加工为含有溶剂的异构体混合物,
15 e) 需要时干燥形成无溶剂的结晶异构体混合物。

该酮的制备通过付瑞德-克莱福特酰化反应进行,其中二苯基甲烷和异丁酰基卤在路易斯酸存在下反应。使用公知的付瑞德-克莱福特催化剂,例如氯化铝,溴化铝,氯化锌,氯化锡,氯化铁(III),氯化铋或三氯化硼是合适的。

20 优选氯化铝。

在本发明的付瑞得-克莱福特反应中可以首先将芳香化合物和催化剂放在一起,然后加入酰卤,如 DE-OS 30 08 411 A1(1980, Merck) 所述。

- 但是也可以首先将芳香化合物和酰卤放在一起,然后加入催化剂。
25 已发现加入试剂的顺序对于反应的成功是重要的。芳香化合物和酰卤首先放在一起,然后慢慢往其中加入催化剂,优选氯化铝,可以得到最好的产率。

合适的溶剂是在指出的反应条件下惰性的任何溶剂,例如二氯乙烷,三氯乙烯,二氯甲烷,四氯乙烷,氯苯,溴苯,二氯苯,环己烷,甲基环
30 己烷,二硫化碳,硝基甲烷,硝基乙烷,硝基丙烷和硝基苯,优选氯苯

或邻二氯苯。

反应温度从 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，特别是从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

反应使用相对于二苯基甲烷过量的酰卤，从 1.8 - 2.8 当量，优选从
5 2.0 - 2.6 当量，特别是从 2.2 - 2.4 当量。酰氯比酰基溴更优选。

相对于二苯基甲烷反应使用过量的氯化铝，从 1.9 - 2.9 当量，优选从 2.0 - 2.7，特别是从 2.3 - 2.5 当量。至少氯化铝的过量应该与酰卤的过量一样多。

其它变化是氯化铝可以首先和溶剂放在一起，然后于冷却下从 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
10 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 滴加过量的酰卤。然后于冷却下从 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 慢慢加入芳香化合物。

步骤 (a) 的酮以异构体混合物形式得到，然后不进行分离直接进行步骤 (b) 的氯化。氯化试剂是磺酰氯或氯气。氯化优选于 $20 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加入氯气进行，优选 $50 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。也可以使用溴进行溴化。

15 然后使用碱金属氢氧化物进行水解 (步骤 c)，得到粗的异构体混合物，其组成为溶解在有机相中的双-4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和[3-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷混合物，使用甲醇和水的混合物进行水解是有利的。

按照本发明方法的核心是连续进一步加工粗的异构体混合物形成
20 式 Ia 和 IIa 化合物的含有溶剂的结晶异构体混合物。

需要的话使用适当的溶剂稀释温热的有机相，例如使用甲苯，然后使用稍有极性的溶剂，优选加入水 (最终产品的约 5 - 15 重量%)。加入极性溶剂影响结晶。需要的话可以使用含水的晶体进行接种，然后过滤结晶，洗涤和干燥。干燥温度应不超过 $35 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以便防止结晶结
25 块。得到的结晶是对位-对位产品和间位-对位产品的异构体混合物，产率高，是容易处理的形式。

如上所述该方法的关键步骤是往有机相中加入极性溶剂，优选水，若不加入极性溶剂会形成如橡胶一样的糊状，并且不能从母液中进一步得到结晶，得到的是浓的浆状物，随后它们会部分地固化。

30 无溶剂的异构体混合物能够通过使用干燥剂干燥制备，合适的干燥剂实例是氯化钙，氧化钙，硫酸钙，活性氧化铝，硫酸镁，硫酸钠，碳酸钠，分子筛和其它通常的干燥剂，优选硫酸钠和氯化钙，总之是将异

构体混合物溶解在合适的溶剂中,例如甲苯,加入干燥剂,蒸发溶剂得到黏稠的油状物,过一段时间后它开始结晶。

因此本发明涉及制备化合物式 Ia 和 IIa 或式 I 和 II 的结晶异构体混合物的方法,该方法包括使二苯基甲烷和异丁酰基卤在付瑞得-克
5 莱福特催化剂存在下反应,氯化和水解得到包括双[4-(2-甲基-丙酰基)-
苯基]-甲烷和[3-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲
烷的异构体混合物,水解异构体混合物得到水相和含有水解产品的有机
相;其中进一步加工水解产品,包括以下步骤: a) 加 3-20 重量%的
10 极性溶剂(水)到有机相中,结晶和分离含有溶剂的异构体混合物(式 Ia
和 IIa), b) 需要的话干燥步骤 a)得到的异构体混合物,得到无溶剂
的(无水的)结晶异构体混合物。

在分离含有溶剂的异构体混合物时(步骤 a),通过过滤移去结晶的
对位-对位化合物以后,可以将滤液进行水蒸气蒸馏以便除去溶剂。
得到组成主要是间位-对位化合物的油状物,该油状物也可以作为光
15 引发剂。

可以通过分步结晶制备纯的式 II 的对位-对位化合物的结晶形
式,总之例如将第一步付瑞得-克莱福特酰化得到的异构体混合物通
过结晶分离,通过结晶提纯也可以在第二步氯化(或溴化)时进行。作
为结晶分离的结果,异构体的相对比例有利于对位-对位化合物含量
20 提高,因此实际上得到纯的对位-对位化合物。

制备纯的式 I 的间位-对位化合物在酮阶段通过结晶对位-对位
化合物进行。其结果是间位-对位化合物[3-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-
(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷在母液中浓缩,并从母液中通过 HPLC 方
法能够得到。氯化(或溴化),水解和进一步加工如上所述进行。

25 新的化合物式 I 或 IIa 和异构体混合物(式 Ia 和 IIa 或 I 和 II)
作为光引发剂通常十分合适。

因此本发明涉及一种组合物,包括:

- (A)至少一种烯键式不饱和化合物;
- (B)式 I, II 或 IIa 的光引发剂或式 Ia 和 IIa 或 I 和 II 化合物的
30 异构体混合物;
- (C)任选的基于热塑性或热固化树脂的成膜黏合剂;
- (D)任选的其它添加剂;

(E) 任选的其它光引发剂和共引发剂。

化合物式 1, Ia, II 和 IIa 和它们的异构混合物尤其适合作为含有至少一个氨基丙烯酸酯的烯键式不饱和化合物的光引发剂。

因此本发明还涉及一种组合物, 包括:

5 (A) 含有至少一个氨基丙烯酸酯的烯键式不饱和化合物;

(B) 光引发剂式 1, II 或 IIa 或化合物式 Ia 和 IIa 或 I 和 II 的异构混合物;

(C) 任选的基于热塑性或热固化树脂的成膜黏合剂;

(D) 任选的其它添加剂;

10 (E) 任选的其它光引发剂和共引发剂。

合适的烯键式不饱和化合物(A)

不饱和化合物(A)可以含有一个或多个烯属双键。它们可以是低分子量的(单体)或高分子量的(低聚物)。

含有双键的单体的实例是烷基和羟烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 15 例如甲基, 乙基, 丁基, 2-乙基己基和 2-羟乙基丙烯酸酯, 异冰片基丙烯酸酯和甲基和乙基甲基丙烯酸酯。其它实例是丙烯腈, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-取代的(甲基)丙烯酰胺, 乙烯基酯例如醋酸乙烯酯, 乙烯基醚例如异丁基乙烯基醚, 苯乙烯, 烷基和卤代苯乙烯, N-乙烯基吡咯烷酮, 氯乙烯和二氯乙烯。

20 有多个双键的单体的实例是乙二醇二丙烯酸酯, 丙二醇二丙烯酸酯, 新戊二醇二丙烯酸酯, 六亚甲基二醇二丙烯酸酯和双酚 A 二丙烯酸酯, 4,4'-双(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯, 二乙烯基苯, 二乙烯基琥珀酸酯, 二烷基邻苯二甲酸酯, 三烷基磷酸酯, 三烷基异氰酸酯和 25 三(2-丙烯酰乙基)异氰酸酯。

高分子量(低聚物)多不饱和化合物的实例是丙烯酸酯化的环氧树脂, 含有丙烯酸酯化的或乙烯基醚或环氧基团的聚酯, 聚尿烷或聚醚。

30 不饱和齐聚物的其它实例是不饱和聚酯树脂, 它们通常由马来酸, 邻苯二甲酸和一种或几种二醇制备, 并且分子量约为 500- 3000, 另外也可以使用乙烯基醚单体和齐聚物, 以及马来酸酯端基的具有聚酯, 聚尿烷, 聚醚, 聚乙烯基醚和环氧化合物主链的齐聚物。带有乙烯基醚基团的齐聚物和聚合物(如 WO90/01512 记载的)的结合特别合适, 但是

也可以考虑乙烯基醚官能化的单体和马来酸的共聚物。

有一个或多个可自由基聚合的双键的化合物也是合适的。

这种化合物中的可自由基聚合的双键优选以(甲基)丙烯酰基团形式存在。这里和下文中, (甲基)丙烯酰基和(甲基)丙烯酸分别是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基,和丙烯酸和/或甲基丙烯酸。优选在分子中至少含有两个以(甲基)丙烯酰基基团形式的可聚合的双键,所述化合物例如可以是(甲基)丙烯酰官能化的齐聚物和/或聚(甲基)丙烯酸酯的聚合物。该化合物的数均摩尔量例如是300 - 10 000, 优选800 - 10 000, 优选以(甲基)丙烯酰基基团形式含有自由基可聚合双键的化合物能够使用常规方法制备,例如使聚(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸反应。这些制备方法和其它方法记载于文献中,是本领域技术人员公知的方法。

所述不饱和齐聚物也可称为预聚物。

官能聚合物:

也可以使用有反应性官能基的不饱和丙烯酸酯作为组分(A)。反应性官能基例如可以从羟基, 巯基, 异氰酸酯基, 环氧化合物, 酸酐, 羧基, 氨基和嵌段的氨基中选择, 含有OH基团的不饱和丙烯酸酯的实例是羟乙基丙烯酸酯, 羟丁基丙烯酸酯和丙烯酸缩水甘油酯。

通常用于形成所述官能化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物骨架(基础聚合物)的合适的单体实例是例如丙烯酸酯, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁基酯, 甲基丙烯酸正丁基酯, 丙烯酸异丁基酯, 甲基丙烯酸异丁基酯, 丙烯酸2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸2-乙基己基酯等。另外聚合期间可以使用适当数量的官能性单体共聚合, 以便得到官能聚合物。

酸官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物可以使用酸官能化的单体例如丙烯酸和甲基丙烯酸得到, 羟基官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物可以从羟基官能化的单体, 例如2-羟乙基甲基丙烯酸酯, 2-羟丙基甲基丙烯酸酯, 3, 4-二羟基丁基甲基丙烯酸酯, 或从由甘油衍生的丙烯酸酯得到。

环氧官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物使用环氧官能化的单体例如甲基丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸2, 3-环氧丁基酯, 甲基丙烯酸3,4-环氧丁基酯, 甲基丙烯酸2, 3-环氧环己基酯, 甲基丙烯酸10,11-

环氧十一烷基酯等得到。同样异氰酸酯官能化的聚合物例如能够从异氰酸酯官能化的单体得到,例如间-异丙基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯。氨基-官能化的聚合物例如是聚丙烯酰胺,含有腈基的聚合物例如聚丙烯腈。

5 酯

例如乙烯基不饱和单-或多-官能羧酸和多元醇或聚环氧化合物的酯是特别适合的,也可以是在主链或侧链中有烯键式不饱和基团的聚合物,例如不饱和聚酯,聚酰胺和聚尿烷及它们的共聚物,醇酸树脂,聚丁二烯以及丁二烯共聚物,聚异戊二烯和异戊二烯共聚物,在侧链有(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物,以及一种或多种所述聚合物的混合物。

合适的单-或多-官能不饱和羧酸的实例是丙烯酸,甲基丙烯酸,丁烯酸,依康酸,肉桂酸,马来酸,富马酸,和不饱和脂肪酸如亚麻酸和油酸,优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

但是也可以使用饱和二-或多-羧酸和不饱和羧酸的混合物。合适的饱和二-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,间苯二甲酸,对苯二甲酸,偏苯三酸,庚二酸,癸二酸,十二烷基二羧酸,六氯邻苯二甲酸等。

合适的多元醇是芳香族,特别是脂肪族或环脂族的多元醇,芳香多元醇的实例是氢醌, 4, 4'-二羟基苯基, 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷和线型酚醛清漆及酚醛树脂 A。聚环氧化物的实例是基于所述的多元醇特别是芳香多元醇和表氯醇的聚环氧化物,在聚合物链或侧链含有羟基的聚合物和共聚物作为多元醇也是合适的,例如聚乙烯基醇及它们的共聚物或聚甲基丙烯酸羟基烷基酯或其共聚物,其它合适的多元醇是有羟基端基的低聚酯。

脂肪族和环脂族的多元醇的实例包括有优选 2-12 碳原子的亚烷基二醇,例如乙二醇,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,十二烷基二醇,二乙二醇,三乙二醇,分子量优选为 200 - 1500 的聚亚乙基二醇,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,季戊四醇,二季戊四醇和山梨醇。

多元醇可以部分地或全部用一种或不同的不饱和羧酸酯化,对于部

分酯中的游离羟基也可以进行改性,例如使用其它羧酸酐化或酯化。

酯的实例是:三羧甲基丙烷三丙烯酸酯,三羧甲基乙烷三丙烯酸酯,三羧甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三羧甲基乙烷三甲基丙烯酸酯,四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯,三亚乙基二醇二甲基丙烯酸酯,四亚乙二醇二丙烯酸酯,季戊四醇二丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,二季戊四醇二丙烯酸酯,二季戊四醇三丙烯酸酯,二季戊四醇四丙烯酸酯,二季戊四醇五丙烯酸酯,二季戊四醇六丙烯酸酯,三季戊四醇八丙烯酸酯,季戊四醇二甲基丙烯酸酯,季戊四醇三甲基丙烯酸酯,二季戊四醇二甲基丙烯酸酯,二季戊四醇四甲基丙烯酸酯,三季戊四醇八甲基丙烯酸酯,季戊四醇依康酸酯,二季戊四醇三依康酸酯,二季戊四醇五依康酸酯,二季戊四醇六依康酸酯,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-丁二醇二依康酸酯,山梨醇三丙烯酸酯,山梨醇四丙烯酸酯,季戊四醇改性的丙烯酸酯,山梨醇四甲基丙烯酸酯,山梨醇五丙烯酸酯,山梨醇六丙烯酸酯,齐聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,甘油二-和三-丙烯酸酯,1,4-环己烷二丙烯酸酯,分子量为200-1500的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯及其混合物。

以下的酯也是合适的:二丙二醇二丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,甘油乙氧基化的三丙烯酸酯,甘油丙氧基化的三丙烯酸酯,三羧甲基丙烷乙氧基化的三丙烯酸酯,三羧甲基丙烷丙氧基化的三丙烯酸酯,季戊四醇乙氧基化的四丙烯酸酯,季戊四醇丙氧基化的三丙烯酸酯,季戊四醇丙氧基化的四丙烯酸酯,新戊基乙氧基化的二丙烯酸酯,新戊基二醇丙氧基化的二丙烯酸酯。

酰胺

作为组份(A)的合适的酰胺是相同或不同的不饱和羧酸和芳香族的,脂环族的或脂肪族的多胺的酰胺,优选有2-6,特别是2-4个氨基基团,这种多胺的实例是乙二胺,1,2-或1,3-丙二胺,1,2-,1,3-或1,4-丁二胺,1,5-戊二胺,1,6-己二胺,辛二胺,十二烷基二胺,1,4-二氨基环己烷,异佛尔酮二胺,苯二胺,双苯二胺,二-β-氨基乙基醚,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺和二(β-氨基乙氧基)-和二(p-氨基丙氧基)-乙烷,其它合适的聚酰胺是在侧链有其它氨基基团的聚合物和共聚物和有氨基端基基团的低聚酰胺。这种不饱和酰胺的实例是:亚甲基双丙烯酰胺,1,6-六亚甲基双丙烯酰胺,二亚乙基三胺,三甲基丙烯酰胺,双(甲基丙烯酰基

氨基丙氧基)乙烷, β -甲基丙烯酰基氨基乙基甲基丙烯酸酯和 N-[(β -羟乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

- 合适的饱和和聚酯和聚酰胺例如是从马来酸和二醇或二胺得到的, 马来酸可以部分地被其它二羧酸代替, 它们可以和烯键式不饱和共聚单体(例如苯乙烯)一起使用; 聚酯和聚酰胺也可以由二羧酸和烯键式不饱和二醇或二胺得到, 特别是由例如 6-20 个碳原子的较长链的二醇或二胺。聚尿烷的实例由饱和二异氰酸酯和不饱和二醇或不饱和二异氰酸酯和饱和二醇组成的聚尿烷。

作为特别合适的组分(A)的氨基丙烯酸酯

- 特别合适的组分(A)是通过与伯胺或仲胺反应改性的丙烯酸酯, 例如记载于 US3844916 (Gaske), EP 280222(Weiss et al.), US 5482649 (Meixner et al.), 或 US 4734002 (Reich et al.); 这种胺改性的丙烯酸酯也称为氨基丙烯酸酯。氨基丙烯酸酯例如以以下名称获得: EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 83, EBECRYL7100 (UCB Chemicals), Laromer PO83F, Laromer PO84F, Laromer PO 94F(BASF), PHOTOMER4775F, PHOTOMER4967F(Cognis) 或 CN501, CN503, CN550(Cray Valley)。

光聚合的化合物(A)能够单独或以任何需要的混合物形式使用。

组分(C)

- 组分(C)是例如通常为基于热塑性或热固化树脂的成膜黏合剂, 主要是热固化树脂, 其实例是醇酸树脂, 丙烯酸树脂, 聚酯, 苯酚树脂, 噻胺树脂, 环氧树脂和聚尿烷树脂及它们的混合物。其实例例如在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991 中记载。

- 组分(C)可以是冷或热固化黏合剂, 同时加入固化催化剂是有利的, 加速黏合剂充分固化的合适的催化剂例如记载于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, page 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991。

适合作为组分(C)的特定黏合剂实例是:

1. 基于冷或热可交联的醇酸树脂, 丙烯酸酯, 聚酯, 环氧或噻胺树脂或其混合物的表面涂料组合物, 优选加入固化催化剂;
2. 基于含羟基基团的丙烯酸酯, 聚酯或聚醚树脂, 脂肪族或芳香

- 族异氰酸酯或聚异氰酸酯的双组分聚尿烷表面涂料组合物；
3. 基于含巯基基团的 丙烯酸酯，聚酯或聚醚树脂，脂肪族或芳香族异氰酸酯或聚异氰酸酯的双组分聚尿烷表面涂料组合物；
- 5 4. 基于嵌段异氰酸酯，异氰酸酯或聚异氰酸酯(在烘干期间是未嵌段的)的单组分聚尿烷表面涂料组合物，同时加入噻胺树脂；
5. 基于脂肪族或芳香族尿烷或聚尿烷和含羟基的丙烯酸酯单组分聚尿烷表面涂料组合物；
6. 基于脂肪族或芳香族尿烷丙烯酸酯或在尿烷结构中有游离胺基的聚尿烷丙烯酸酯，和噻胺树脂或聚醚树脂的单组分聚尿烷
- 10 表面涂料组合物；任选加入固化催化剂；
7. 基于 (聚)酮亚胺和脂肪族或芳香族异氰酸酯，异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的双组分表面涂料组合物 ；
8. 基于 (聚)酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰基乙酸乙酯树脂或甲基丙烯酸氨基甘醇酸酯甲基酯的双组分表面涂料组
- 15 合物；
9. 基于含羧基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物的双组分表面涂料组合物 ；
10. 基于含酸酐基团的丙烯酸酯树脂和多羟基或多氨基组分的双组分表面涂料组合物；
- 20 11. 基于含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化物的双组分表面涂料组合物 ；
12. 基于含(聚)噁唑啉和酸酐基团的丙烯酸酯树脂，或不饱和丙烯酸酯树脂或脂肪族或芳香族异氰酸酯，异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的双组分表面涂料组合物；
- 25 13. 基于不饱和 (聚)丙烯酸酯和(聚)丙二酸酯的双组分表面涂料组合物；
14. 基于热塑性丙烯酸酯树脂或高交联的丙烯酸酯树脂的热塑性聚丙烯酸酯表面涂料组合物，同时结合醚化的噻胺树脂；
15. 基于丙二酸酯-嵌段的异氰酸酯和噻胺树脂 (例如六甲氧基甲基 G16 噻胺)作为交联剂 (酸-催化的)的表面涂料组合物体系，
- 30 特别是纯净的表面涂料组合物体系；
16. 基于齐聚尿烷丙烯酸酯和/或酰化丙烯酸酯的 UV-固化体系，

任选加入其它齐聚物或单体;

17. 首先热固化,然后 UV-固化的双固化体系,或者反过来构成的表面涂料组合物,含有能够通过 UV 光和光引发剂和/或通过电子束固化进行反应的双键。

5 其它添加剂 (D)

根据使用目的,除了光引发剂以外,光聚合混合物可以任意含有其它的常规添加剂(D)。

其实例是:抗氧化剂,荧光增白剂,填料,用于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;抗静电剂,润湿剂或流动促进剂和增黏剂;热干燥或固化催化剂,例如有机金属化合物,胺类和/或磷;UV 吸收剂和光稳定剂,例如包括 2-(2'-羟基-苯基)-苯并三唑,2-羟基二苯酮,未取代或取代的苯甲酸酯,丙烯酸酯,位阻胺,草酸二酰胺,2-(2-羟基-苯基)-1,3,5-三嗪,亚磷酸酯或亚膦酸酯。

15 抗氧化剂,光稳定剂,UV 吸收剂或荧光增白剂的实例是:^{RTM}IRGANOX 1035,1010, 1076, 1222,^{RTM}TINUVIN P, 234,320, 326,327, 328, 329,213, 292,144, 622LD (可以从 Ciba Specialty Chemicals 买到),^{RTM}ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80,^{RTM}SUMISORB TM-061 (可以从 Sumitomo Chemical Industries Co.买到),^{RTM}SEESORB 102,103, 501,202,712, 704 (可以从 Sypro Chemical Co., Ltd. 买到),^{RTM}SANOL LS770 (可以从 Sankyo Co. Ltd. 买到),^{RTM}UVITEX OB, 可以从 Ciba Specialty Chemicals.买到。

加入空间位阻哌啶衍生物 (HALS)和空间位阻酚的混合物,例如加入 IRGANOX 1035 和 TINUVIN 292,例如以比例 1:1 特别有利。

25 通过加入作为另外添加剂(D)的,改变或扩大光谱敏感性的光敏剂可以加速光聚合反应,它们包括芳香羰基化合物,例如二苯甲酮,噻吨酮,特别是异丙基噻吨酮,蒽醌和 3-乙酰基香豆素衍生物,三联苯,苯乙烯基酮和 3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉,樟脑酮和四溴荧光素,若丹明和四碘荧光素染料。

30 配方中也可以包括染料和/或白色或有色的颜料,根据所需使用目的可以使用有机或无机颜料。

上述添加剂 (D) 是本领域中常见的,并且以本领域中的常规数量

使用。

本发明使用的组合物中也可以加入溶剂或水,合适的溶剂是本领域公知的溶剂,特别是在涂料技术中经常使用的。辐射固化的含水预聚物分散液可以从市场上以各种形式买到,应该理解它们是水分散液,并且至少有一种预聚物分散在其中。

其它光引发剂(E)

当然也可以使用含有各种的光引发剂的混合物,例如含有以下化合物的混合物:樟脑酮,二苯酮,二苯酮衍生物(例如1-[4-(4-苯甲酰基-苯基磺酰基)-苯基]-2-甲基-2-(1-苯基-4-磺酰基)-丙-1-酮),苯乙酮,苯乙酮衍生物,例如 α -羟基环烷基苯基酮或二烷氧基苯乙酮, α -羟基-或 α -氨基-乙酰基苯乙酮,例如齐聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]-丙酮], 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮, 2-羟基-1-[4-(2-羟基-乙氧基)-苯基]-2-甲基-丙-1-酮, 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-丙-1-酮, 2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮, 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(3,4-二甲氧基苯基)-丁-1-酮, 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉-4-基苯基)-丁-1-酮, 2-甲基-1-(4-甲基磺酰基苯基)-2-吗啉-4-基-丙-1-酮, 4-芳酰基-1,3-二噁烷, 苯偶姻烷基醚, 和偶苯酰缩酮, 例如偶苯酰二甲基缩酮, 苯基乙二醛酯及其衍生物, 例如甲基苯甲酰基甲酸酯, 二聚的苯基乙二醛酯, 例如氧代-苯基-乙酸 2-[2-(2-氧代-2-苯基-乙酰氧基)-乙氧基]乙酯, 过酸酯, 例如二苯酮-四羧酸过酸酯, 如 EP 126 541 中所述; 单乙酰基膦氧化物, 例如 (2,4,6-三甲基苯甲酰基)-二苯基-膦氧化物或苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-膦酸乙酯, 双乙酰基膦氧化物例如双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基-戊-1-基)膦氧化物, 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-膦氧化物或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-(2,4-二戊氧基苯基)膦氧化物, 三酰基膦-氧化物, 卤代甲基三嗪例如 2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烯基]-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, 己酰基二咪唑/共引发剂体系, 例如邻-氯己基苯基-二咪唑和 2-巯基苯并噻唑, 铁铈齐化合物或二茂钛例如二环戊二烯基双(2,6-二氟-3-吡咯并苯基)钛, 硼酸酯光引发剂或 O-乙酰基肟, 例如 GB2339571 中所述。

也可以加入阳离子光引发剂例如苯甲酰基过氧化物(其它合适的过氧化物记载于 US4950581 第 19 栏 17-25 行)或芳香铈盐,磷铈盐,碘铈盐,例如 US4950581 第 18 栏 60 行-19 栏 10 行所述。

碘铈盐的实例是(4-异丁基苯基)-4-甲基苯基-碘铈六氟磷酸酯。

5 也可以使用马来酰亚胺衍生物如 US 6153662 或 US 6150431 所述 (First Chemicals),实例是 N-(2-三氟甲基苯基)马来酰亚胺和 N-(2-叔丁基苯基)马来酰亚胺。

光聚合组合物含有光引发剂的数量为组合物的 0.05 - 15 重量%是有利的,优选 0.1 - 8 重量%,上述的光引发剂的数量是当使用其混合物时的所有加入的光引发剂的总合,即光引发剂(B)和光引发剂(E)两者的总合(B) + (E)。

用途

本发明的光固化的组合物可以用于各种目的,例如罩光涂料,印刷油墨,特别是苯胺印刷油墨,清漆涂料,如用于木材或金属的白色涂料
15 或有色颜料涂料;涂覆各种物质的粉末涂料如木材,纺织品,纸张,陶瓷,玻璃,玻璃纤维,塑料如聚酯,聚亚乙基对苯二甲酸酯,聚烯烃或乙酸纤维素酯,特别是以膜的形式涂覆,以及用于金属如 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 或 Co 和 GaAs, Si 或 SiO₂ 的涂料,也用于它们的保护层或通过影像方式曝光用于影像。

20 金属涂料的实例是用于涂覆金属板或金属管材,罐头或瓶塞,以及用于汽车工业的挥发性面漆。

纸张涂料的光固化实例是标签或书籍封面的无色涂料。

本发明化合物也能够以水分散液的形式使用,例如 0.5 - 5 %,优选 0.5 - 2 %,在聚合物分散液中例如含水的聚尿烷分散液,称为 PUD
25 中。

光聚合组合物可以作为日光固化漆用于标识建筑物或道路,照像复制过程,全息记录材料,影像记录过程或生产能够用有机溶剂或碱性水介质显影的印刷板,生产网版印刷遮蔽涂层,作为补牙填充化合物,黏合剂,压敏黏合剂,层压树脂,蚀刻阻滞剂或永久阻滞剂,液体膜或干膜,
30 作为光电介质,电子电路的焊剂遮蔽涂层,生产滤色片的阻滞剂,用于任何类型的显示屏或在制造等离子体显示器和场致发光显示器中制作构件,用于生产光电闸,光栅(干扰光栅),通过整体固化(在透明模具中用 UV

固化)或按照立体石印方法(例如 US 4575330 中所述)制作三维制品,制作凝胶涂层和厚层组合的复合材料(例如包括玻璃纤维和/或其它纤维及助剂)的苯乙烯聚酯,涂覆或密封电子部件或作为光纤的涂料,该组合物还适合生产光学镜片如接触镜片或 Fresnel 镜片,也用于制作医疗仪器,辅助物或移植物,还用于制作热致变性的凝胶,这种凝胶记载于例如 DE19700064 和 EP678534 中。

优选的应用领域是罩光涂料,一般由烯键式不饱和化合物如齐聚的和/或单体的丙烯酸酯和氨基丙烯酸酯组成,合适的化合物列于"化合物(A)"名下的。本发明的化合物和混合物在小的层厚度(5-10 μ m)的罩光涂料中特别有效。

其它优选的应用领域是 UV-固化苯胺印刷油墨,其同样由烯键式不饱和化合物(A)组成,并且包括 UV 胶印树脂黏合剂和其它添加剂,例如流动改进剂和有色颜料。

其它优选的应用领域是粉末涂料,粉末涂料可基于固体树脂和含有活性双键的单体(化合物(A)),例如马来酸酯,乙烯基醚,丙烯酸酯,丙烯酸酰胺及其混合物,粉末涂料也可以含有黏合剂,例如 DE 4228 514 和 EP 636 669 中所述,UV-固化的粉末涂料还可以含有白色或有色颜料。

其它优选的应用领域是粉末涂料组合物,用于非热敏的底材,例如用于金属(汽车涂层),在所述的应用领域可以提供使用本发明的光引发剂的"双重固化"粉末涂料配方,该配方是本领域公知的,是热固化及 UV-固化的,该配方例如记载于 US 5 922 473 中。

另一优选的应用领域是分散液。

合适的分散剂是所有表面活性化合物,优选阴离子或非离子表面活性剂以及聚合的分散剂,按照本发明,可应用的分散剂的实例包括以下类型的化合物:

1. 阴离子表面活性剂

1.1 木素磺酸盐,

1.2 二烷基磺基琥珀酸盐,

1.3 硫酸酯或磺酸酯化脂肪酸或脂肪酸的酯,

1.4 环氧乙烷和/或环氧丙烷和饱和或不饱和脂肪酸,脂肪醇,脂肪胺,脂环醇或脂肪-芳香烃(它们在端基位置通过无机含氧酸或多元羧酸酯化)反应的产品。

阴离子分散剂通常是其碱金属盐的形式,它们的铵盐或水溶性铵盐,使用低电解质的分散剂是有利的。

2. 非离子表面活性剂

5 环氧乙烷加合物,来自环氧乙烷和高级脂肪酸,饱和或不饱和脂肪醇,脂肪胺,硫醇,脂肪酸酰胺,脂肪酸烷基醇酰胺或脂肪胺的加成产品,或者来自和烷基酚或烷基硫酚加成的产品,其中每摩尔上述化合物使用 5-100 摩尔的环氧乙烷,以及环氧乙烷-环氧丙烷的嵌段聚合物及亚乙二胺-环氧乙烷-环氧丙烷的加合物。它们包括:

10 2.1 8-20 碳原子的饱和和/或不饱和脂肪醇和 20-100 摩尔环氧乙烷/每摩尔醇的反应产物,优选饱和直链 $C_{16}-C_{18}$ 醇和 25 至 80 摩尔,特别是 25 摩尔环氧乙烷/摩尔醇;

2.2 8-20 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪酸和 5-20 摩尔环氧乙烷/每摩尔酸的反应产物;

15 2.3 7-12 个碳原子的烷基酚和 5-25 摩尔环氧乙烷/摩尔酚羟基反应的产物,优选单-或二-烷基酚和 10-20 摩尔环氧乙烷/摩尔酚羟基;

2.4 直到 20 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪酸酰胺和 5-20 摩尔环氧乙烷/摩尔酰胺的反应产物,优选油酸酰胺和 8-15 摩尔环氧乙烷/摩尔酰胺;

20 2.5 8-20 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪胺和 5-20 摩尔环氧乙烷/摩尔胺,优选油酰胺和 8-15 摩尔环氧乙烷/摩尔胺;

2.6 含有 10-80 % 环氧乙烷和分子量 1000-80 000 的环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物;

2.7 环氧乙烷-环氧丙烷和乙二胺的加合物。

3. 聚合物分散剂和保护胶体

25 合适的聚合物分散剂例如是无定型共聚物,嵌段共聚物或接枝或蜂巢状聚合物,特别是那些基于丙烯酸,甲基丙烯酸或其盐,羟烷基(甲基)丙烯酸,氨基烷基(甲基)丙烯酸或其盐,2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS) 或其盐,马来酸酐或其盐,(甲基)丙烯酰胺或取代的(甲基)丙烯酰胺,乙烯基杂环例如乙烯基吡咯烷酮,乙烯基咪唑,及
30 含有 PEO 或 EO/PO 共聚物的片段的两亲型聚合物。

合适的保护胶体的实例是聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮或其共聚物。

合成单体,特别是有羧基基团的单体的共聚物也是合适的,例如 2-乙烯基吡咯烷酮和 3-乙烯基丙酸的共聚物或马来酸共聚物或其盐也是合适的。

5 优选的分散剂是基于马来酸酐,聚乙烯醇或改性聚丙烯酸酯的聚合物,例如羧酸共聚物或聚乙烯醇的碱金属盐,特别是钠盐。

使用液体组合物,溶液或悬浮液可以在底物上涂覆。溶剂及其浓度的选择主要根据组合物的性质和涂覆方法。溶剂应是惰性的,即不和组分进行任何化学反应,并且在涂覆以后干燥时能够除去。合适的溶剂例如是酮类,醚类和酯类,例如甲基乙基酮,异丁基甲基酮,环戊酮,10 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,乙酸正丁基酯和 3-乙氧基丙酸乙酯。

通过公知的涂覆方法将配方均匀地涂覆到底物上,例如旋转涂覆,浸涂,刮刀式涂覆,幕涂倾注,使用刷子或喷涂,特别是静电喷涂和反辊涂覆,以及通过电泳涂覆的方法。也可以使用光敏层涂覆到临时的柔软载体上,然后通过层压把该层转移涂覆到最终的底物上,采用该方法的实例记载于例如 Ullmann's 的 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol.A18, pp. 491-500.

20 施用的数量(层的厚度)和底物的性质(层载体)取决于所需的使用领域,干燥的层厚度一般为约 $0.1\ \mu\text{m}$ 到 $100\ \mu\text{m}$ 以上。

本发明组合物的光敏性约从 200 nm 到 IR 范围,合适的辐照例如是太阳光或人造光源的光,因此可以使用大量各种类型的光源。点光源和平铺的辐射器(灯光地毯)是合适的。其实例是:碳弧灯,氙弧灯,中压,高压或低压灯,汞灯,需要的话掺杂金属卤化物(金属卤化物灯),25 微波激发金属蒸汽灯,激基缔合物灯,超光化性荧光灯,荧光灯,氪白炽灯,闪光灯例如高能闪光灯,摄像泛光灯,发光二极管(LED),电子束和 X 射线。灯和被暴露的底物之间的距离依赖于用途和灯的类型及强度,例如可以是 2 cm - 150 cm,激光光源特别合适,例如激基缔合物激光,如 Krypton-F 激光暴露在 248 nm,也可以使用可见光范围内的激光。30 光。

如上所述本发明的固化方法能够简单地通过使用电磁辐射辐照完成,但是根据待固化配方的组合物,在辐射前,期间或之后进行热固

化是有利的。

热固化通过本领域技术人员公知的方法进行,通常固化在烘箱中进行,例如循环空气烘箱,或在加热板上通过 IR 灯照射进行,也可以在室温下固化,依赖于使用的黏合剂体系。固化温度通常为室温和 150 °C 之间,例如 25 - 150 °C 或 50 - 150 °C,在粉末涂料或卷材涂料的情况下,固化温度甚至可以例如达到 350 °C。

本发明还涉及生产无刻痕坚固表面的方法,其中将包括至少一种氨基丙烯酸酯和一种式 I, II 或 IIa 的光引发剂或者式 Ia 和 IIa 或 I 和 II 的化合物的异构体混合物的组合物施用于载体;并且仅通过使用电磁辐射的照射方法固化所述的配方,照射波长为 200 nm 至 IR 范围内,或者在加热前,加热同时或加热后通过电磁辐射照射进行。

本发明还涉及上述组合物的用途和生产着色或非着色表面涂料,罩光涂料,印刷油墨配方,粉末涂料,分散液,凝胶涂料,复合材料或玻璃纤维电缆涂料的方法。

本发明还涉及使用上述组合物涂覆在至少一个表面上的涂覆底物。

以下实施例进一步说明本发明。

实施例 1:

制备含有结晶水的结晶异构体混合物 (式 Ia 和 IIa)

1.1) 付瑞得 - 克莱福特反应

109.4 g (0.65 摩尔)二苯基甲烷, 159.3 g (1.495 摩尔)异丁酰氯和 150 ml 1, 2-二氯苯混合, 并且冷却到 5-0 °C,在大约 4 小时的过程中于内温 5-0 °C 分小份加入 208.0 g (1.56 摩尔)氯化铝。放出 HCl 气,然后于内温 0-5 °C 搅拌约 16 小时。在该时间终了时所有的氯化铝均溶解,将暗红色的反应混合物倒入冰水中,搅拌完成反应。在分液漏斗中分离两相,有机相用水洗涤,于约 60 °C 和约 25 毫巴在真空旋转蒸发器内短时间浓缩,得到 403.1 g 的黄色液体,以双[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物产物不用进一步提纯用于下一步反应。除了溶剂 1, 2-二氯苯以外,GC 和 ¹H-NMR 光谱分析发现得到 87.3 % p, p-异构体, 11.4 % m, p-异构体, 0.66 % m, m-异构体和 0.60 % p-单化合物。

1.2) 烯醇的氯化

来自付瑞得-克莱福特反应的双[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和[3-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的异构体混合物溶液 403.1 g (0.65 摩尔)通过油浴被加热到 55-60 °C, 于 55-60 °C 搅拌下用玻璃料引入 92.2 g (1.30 摩尔) 氯气, 开始时快, 仅结尾时慢慢加入, 放出 HCl 气。加入时间约 6 小时, 得到 441.5 g 淡黄色液体, 以双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物产物不用进一步提纯用于下一步反应。除了溶剂 1,2-二氯苯以外, ¹H-NMR 谱分析发现得到约 87 % p, p-异构体和约 12 % m, p-异构体。

1.3) 水解

10 方法 1.3a

快速结晶处理水解产物

将浓缩到 30% 的 208.0 g (1.56 摩尔) NaOH 和 208 ml 去离子水和 205.7 g 甲醇混合, 于 50 °C 及搅拌下用约 1 小时滴加来自氯化反应的双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和[3-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的异构体混合物于 1, 2-二氯苯中的 441.5 g (0.65 摩尔) 的溶液, 再用 102.8 g 甲醇稀释, 内温慢慢升到 55-60 °C, 于 55-60 °C 将该碱性混合物 (约 pH 12) 搅拌约 3-4 小时, 使用 GC 样品和 ¹H-NMR 样品测定转化率, 将该混合物冷却到 45 °C, 使用约 63.5 g 16 % 盐酸滴加将 pH 调整到约 2-3, 乳液的颜色从深黄色变为黄色, 将该混合物搅拌约 30 分钟。水解完成以后反应用少量氢氧化钠溶液中和反应混合物, 于约 50 °C 在分液漏斗中进行两相分离。将 200 ml 水加入到有机相中, 再搅拌和分离, 有机相是以双[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物溶液, ¹H-NMR 谱分析发现得到约 88 % p, p 异构体和约 11 % m, p-异构体。温热的有机相用溶剂(400 ml 甲苯)稀释, 加入少量水 (约 23 g 水, 约最终产品量的 10 %), 于 40-35 °C 使用含水结晶接种该溶液, 结晶以后冷却。过滤浓的悬浮液用甲苯和己烷洗涤, 以取代 1, 2-二氯苯。真空干燥结晶到恒重。得到 177.7 g 含有结晶水的白色结晶, 相当于全部三步反应理论产量的 76.3 % (358.44)。异构体混合物结晶于 68-70 °C 熔化并且含有 5.02 重量 % 的水, 该结晶显示其 X-射线粉末光谱在 2-θ 角的特征谱线是 6.69 ; 9.67 ; 13.95 ; 15.11 ; 16.35 ; 17.57 ; 19.43 ; 21.39 ; 22.17 ; 23.35 ; 25.93 ; 27.11 ; 27.79 ; 28.73 ; 34.83 ; 41.15. (图 1)。

元素分析: (358.44) :

	% C		% H
计算值	70.37	计算值	7.31
测定值	70.35	测定值	7.37

方法 1.3b

缓慢结晶处理水解产品

- 5 实施例 1.2 得到的异构体混合物和 1.3a 方法同样进行水解。约 88 % p, p-异构体 (双[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷)和约 11 % m, p-异构体在 GC 和 ^1H -NMR 光谱中被发现,分离有机相和水相以后,温热的有机相 (约 55 °C), 用 250 ml 甲苯稀释,加入约 30g 水。溶液于 36 °C 自动开始结晶,温度升高到约 42 °C, 浓的悬浮液用 75 ml 甲苯
- 10 稀释, 搅拌 1 小时, 不用冷却, 放置过夜, 第二天早晨使用冰水浴冷却到 5 °C, 过滤冷却的浓悬浮液, 并且用 75 ml 甲苯和 140g 己烷混合物洗涤, 以便取代 1, 2-二氯苯, 称重潮湿的过滤产物, 得到 204.5g 潮湿的白色结晶, 将其分为相等的两部分。立即干燥一部分结晶产品, 另一部分结晶进行后处理。
- 15 将母液和用于洗涤的溶剂一起真空浓缩, 得到 45.5g 褐色液体残留物。在 ^1H -NMR 谱中通过评估芳香质子积分发现得到约 42 % p, p-异构体和约 58 % m, p-异构体。

- 20 102.3g 该白色结晶于真空干燥到恒重, 得到 88.1 g 白色絮凝蓬松的含有结晶水的结晶, 相当于全部三步反应理论产率的 75.6 % (358.44), 异构体混合物结晶于 71 - 74 °C 熔化, 并且含有 5.12 重量% 的水 (根据 Karl Fischer 水分测定法)。图 2 显示其 X-射线粉末光谱在 2 - θ 角的特征谱线 6.69 ; 9.69 ; 14.03 ; 15.15 ; 16.41 ; 17.57 ; 19.47 ; 19.75 ; 21.39 ; 22.19 ; 23.33 ; 25.91 ; 27.05 ; 27.79 ; 28.67 ; 41.05。

元素分析: (358.44)

	% C		% H
计算值	70.37	计算值	7.31
测定值	70.24	测定值	7.39

25

方法 1.3c

后处理

另一半 102.2g 潮湿的白色结晶溶解在 150g 甲苯中并且加热蒸馏，蒸馏出 68g 甲苯和 15 g 水，溶液的最终温度约 110 °C，慢慢冷却溶液，放置过夜，第二天早晨全部物质仍是溶解的，搅拌下无晶体
5 接种溶液，结晶慢慢出现。悬浮液用 60 g 甲苯稀释，然后冷却到 5 °C，
过滤，用 90 g 甲苯洗涤，真空干燥白色结晶到恒重，得到 71.7 g 白色
坚硬压致密的结晶，相当于全部三步反应理论产率的 64.8 %
(340.42)，异构体混合物的结晶于 87-90 °C 熔化，含有 2.02 重量% 水
(按照 Karl Fischer 水分测定法)，将母液和用于洗涤的溶剂一起真空浓
10 缩，得到 12.3 g 淡黄色油状物。

方法 1 d

水解前改变溶剂

1 d. 2) 烯醇氯化

类似实施例 1，付瑞得-克莱福特反应和烯醇氯化使用 1,2-二氯苯
15 作为溶剂进行，得到 460.6 g 淡黄色液体。通过水蒸气蒸馏，双 [4- (2-
氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物从溶剂 1，
2-二氯苯中游离出来，然后进行下一步反应。蒸馏时的头温度约 95
°C，蒸馏进行约 4 小时，约 145 ml 1, 2-二氯苯被回收。残留物浅黄
色的乳液用 195 g 甲苯稀释，从水中分离并继续温热，得到 462.7 g 有
20 机相，不用进一步提纯用于下一步反应，除了新溶剂甲苯以外，GC 和
¹H-NMR 谱分析发现得到约 87 % p, p-异构体和 约 12% m, p-异构
体。

1 d. 3) 水解

浓缩到 30 % 的 208.0 g (1.56 摩尔) NaOH 和 208 ml 去离子水和
25 205.7 g 甲醇混合，温度上升到约 38 °C，混合物然后用油浴加热到 50
°C。约 1 小时内搅拌下滴加从氯化反应得到的双 [4- (2-氯-2-甲基-丙酰
基)-苯基]-甲烷和 [3- (2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]- [4- (2-氯-2-甲基-丙酰
基)-苯基]-甲烷的异构体混合物于甲苯中的 462.7 g (0.65 摩尔) 溶液，同
时用 103 g 甲醇稀释，内温慢慢升到 55-60 °C，于 55-60 °C 将该碱性混
30 合物 (约 pH 11) 搅拌约 3-4 小时，使用 ¹H-NMR 样品核对转化率。
将混合物冷却到 27 °C，使用约 73.4 g 16 % 盐酸逐滴调整 pH 到约
1-2，乳液颜色从红色变为淡红色，于 55-60 °C 将混合物搅拌约 100 分

钟, 当水解完成后, 反应混合物用 约 9.4 g 稀氢氧化钠溶液 (15 %) 中和。于约 50℃在分液漏斗中进行两相分离, 200ml 甲苯和 200ml 水加入到 有机相中, 搅拌和再分离。有机相是双[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物, GC 和 ^1H -NMR 谱分析发现得到约 88 % p, p-异构体和约 11 % m, p- 异构体。温热的有机相再用 300 ml 甲苯稀释, 加入约 30 g 水, 于 40-35 °C 用含水结晶作为晶体接种溶液, 结晶以后加热到约 50 °C。将浓的悬浮液慢慢冷却, 然后用冰水浴进一步冷却, 过滤, 用 200 ml 甲苯洗涤, 真空干燥白色结晶达到恒重, 得到 173.1 g 白色蓬松的含有结晶水的结晶。相当于全部三步反应理论产率的 74.3 % (358.44)。异构体混合物的结晶于 70.6-71.7 °C 熔化, 含有 4.8%重量的水(按照 Karl Fischer 水分测定方法)。

将母液和用作洗涤的溶剂一起真空浓缩, 得到 47.7 g 残留物, 是淡红色黏稠液体。

1 d. 4) 烯醇氯化

类似于实施例 1.1 和 1.2, 使用 1, 2-二氯苯作为溶剂进行付瑞得-克萊福特反应和烯醇氯化, 得到 457.2 g 淡黄色液体。双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物产品从溶剂 1, 2-二氯苯中分离, 然后通过水蒸气蒸馏进行下一步反应。蒸馏的头温度约 95 °C, 蒸馏进行约 4 小时, 回收约 150 ml 1, 2-二氯苯, 残留物淡黄色乳液用 195 g 甲苯稀释, 从水中分离, 同时温热, 得到 459.7 g 有机相, 不用进一步提纯用于反应, 除了新的溶剂甲苯以外, GC 和 ^1H -NMR 分析发现得到约 87 % p, p-异构体和约 12 % m, p-异构体。

1 d. 5) 水解

将来自氯化反应的双 [4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和 [3-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷异构体混合物的 459.7 g (0.65 摩尔) 甲苯溶液加入到反应烧瓶中, 用 308.5 g 甲醇稀释, 然后将混合物用油浴加热到 50 °C。于约 1 小时滴加 208.0 g (1.56 摩尔) 浓缩到 30 % 的 NaOH 并且搅拌, 内温慢慢升到 55-60 °C, 于 55-60 °C 将该碱性混合物 (约 pH 11) 搅拌约 3 小时, 使用 ^1H -NMR 样品核对转化率, 将混合物冷却到约 40 °C, 用约 58.2 g 16 % 盐酸滴加调整 pH 到 1-2, 乳液颜色从红色变为淡红色, 然后于 55-60 °C 搅拌混合物约 2 小时, 水解完成后将反应混合物用约 4.3 g 稀氢氧化

钠溶液(15 %)中和。于约 50 °C 在分液漏斗中进行两相分离, 将 200 ml 甲苯和 200 ml 水加入到有机相中, 搅拌和再分离, ¹H-NMR 谱分析发现得到约 88 % p, p-异构体和约 11 % m, p-异构体。温热的有机相再用 300 ml 甲苯稀释, 然后加入约 30 g 水, 溶液于 38 °C 开始结晶, 结晶后再加热到约 50 °C。慢慢冷却悬浮液, 然后使用冰水浴进一步冷却, 过滤和用 200 ml 甲苯洗涤, 真空中干燥白色结晶达到恒重, 得到 180.5 g 含有结晶水的白色结晶。相当于全部三步反应理论产率 t. q. 77.5 % (358.44)。异构体混合物的结晶于 72.1-74.7 °C 熔化, 含有 4.7 重量 % 的水(根据 Karl Fischer 水份测定法), 结晶中间位-对位化合物的含量在实施例 1 e 终结时间接测定。

1 d. 5a)母液的提纯

将母液和用于洗涤的溶剂一起真空浓缩, 得到 40.0 g 淡红色黏稠油状物。使用硅胶 60 (0.040-0.063 mm) (Merck) 闪蒸色谱法提纯该油状物。使用乙酸乙酯: 己烷 1: 2 的混合物作为洗脱剂, 28.5g 淡黄色油状物作为主要馏分分离出来, 它是薄层色谱图中的纯产品, ¹H-NMR 谱中通过评估芳香质子积分测定发现得到约 36 % p, p-异构体和约 64 % m, p-异构体。

方法 1 e

结晶以后测定异构体的分配

类似于实施例 1, 二苯基甲烷在 1,2-二氯苯中用异丁酰氯酰化, 二酮混合物不通过中间提纯被氯化, 最终使用氢氧化钠溶液水解, 加入甲醇。异构体在对位-对位化合物和间位-对位化合物之间的分配, 约 12 % 间位-对位化合物在三步反应中被保留, 这是因为直到结晶没有产品被分离。分离水相以后, 类似于实施例 1.3b 加入甲苯和水, 于约 30 °C 从溶液中结晶出来, 再加热到约 50 °C, 直到几乎所有的物质被溶解, 搅拌悬浮液同时冷却。第二天早晨用冰水浴将混合物冷却到 5 °C, 5 小时以后过滤。结晶用甲苯和己烷混合物洗涤, 以便取代 1, 2-二氯苯。于约 30 °C 真空干燥 173.2 g 白色结晶达到恒重, 得到 148.4 g 细颗粒白色的含有结晶水的结晶, 相当于全部三步反应(0.5265 摩尔)理论产率 (358.44) 的 78.6 %, 异构体混合物的结晶于 71-73 °C 熔化, 含有 4.6 重量 % 水(根据 Karl Fischer 水分测定法), 几周以后熔点范围稳定在 76.0-77.5 °C。

母液 528 g 是淡黄色溶液,在真空旋转蒸发器中浓缩,然后用水蒸气蒸馏除去溶剂 1,2-二氯苯,蒸馏中的头温度约 95 °C,蒸馏进行约 1 小时,从水中分离出油状物,于约 60 °C 和高度真空下 (0.5 毫巴)除去溶剂,得到 36.7g 浓的褐色油状物。浓缩母液的 ¹H-NMR 谱中通过评估芳香质子积分测定发现得到约 42 % p, p-异构体和约 58 % m,p-异构体。

在 ¹H-NMR 谱中结晶仅仅含有少量的 m, p-异构体。间位 - 对位化合物在结晶中的比例长时间不能确定,这是因为次要产物和微量 1, 2-二氯苯共振,它们出现在 ¹H-NMR 谱中相同的位置上。没有用先前的蒸气蒸馏除去 1, 2-二氯苯,¹H-NMR 谱中间位 - 对位异构体的积分是不可见的。

为了更好地测定和监测结晶体中异构体在对位 - 对位化合物和间位 - 对位化合物之间的分配,将较大的样品自甲苯和水中重结晶:

将来自实施例 1e 的结晶产物样品 120.0g 溶于 180g 甲苯(于 55 °C),加入 20g 水。然后使该溶液缓慢冷却,同时搅拌。它在约 49 °C 结晶,升温至约 56 °C。搅拌下过液,不用冷却,以完成反应,然后冷却至约 5 °C,2 小时后,经吸滤器过滤。用 30g 冷甲苯洗涤过渡产物并在干燥橱中在室温和 40 °C 之间真空干燥。得到 118.3g 坚硬白色晶体,其在 74-79 °C 熔化。将含甲苯母液(约 195g)浓缩和干燥。余下 1.7g 浅黄色油状物,在 ¹H-NMR 谱(300 MHz)中其显示约 60%的间位-对位化合物。这相应于 1.0g 的间位-对位化合物,它相当于结晶中含有约 0.85 % 的间位 - 对位化合物。从甲苯和水得到的 100g 样品的重结晶得到含有甲苯的滤液,浓缩以后得到 4.6g 无色油状物,¹H-NMR 光谱表明有约 2.0 % 间位 - 对位化合物,相当于 0.1g 间位 - 对位化合物,并且相当于结晶中含有约 0.10 % 间位 - 对位化合物。两者约 0.85 % 的含量和约 0.10 % 加在一起,在测试的结晶中间位 - 对位化合物的总含量约 0.9 % - 约 1.0 %,上述估计足够准确。

在类似的方法中,实施例 1 d.5 的 120.0g 结晶产品于 62 °C 溶解在 180 g 甲苯中,加入 23g 水,将溶液冷却,以同一的方法结晶,搅拌悬浮液过夜完成反应,于室温过滤,结晶用 90g 甲苯洗涤,于室温和 40 °C 之间在干燥器中蒸馏干燥,得到 114.1g 坚硬的白色结晶,于 70-76 °C 熔化,将含有甲苯的母液浓缩和干燥,得到 5.1 g 淡黄色油状物,¹H-NMR 光谱 (300

MHz)表明有约 36 %的间位-对位化合物,相当于 1.84 g 间位-对位化合物,并且相当于含有约 1.5 %间位-对位化合物,是从使用的结晶中提取的,测试结晶中的间位-对位化合物总含量约 1.5 % - 约 1.7 %,通过¹H-NMR 光谱 (300 MHz)的芳香质子积分直接估计的间位-对位化合物总含量由于如此的少量不再是可靠的。

方法 1 f

水解以后改变溶剂和调节结晶中的异构体比例

类似于实施例 1, 二苯基甲烷用异丁酰氯在 1,2-二氯苯中酰化, 二酮化合物不通过中间提纯被氯化, 使用氢氧化钠溶液水解, 同时加入甲醇。反应混合物中的对位-对位化合物和间位-对位化合物之间的异构体分配是在全部三步反应中维持有约 12 %间位-对位化合物, 这是因为直到结晶没有产品被分离出来, 分离水相以后, 有机相于约 95-100 °C 进行水蒸气蒸馏(不同于实施例 1), 除去 1,2-二氯苯, 约 154g 1,2-二氯苯被回收, 得到黏稠的黄色油状物, 它在水中于 60 °C 以下结晶, 该油状物使用大量的水可以结晶, 不用另外的溶剂。慢慢冷却得到潮湿的淡黄色内孢囊, 过滤和于约 35-40 °C 真空干燥, 结晶的¹H-NMR 谱表明异构体中的对位-对位化合物和间位-对位化合物之间的分配和油状物样品的¹H-NMR 光谱相同, 即含有约 88 % 对位-对位异构体和约 12 %间位-对位异构体, 不再含有任何 1,2-二氯苯干扰¹H-NMR 谱的测定。淡黄色的粗产品在 TLC 测定中也很纯, 得到 222.9 g 淡黄色的颗粒, 它于 63-72 °C 熔化, 相当于从开始投量 0.65 mol (实施例 1f) 计算的三步反应的产率 95.7 %。

粗产品通过加入不同量的少量甲苯控制从水中结晶, 可以得到有选择组成的异构体产品, 因此间位-对位化合物部分能够用于不同量的少量甲苯过滤出来。根据甲苯滤液及其¹H-NMR 谱测定异构体组成, 以及根据结晶的数量及其¹H-NMR 谱测定异构体组成, 可以更精确地计算和确定结晶中的异构体组成。

60g 淡黄色粗产品样品被加热和熔在 90g 水中, 于约 80 °C 加入 90g 甲苯, 混合物被慢慢冷却和结晶, 过滤悬浮液, 用水洗涤, 真空干燥结晶得到 50g 淡黄色结晶, 它于 67-72 °C 熔化, 通过¹H-NMR 谱, 测定来自浓滤液的油状物, 7.0g 淡黄色油状物表明含有约 75 %间位-对位化合物和约 25 % 对位-对位化合物。 根据计算损失了 50 g 结晶, 最后

测定出结晶中有约 3.9 %间位 - 对位化合物,通过结晶的¹H-NMR 谱测定该结果被确认,即含有约 4 %间位 - 对位化合物 (实施例 1fa)。,,

- 将另外的 60 g 淡黄色粗产品样品加热和熔在 50 g 水中,于 约 80 °C加入 40 g 甲苯,混合物被慢慢冷却和结晶,过滤悬浮液用水洗涤,
- 5 真空干燥结晶得到 54 g 淡黄色结晶,它于 66-72 °C熔化,通过¹H-NMR 光谱测定来自滤液的油状物,4.7 g 淡黄色油状物表明含有 约 75 %间位 - 对位化合物和约 25 % 对位 - 对位化合物。根据计算损失了 54 g 结晶,最后测定出结晶中有约 6.8 %间位 - 对位化合物,通过结晶的¹H-NMR 谱测定该结果被确认,即含有约 7%间位 - 对位化合物 (实
- 10 施例 1fb)。

实施例 2:

从相应的含水异构体混合物制备无水结晶异构体混合物

- 来自实施例 1. 3a 使用的的结晶原料于 68-70 °C熔化,含有 5.02 重量 %的水,结晶表明 X-射线粉末光谱在 2-θ 的特征谱线是 6.69; 9.67 ;
- 15 13.95 ; 15.11 ; 16.35 ; 17.57 ; 19.43 ; 21.39 ; 22.17 ; 23.35 ; 25.93 ; 27.11 ; 27.79 ; 28.73 ; 34.83 ; 41.15. (图 1)。

- 来自实施例 1.3a 的 30 g 异构体混合物在 170 g 甲苯中被加热到 70 °C,以便溶解产品,于 65 °C所有物质均溶解,用分液漏斗中分离不出几滴水,加入 10 g 无水氯化钙到甲苯溶液中,于 65 °C搅拌 1 小时,过
- 20 滤,在真空旋转蒸发器中浓缩甲苯溶液和在高真空下干燥,得到 25.2 g 淡黄色油状物,24 小时以后开始慢慢结晶,异构体混合物的结晶于 89.2-91.2 °C熔化,根据 Karl Fischer 水分测定法含有 0.09 重量 %的水。图 3 表明 X-射线粉末光谱在 2-θ 的特征谱线是 10.71 ; 11.19 ; 16.43 ; 17.25 ; 17.87 ; 21.53 ; 22.59 ; 25.99 ; 28.75。

- 25 最终样品的元素分析: (340.42)

	% C		% H
计算值	74.09	计算值	7.11
测定值	73.65	测定值	7.04

实施例 3:

制备化合物式 IIa 或 II, 双 [4-(2-羟基-2-甲基-丙酰)-苯基]-甲烷

3.1) 付瑞得 - 克莱福特反应和分离

将 168.2 g (1.0 摩尔)二苯基甲烷, 245.1 g (2.3 摩尔)异丁酰氯和 150

ml 1, 2-二氯苯混合,使用冰浴冷却到 5-0 °C。类似于实施例 1 进行酰化反应, 处理以后有机相用水洗涤和在真空旋转蒸发器中于约 60 °C 和约 25 毫巴浓缩, 有机相在高真空下完全被浓缩, 得到 395.8 g 黄色液体, 含有一些溶剂 1, 2-二氯苯。这相当于理论的粗产率的 128 %, 产品是双[4- (2-甲基-丙酰)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物, 除了溶剂 1, 2-二氯苯以外, ¹H-NMR 谱测定含有 86.7 % p, p-异构体, 11.1 % m, p-异构体, 0.7 % m, m-异构体和 1.5% p-单化合物。将产品溶解在 100 ml 己烷中并且在冰箱中结晶出来, 过滤出结晶, 使用冷却的己烷洗涤和真空干燥, 得到 169 g 白色结晶, 再将其溶解在 70 ml 温热的己烷中, 产品再次结晶和过滤, 洗涤和干燥, 得到 160 g 白色结晶, 它于 42-44 °C 熔化, GC 和 ¹H-NMR 光谱测定发现有 97.3 % 对位-对位异构体和 2.7 % 间位-对位异构体。

留出约 350g 滤液并按照实施例 4.1 单独加工。

元素分析: (308.42)

	% C		% H
计算值	81.78	计算值	7.84
测定值	81.84	测定值	7.98

15

3.2) p, p-二酮, 双[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的烯醇氯化

来自付瑞得-克莱福特反应的 60.0 g (0.1945 摩尔)重结晶的双[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和 2.7 % [3- (2-甲基-丙酰)-苯基]-[4- (2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷溶解于 150 ml 氯苯中,使用油浴加热到 55-60 °C, 氯化按照实施例 1.2 完成,得到 73.8 g 淡黄色液体, 它开始结晶,产品从 75 g 己烷和然后从 65 g 甲醇中重结晶,过滤和干燥,得到 30.6 g 白色结晶, 于 70.4-73.1 °C 熔化, ¹H-NMR 谱测定发现含有 99 % p, p-异构体和约 1 % m, p-异构体。

20

元素分析: (377.31)

	% C		% H		% Cl
计算值	66.85	计算值	5.88	计算值	18.79
测定值	66.94	测定值	6.02	测定值	19.20

25

3.3a) p, p-二氯化合物, 双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的水解

- 来自氯化反应的 25.0 g (0.066 摩尔)双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷溶解于 30 g 甲苯 和 10 g 甲醇中,水解类似于实施例 1 的方法 1.3a,分离有机相以后,温热的有机相 (约 50 °C) 使用溶剂(30 ml 甲苯)稀释,加入约 3 g 水,于 约 30 °C 溶液自发结晶,类似实施例 1 的方法
- 5 1.3b 处理以后,得到 19.2 g 白色颗粒状含有结晶水的结晶,相当于理论产率(358.44)的 80.8%, ¹H-NMR 谱测定发现含有双 [4- (2-羟基 - 2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷 > 99% 对位 - 对位 异构体 和 < 1 % 间位 - 对位 异构体 ,结晶于 77. 9-78.7 °C 熔化,按照 Karl Fischer 水分测定法含有 4.82 重量 % 的水。
- 10 3.3b)无水,无异构体的双 [4-(2-羟基 - 2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷
- 5 g 含有结晶水的结晶(实施例 3.3a) 溶解于 50 ml 甲苯,加热到 60 °C, 然后加入 5 g 无水氯化钙 , 搅拌 2 小时, 过滤悬浮液, 在真空旋转蒸发器中将滤液浓缩到约 20ml,于室温过夜产品开始结晶,使用少量甲苯洗涤, 真空干燥得到 2.8 g 白色结晶, ¹H-NMR 谱发现含有 > 99.5
- 15 % 对位 - 对位异构体和 < 0.5 % 间位 - 对位异构体, 结晶于 91.3-92.0 °C 熔化, 按照 Karl Fischer 水分测定法含有 < 0.1 重量 % 的水。
- 元素分析 : (340.42)

	% C		% H
计算值	74.09	计算值	7.11
测定值	73.71	测定值	7.11

- 3.3c)无异构体水解产品的重结晶
- 20 50 g 无异构体, 含结晶水的双[4-(2-羟基 - 2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷在 75g 甲苯中加热到 70 °C, 以便溶解产品, 于 68 °C 所有物质均溶解, 再加入 7.8 g 水, 使用油浴控制温度, 于 50 °C 开始自发形成结晶, 当结晶完全时, 用吸滤器吸滤悬浮液, 用 62.5 g 冷却的甲苯洗涤, 将得到的 55.4 g 白色结晶真空干燥到恒重, 得到 44.7 g 白色粒状致密的含有结晶水的结晶,无异构体的产品结晶于 81.8-84.3 °C 熔化, 按照
- 25 Karl Fischer 水分测定法含有 5.10 重量 % 水 . 图 4 表明 X-射线粉末光谱在 2 - θ 角的特征谱线是 6.67 ; 9.65 ; 14.00 ; 14.85 ; 15.15 ; 15.47 ; 15.95 ; 16.41 ; 17.69 ; 19.81 ; 20. 21 ; 21.39 ; 22.17 ; 22.61 ; 23.39 ; 25.91 ; 27.13 ; 27.91 ; 28.67.

真空浓缩母液得到 1.1 g 淡黄色油状物, 是结晶的。

最终样品的元素分析: (358.44)

	% C		% H
计算值	70.37	计算值	7.31
测定值	70.05	测定值	7.29

实施例 4:

制备 [3- (2-羟基-2-甲基-丙酰)-苯基]- [4- (2-羟基-2-甲基-丙酰)-苯基]-甲烷, 化合物 式 1

4.1) 付瑞得-克莱福特反应和分离

168.2 g (1.0 摩尔) 二苯基甲烷, 245.1 g (2.3 摩尔) 异丁酰氯和 150 ml 1, 2-二氯苯混合, 使用冰浴冷却到 5-0 °C, 酰化按照实施例 3.1 进行, 处理以后有机相按照实施例 3.1 浓缩和从己烷中结晶, 结晶的双
10 [4-(2-甲基-丙酰)-苯基]-甲烷再从己烷中重结晶, 按照实施例 3.2 氯化, 约 350 g 滤液独立地按照实施例 4.1 加工。

来自实施例 3.1 的滤液使用真空旋转蒸发器浓缩, 并且和其它来自付瑞得-克莱福特反应的合适的二氯苯溶液合并, 将 100 g 水加入到黄色溶液中, 混合物通过水蒸气蒸馏除去溶剂 1, 2-二氯苯, 蒸馏时的头温
15 度约 95 °C, 蒸馏进行约 4 小时, 约 155 ml 1, 2-二氯苯被回收, 残留物从水中分离, 得到 170.4 g 淡黄色油状物, 加入 58 g 己烷, 加热溶解, 冷却溶液到室温, 然后进一步用冰浴进一步冷却, 形成白色的结晶, 过滤出结晶和使用约 150 g 己烷洗涤, 母液使用真空旋转蒸发器浓缩, 得到 80g 淡黄红色油状物, ¹H-NMR 谱测定表明含有约 24 % m, p-异构
20 体, 再将 20 g 己烷加入到油状物中, 将混合物放入冰箱中进行结晶, 倾出液体和使用真空旋转蒸发器浓缩, 得到 45 g 淡黄红色油状物, ¹H-NMR 谱测定表明含有约 37 % m, p-异构体, 各结晶部分被干燥和用于制备纯的 p, p-异构体。

液体部分 45 g 使用制备 HPLC 柱(Varian)分离, 因为分离不完全,
25 只有第一馏分在顶部被收集, 后面的馏分被返回, 这是因为它们含有太多的 p, p-异构体。多次通过柱以后, 从前馏分得到 1.9g 间位-对位异构体, [3- (2-甲基-丙酰基)-苯基]- [4- (2-甲基-丙酰)-苯基]-甲烷, GC 和 ¹H-NMR 测定表明含有约 94 % m, p-异构体, 还含有约 3% m, m-异构体和约 3 % p, p-异构体, 得到的 1.9 g 淡黄色油状物不用进一步提

纯进行溴化。

4.2) m, p-二酮,[3-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的烯醇溴化

1.96 g (6.16m 摩尔) 分离的[3-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷溶解于 20 ml 氯苯中, 加入一滴氯磺酸。将 1.97g (12.32m 摩尔) 溴溶解在 50 ml 氯苯中, 于室温滴加约 3 小时, 使用 ¹H-NMR 谱核对转化率, 淡黄色溶液在旋转蒸发器中浓缩, 得到 2.9 g 黄色油状物, [3-(2-溴-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-溴-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷。

4.3) m, p-二溴化合物,[3-(2-溴-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-溴-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的水解

浓缩到 30 % 的 2.0g (15m 摩尔) NaOH, 20 ml 去离子水和 20 ml 甲醇混合, 使用油浴加热到 50 °C, 2.9g (6.16m 摩尔) [3-(2-溴-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-溴-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷溶解到 20 ml 甲苯和 10 ml 甲醇中, 于搅拌下 1 小时内滴加。碱性混合物 (约 pH 12) 于 55-60 °C 搅拌约 3 小时, 使用 ¹H-NMR 样品核对转化率, 然后使用约 1.0g 16 % 盐酸将混合物逐步调节到 pH 约 1-2, 于 50 °C 搅拌 1 小时以使反应完全。使用 ¹H-NMR 样品核对转化率, 当水解完成时, 反应混合物用少量稀氢氧化钠溶液中和, 在分液漏斗中进行两相分离, 有机相使用旋转蒸发器浓缩, 得到 2.8g 淡褐色油状物 (实施例 4.3), 将其溶解在 20 ml 甲苯中, 使用 10 ml 水洗涤, 甲苯溶液用旋转蒸发器浓缩, 于高真空下干燥, 得到 2.0g 淡黄色油状物。 ¹H-NMR 谱测定的芳香质子积分评估发现含有约 94 % m, p-异构体, 约 3 % m, m-异构体和约 3 % p, p-异构体, 不含有水的结晶从液体的 m, p-异构体形成。

来自实施例 1 d. 5 的母液样品使用硅胶 60 (0.040-0.063 mm) (Merck) 闪蒸色谱法提纯。乙酸乙酯: 己烷混合物 1:2 的混合物作为洗脱剂。非常令人惊奇地发现最大量的间位-对位异构体存在于母液中, 没有结晶。 ¹H-NMR 光谱测定的芳香质子积分评估发现含有约 36 % 对位-对位异构体和约 64 % 间位-对位异构体 (实施例 1 d. 5a)。结晶中的间位-对位化合物比例下降到约 1-2 %, 该值是和母液中的值的差估计的。在结晶的 ¹H-NMR 谱中这样低的值仅仅是粗略估计的, 结晶后测定异构体分配的改进方法记载于实施例 1 e。

在粗产品结晶用水和甲苯作为溶剂预结晶的情况下,在色谱方法的母液中的间位-对位化合物的比例是 60 和 80 %之间,结晶中间位-对位化合物的比例在大多数情况下降低到约 1-3 %,该值是从和母液中的值的差计算的,在结晶的¹H-NMR 谱中,这样低的值仅可粗略地估计。

比较试验

实施例 5 (用于比较):

类似实施例 1.3a 的水解和如 EPA 003 002 所述的类似于方法 E(环氧醚的水解)的处理

10 不加入水进行处理

139.13g (1.043 摩尔)浓缩到 30 %的 NaOH 和 139 ml 去离子水及 137.6 g 甲醇混合,温度提高到约 35 °C,使用油浴将该混合物加热到 50 °C,于搅拌下约 1 小时内加入来自氯化反应实施例 1.2 的双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和 [3-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的 319.6g (0.4348 摩尔)异构体混合物于 1, 2-二氯苯中的溶液,用 68.7 g 甲醇稀释,内温慢慢升到 55-60 °C,该碱性混合物 (约 pH 11) 于 55-60 °C 搅拌约 4 小时,使用 GC 样品和¹H-NMR 样品核对转化率,将混合物冷却到 45 °C,使用约 32g 16% 盐酸滴加将 pH 调节到约 1-2,乳液颜色从深黄色变为黄色,温度上升到 53 °C,然后将混合物搅拌约 2-3 小时,用¹H-NMR 样品核对转化率,当水解完成时,将混合物用少量稀的氢氧化钠溶液 (5.5g)中和,于约 50 °C 在分液漏斗中进行两相分离,将 200 ml 水加入到清澈的有机相中,于 60 °C 搅拌和再分离,第二次相分离慢慢进行,混浊温热的有机相用甲苯稀释和于 60 °C 真空使用旋转蒸发器浓缩,以便除去残留的甲醇和水,得到 246.2 g 最终产品的黄红色溶液,是以双[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的溶解在 1, 2-二氯苯中的异构体混合物。甚至加入无水晶体接种时少量样品在试管中也不结晶出来,另一小部分样品于空气中放置 2 天,在潮湿大气的影响下结晶出来,结晶于 57.9-59.4 °C 熔化。作为对照,第三份少量样品,当往其中滴加水 and 加入含水晶种时立即结晶。

于约 60 °C 和约 1 毫巴在真空旋转蒸发器中浓缩最终产品的溶液,以便除去 1, 2-二氯苯,得到 149.7 g 黄红色的黏稠油状物,相当于

全部三步反应理论产率(340.42)的 101.1 %。两个次要组分在 TLC 中仍然可以发现。除了异构体混合物以外, ¹H-NMR 谱也含有少量缩酮产品。粗产品中的水分含量是 0.14 重量%(Karl Fischer 水分测定法), 油状物(实施例 5a)仍然察觉少量 1, 2-二氯苯。

- 5 少量浓缩油状物样品甚至当加入无水晶体接种时在试管中也不结晶, 甚至用二乙醚稀释也不结晶。

将 12.1 g 浓缩的油状物溶解在 12.0 g 乙酸乙酯中, 加入到色谱柱中, 使用约 0.5 kg 硅胶 (硅胶 60 (0.040-0.063 mm, ASTM 230-400 目, 来自 Merck)分离, 使用己烷-乙酸乙酯的混合物 (3: 1)洗脱, 收集
10 馏分和使用真空旋转蒸发器浓缩。按照 TLC 测定, 产品浓的淡黄色油状物存在于馏分 33-38 (4.2g) 和 39-53 (6.3g)中。

第一馏分是纯的异构体混合物 (TLC, ¹H-NMR 谱), ¹H-NMR 谱测定发现含有约 87.5 % p, p-异构体和约 12.5 % m, p-异构体; 根据 TLC 测定第二馏分仍然含有少量次要组分。按照 ¹H-NMR 谱分析它是缩酮
15 产品。几天以后第一馏分(实施例 5b)开始慢慢结晶, 更具体的是从上部向下结晶, 但是不能全部结晶。色谱产品的水分含量是 0.21 重量% (Karl Fischer 水分测定法), 第二馏分仍然是黏稠的, 其水份含量是 (Karl Fischer 水分测定法) 0.30 重量%。

实施例 6 (比较):

- 20 环氧醚中间体的制备和环氧醚中间体的水解, 类似于 EPA 003 002 所述的方法 D 和 E (环氧醚的水解)
不用加入水进行处理

要点: 二酮的氯化类似于方法中的卤化, 反应结束后将溶剂 1, 2-二氯苯于真空 1 毫巴蒸馏除去, 过夜粗产品开始结晶, 不用进一步提纯用于
25 环氧醚的合成。

EPA 003 002 的方法 D: 制备环氧醚中间体:

来自氯化反应的双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和 [3-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷 73.6 g t.
q. (0.177 mol t.q.) 的异构体混合物溶解于 80 ml 甲醇中, 加热到 45 °C
30 以上, 滴加 80.0 g (0.444 摩尔) 30 % 于甲醇中的甲醇钠溶液, 温度慢慢升到 60 °C, 沉淀出氯化钠, 滴加进行约 30 分钟。用 GC 分析核对转化率, 在真空旋转蒸发器中蒸馏出甲醇, 将 100 ml 二乙醚和 100 ml

水加入到黏稠的残留物 98.4 g 中,进行萃取,分离出醚相,用 10 ml 水洗漆,然后用 Na_2SO_4 干燥和浓缩,得到 68.75 g t. q. 黏稠的棕色油状物,使用 $^1\text{H-NMR}$ 样品核对,产品环氧化物中间体用于下一步骤,不用进一步提纯按照方法 E 水解。

5 EPA 003 002 的方法 E: 环氧化物中间体的水解:

200ml 水加入到来自环氧化物阶段的双 [4- (2-甲氧基-3,3-二甲基-环氧乙烷-2-基)-苯基]-甲烷和 2-甲氧基-3,3-二甲基-2- [4-[3- (2-甲氧基-3,3-二甲基-环氧乙烷-2-基)-苯基] 甲基-苯基]-环氧乙烷的 68.75 g t. q. (0.177 mol t. q.) 异构体混合物中,将混合物加热到 70 $^{\circ}\text{C}$,滴加 1.3 g 16 % 盐酸溶液直到 pH 达到约 1,温度慢慢升到 83 $^{\circ}\text{C}$ 。进一步加热在约 87 $^{\circ}\text{C}$ 下回馏,用 $^1\text{H-NMR}$ 样品核对转化率,回馏 1 小时以后,两相的橙色反应混合物使用 1.7 g 15 % 氢氧化钠溶液中和,温热时在分液漏斗中进行分离,得到 64.8 g t. q. 黏稠的淡红色油状物,将其用 150 ml 二乙醚溶解,醚溶液用 Na_2SO_4 干燥和浓缩,得到 65.4 g t. q. 黏稠的淡红色油状物(实施例 6a),相当于理论的粗产率 102 %,次要组分仍然可以在 TLC 中发现,除了异构体混合物以外, $^1\text{H-NMR}$ 光谱发现仍然有少量的缩酮产品,粗产品中的水份含量 < 0.3 % (Karl Fischer 水分测定法)。

15.0 g 粗产品用硅胶 60 (0.040-0.063 mm) (Merck) 闪蒸色谱法提纯,使用乙酸乙酯: 己烷混合物 1:3 洗脱。10.9 g 纯产品作为主要成分(实施例 15b)被分离出来,相当于理论产率的 74.1 %,纯的异构体混合物是黏稠的淡黄色油状物,不结晶, $^1\text{H-NMR}$ 谱发现含有约 87% p, p-异构体和约 13 % m, p-异构体,色谱产品的水份含量是 0.31 重量% (Karl Fischer 水分测定法)。下一个馏分是 0.4 g 油状物,该产品含有次要成分,按照 $^1\text{H-NMR}$ 方法样品确认为缩酮产品。

25 实施例 7 (比较)

按照 EPA 003 002 的方法 F(环氧化物水解)水解和处理

批料: 0.238 mol

要点: 按照类似于 EP 003 002 的方法 A 进行二酮的氯化,于真空 1 毫巴蒸馏出溶剂 1,2-二氯苯,过夜粗产品开始结晶,从乙醇中重结晶以后,按照方法 F 进行水解, M. p.: 69.4-71.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

30 EPA 003 002 的方法 F: 二氯化化合物的水解

来自氯化反应的双[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和 [3-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-[4-(2-氯-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷的 90.0 g t. q. (0.238 摩尔)异构体混合物的结晶和 229.1 g (0.572 摩尔) 10 % 氢氧化钠溶液一起回馏加热, 约 70 °C 二氯化合物熔化, 搅拌得到乳液, 94 °C 开始慢慢回馏, 25 分钟以后约 3.9% 原料已经转化, 2 小时以后约 7.6 %, 4 小时以后约 14% 的原料转化 (根据 ¹H-NMR 谱估计)。仅仅原料, 单化合物和产品在 TLC 中发现。为了加速水解, 将混合物冷却到 60 °C 和加入 100 g 甲醇作为溶剂, 将混合物加热回馏 (约 60 °C), 30 分钟以后, 约 80 % 的原料被转化 (根据 ¹H-NMR 谱估计), 90 分钟以后全部原料被转化, 乳液于 62 °C 使用 100 g 甲苯稀释和冷却到 43 °C, 当加入 21.8 g 16 % 盐酸溶液以便达到 pH 1-2 时, 温度升到 49 °C, 将乳液再加热回馏 (约 60 °C) 和搅拌 2 小时直到全部缩酮水解 (使用 ¹H-NMR 谱检测)。然后使用 1.2 g 15 % 氢氧化钠溶液将乳液调节到 pH 7, 水相在分液漏斗中分离出来和用 20 g 甲苯萃取, 有机相用 20 g 水洗涤, 然后和用于洗涤的甲苯合并。于真空旋转蒸发器中浓缩有机相, 得到 82.3 g 黄色油状物, 将其再溶解于 200 g 甲苯中, 然后用 Na₂SO₄ 干燥和使用真空旋转蒸发器浓缩, 得到 81.3 g 黏稠的黄色油状物, 它不结晶, 相当于理论 t. q. 产率 (340.42) 100.3 %, 它是双[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷作为主要成分的异构体混合物 (实施例 7a), 结构被 ¹H-NMR 样品确定。异构体混合物的组成明显地有利于向 p, p-异构体移动, 这是由于二氯化合物的重结晶引起的, 粗产品中的水份含量是 0.30 重量 % (Karl Fischer 水分测定法), 静置较长的时间以后, 粗产品固化该结晶于 87.1-89.0 °C 熔化。

19.0 g 粗产品使用硅胶 60 (0.040-0.063 mm) (Merck) 闪蒸色谱法提纯, 使用乙酸乙酯: 己烷 1:3 的混合物作为洗脱剂。10.5g 纯产品作为主要成分被分离 (实施例 7b), 相当于理论产率的 55.4 %, 它是黏稠的淡黄色油状物, 最初不结晶。根据 ¹H-NMR 光谱除了 p, p-异构体以外, 只有微量的 m, p-异构体被发现, 色谱产品的水份含量是 0.50 重量 % (Karl Fischer 水分测定法), 下一个馏分是 7.0 g 油状物, 该产品仍然含有少量次要产品, 通过 ¹H-NMR 样品确定为缩酮产品。

静置较长时间以后, 该油状物结晶, 结晶于 89.6-91.6 °C 熔化, 图 5 表示 X-射线粉末光谱在 2θ 角的特征谱线是 10.77 ; 11.27 ; 16.49 ;

17.27 ; 17.89 ; 21.57 ; 22.63 ; 26.05 ; 28.75.

实施例 8:

测定吸湿性的实施例

- 5 在各种情况下观察到无水产品在室温下由于潮湿空气的作用吸湿和结晶,或改变结晶形式,为了进行核对,将无水产品,含有异构体的产品以及异构纯的产品的样品以油状物形式或固体形式放在小陪替氏培养皿中,然后铺平。将这些培养皿放在干燥器中室温保存,干燥器中盛有含水的小盘。

称重以下实施例的样品:

- 10 实施例 1.3c

实施例 2

实施例 3.3c

实施例 5a

实施例 6a

- 15 实施例 7a

- 数天以后各样品的性质变化了,它们全部结晶,两个星期以后取出样品,按照 Karl Fischer 方法测定水分含量。所有样品中水分含量是 3.9 和 4.8 % 之间,理论含量是 5.03 % (每个分子一个结晶水)。一个月以后将得到的结晶在玛瑙研钵中粉碎,根据 X-射线粉末光谱确认。同时根据 Karl Fischer 方法测定水分含量。所有样品水份含量在 4.6 和 20 5.1 % 之间,理论含量是 5.03 % (每个分子一个结晶水)。所有样品的 X-射线粉末光谱表明是典型的含水结晶。图 6 - 11 中样品的 X-射线粉末光谱在 2 θ 角的特征谱线是 6,70 ; 9,70 ; 14,00 ; 14,90 ; 15,19 ; 15,59 ; 15,99 ; 16,43 ; 17,67 ; 19,85 ; 20,27 ; 21,45 ; 22,25 ; 26,00 ; 28,83。

- 25 为了比较,另外三个样品根据 X-射线粉末光谱 (图 12 - 14) 被确认,所有三个样品的共同特点是它们的水分含量都明显低于通常的含水样品(2.0 - 3.9 %)。它们通过连续强迫除去结晶水制备,例如通过在高真空下将含有水的结晶样品进行蒸馏或后干燥获得。三个样品的共同特点是它们同时具有含水和无水结晶的特征谱线,它们是在 HV 下后干燥的实施例 1.3c, 实施例 1.3a 和实施例 3.3c。在真空旋转蒸发器中的后干燥有特别意外的效果,即结晶块结在一起,形成非粉尘的蓬松的内孢囊,并且容易流动。
- 30

使用双[4-(2-甲基-丙酰基)-苯基]-甲烷和异构体混合物也可以制备含有以甲醇代替水的结晶，不幸的是干燥或放置于空气中时甲醇会慢慢蒸发，结晶太不稳定。

实施例的要点：

- 5 各实施例的含水结晶在 50 °C 以上是不稳定的，并且开始慢慢失去水，因此熔点测定有系统误差和不精确。依赖于加热速度可以得到不同的结果，而且含水结晶在储存期间有可能进行结构重组，数天以后有较高的熔点范围。

- 10 含水结晶于高真空干燥时会损失一部分结晶水，假如在高温下干燥，含水结晶可能开始熔结。

无水结晶倾向于无定型，并且很难结晶，但是它们在明显高温下熔化，并且极容易溶解在有机溶剂中。含水结晶不容易溶解在有机溶剂中，因此更容易与粗产品分离。

- 15 室温下无水结晶有明显的吸湿性，当储存于其中放置了带水小盘的干燥器中时，它们在数天或几周内会吸收大部分可能的水，因此结晶外观会出现变化并且变为粉末。

含水和无水结晶的 X-射线粉末光谱有很大不同，但是在 X-射线粉末光谱中异构纯的结晶和实施例中的异构体混合物的差别很小，在每种情况下晶体是由相同的单胞结晶的。

20 应用实施例

实施例 A1

罩光涂料配方(有氨基丙烯酸酯)

组分	重量 %
Ebecryl 605	30.0
Ebecryl 7100	10.0
Ebecryl 40	5.0
OTA480	30.0
TPGDA	24.0
Ebecryl 1360	0.5
Dow Corning 57	0.5
合计	100.0

OTA480:甘油丙氧基化三丙烯酸酯(UCB)

TPGDA: 三丙二醇二丙烯酸酯

Ebecryl 605: 双酚 A 环氧 丙烯酸酯,使用 25 % TPGDA (UCB)稀释

Ebecryl 7100: 氨基丙烯酸酯 (UCB)

Ebecryl 40: 季戊四醇乙氧基化四丙烯酸酯 (UCB)

5 Ebecryl 1360 硅酮丙烯酸酯

Dow Corning 57: 硅酮添加剂, 流动改进剂

在各种情况下每 10g 配方称出 0.6g 光引发剂。

UV 曝光装置(IST):两个 120 W/cm 中压汞灯, 可变化速度的传送带

固化速率: 按照被固化清澈涂层的抗刮擦测定稳定性; UV 曝光装置的

10 传送带速度数值以 m/min 给出; 在特等纸板上施加的层厚度是 6 μ m (Erichson 刮刀装置)

泛黄/光泽: 在固化 15 分钟以后测定 b^* 值在(UV 曝光装置的传送带速度是 10 m/min 固化); 在涂白色的粗纸板上施加的层厚度是 100 μ m (手工刮刀), 光泽测量角是 20 度。

15 气味评价: 在预定的固化速度下固化清澈的涂层, 在铝箔上施加的层厚度是 6 μ m。评价: 0 = 无气味, 1 = 气味很少, 2 = 气味少, 3 = 气味明显, 4 = 气味大, 5 = 气味很大, 底物的固有气味: 1。

以下表格表示结果:

20 a) 含水产品对位 - 对位化合物和 Darocur 1173, Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 2959, Esacure KIP 150 及 Esacure KIP 100 F 之间的比较。

光引发剂实施例	固化速度[m/min]	b^*	光泽[%]	气味评价
3.3a	190	8.5	91	3
Darocur 1173	70	7.8	87	5
Irgacure 184	60	7.3	89	5
Irgacure 2959	60	7.8	89	3
Esacure KIP 150	90	7.1	88	3
Esacure KIP 100F	80	7.6	89	3

Darocur 1173 :2-羟基 - 2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (Ciba)

Irgacure 184: (1-羟基 - 环己基) 苯基 酮(Ciba)

irgacure 2959: 1- [4- (2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基 - 2-甲基-1-丙-1-酮
(Ciba)

Esacure KIP 150: 齐聚- [2-羟基 - 2-甲基-1- [4- (1-甲基乙烯基) 苯基]
5 丙酮],(Lamberti)

Esacure KIP 100F : 齐聚- [2-羟基 - 2-甲基-1- [4- (1-甲基乙烯基)-苯
基]-丙酮+ 2- 羟基 - 2-甲基-1-苯基丙-1-酮

b)按照 EP 003 002 比较含水产品和无水产品

光引发剂 实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
3.3a	180	9.0	88	2.5
2	180	9.2	88	2.5
5a	160	10.9	88	3
5b	170	9.5	88	2
7a	180	8.9	88	2.5
7b	180	9.1	88	2.5

10 c)含水低熔点产品和含水高熔点产品之间的比较

光引发剂 实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
1.3a,68-70 ℃	170	9.3	88	2.5
1.3b,71-74 ℃	180	9.5	88	2.5
1.3c,87-90 ℃	160	8.8	88	2.5

d)异构体混合物中的含水产品,纯对位 - 对位化合物的含水产品和纯间
位-对位无水化合物产品之间比较

光引发剂 实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
1.3a,	180	9.0	88	2.5
3.3c	190	9.2	88	2.5
4.3	150	7.8	85	2.5

e) 异构体混合物中的无水产品和纯对位-对位化合物的无水产品之间的比较

光引发剂 实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
2	180	9.2	88	2.5
3.3b	180	9.3	88	2.5
5b	170	9.5	85	2

- 5 f) 异构体混合物中的含水产品和公知的来自色谱母液的异构体混合物中的间位-对位无水产品以及纯间位-对位化合物的无水产品之间的比较

光引发剂实施 例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
1.e,1% <i>m-p</i>	180	6.8	88	2
1.f,12% <i>m-p</i>	180	8.5	88	2
1.fa,4% <i>m-p</i>	180	7.5	87	2
1.fb,7% <i>m-p</i>	170	7.0	86	2.5
1d.5a,64% <i>m-p</i>	170	9.0	85	2.5
4.3100% <i>m-p</i>	150	7.8	85	2.5

实施例 A2

- 10 罩光涂料配方 (没有氨基丙烯酸酯)

组分	重量%
Ebecryl 605	35.0
Ebecryl 40	10.0
OTA 480	30.0
TPGDA	24.0
Ebecryl 1360	0.5
Dow Corning 57	0.5
合计	100.0

OTA 480: 甘油丙氧基化三丙烯酸酯 (UCB)

TPGDA: 三丙二醇二丙烯酸酯

5 Ebecryl 605: 双酚 A 环氧 丙烯酸酯, 使用 25% TPGDA (UCB) 稀释

Ebecryl 40: 季戊四醇乙氧基化四丙烯酸酯 (UCB)

Ebecryl 1360 硅酮丙烯酸酯

Dow Corning 57: 硅酮添加剂, 流动改进剂

在各种情况下每 10 g 配方称出 0.6 g (或 0.8 g) 光引发剂。

10 UV 曝光装置(IST): 两个 120 W/cm 中压汞灯, 可变化速度的传送带
固化速率: 按照被固化涂层的抗刮擦测定稳定性; UV 曝光装置的传送带速度数值以 m/min 给出; 在特等纸板上施加的层厚度是 6 μ m (Erichson 刮刀装置)

泛黄/光泽: 在固化 15 分钟以后测定 b^* 值 (在 UV 曝光装置的传送带速度是 10 m/min); 在涂白色的粗纸板上施加的层厚度是 100 μ m (手工刮刀), 光泽测量角是 20 度。

15 气味评价: 在预定的固化速度下固化清澈的涂层, 在铝箔上施加的层厚度是 6 μ m。评价: 0 = 无气味, 1 = 气味很少, 2 = 气味少, 3 = 气味明显, 4 = 气味大, 5 = 气味很大, 底物的固有气味: 1。

20 以下表格表示结果:

a) 含水产品 (纯对位 - 对位化合物) 和 Darocur 1173, Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 2959, Esacure KIP 150 和 Esacure KIP 100 F 之间的比较 (含有 0.6 g 光引发剂)

光引发剂实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
3.3a	100	11.8	89	3
Darocur 1173	30	7.2	86	4
Irgacure 184	20	6.1	88	4
Irgacure 2959	40	6.3	88	2
Esacure KIP 150	60	8.3	89	3
Esacure KIP 100F	40	7.0	89	3

Darocur 1173: 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (Ciba)

Irgacure 184: (1-羟基-环己基) 苯基酮 (Ciba)

5 Irgacure 2959: 1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮 (Ciba)

Esacure KIP 150 : 齐聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基) 苯基]丙酮,(Lamberti)

Esacure KIP 100F : 齐聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)-苯基]-丙酮 + 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮

10 b) 含水产品 (纯对位-对位化合物) 和 Darocur 1173, Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 2959, Esacure KIP 150 和 Esacure KIP 100 F 之间的比较(含有 0.8 g 光引发剂)

光引发剂实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
3.3a	200	10.8	91	3
Darocur 1173	60	6.9	88	5
Irgacure 184	60	6.7	89	5
Irgacure 2959	60	6.5	88	2
Esacure KIP 150	120	8.6	89	3
Esacure KIP 100F	80	7.6	89	3

c) 根据 EP 003 002, 含水产品和无水产品产品之间的比较

光引发剂 实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
1.3a	100	11.3	89	2.5
2	90	12.2	86	3
5a	70	13.2	87	3.5
5b	100	12.2	87	2.5
7a	100	12.0	88	2.5
7b	100	11.8	88	2.5

d)含水低熔点产品和含水高熔点产品之间的比较(含有 0.6g 光引发剂)

光引发剂实施 例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
1.3a,68-70℃	100	12.0	88	2.5
1.3b,71-74℃	90	11.8	88	2.5
1.3c,87-90℃	100	12.0	89	2.5

e)异构体混合物中的含水产品,纯对位-对位化合物的含水产品和纯
5 间位-对位无水化合物之间比较(含有 0.6g 光引发剂)

光引发剂 实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
1.3a,	100	12.0	88	2.5
3.3c	100	11.8	87	3
4.3	60	8.0	85	2

f)异构体混合物中的无水产品和纯对位-对位化合物的无水产品之间的
比较(含有 0.6g 光引发剂)

光引发剂 实施例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
2	90	12.2	86	3
3.3b	100	12.0	88	3
5b	100	12.2	87	2.5

g)异构体混合物中的含水产品和公知的来自色谱母液的异构体混合物中的间位-对位无水产品以及纯间位-对位化合物中的无水产品之间的比较

光引发剂实施 例	固化速度 [m/min]	b*	光泽[%]	气味评价
1.e,1%m-p	100	12.0	88	2
1.f,12%m-p	100	13.0	88	2
1.fa,4%m-p	90	12.8	87	2.5
1.fb,7%m-p	90	12.8	86	2.5
1d.5a,64%m-p	60	10.0	84	2.5
4.3,100%m-p	60	8.0	85	2

5

实施例 A3

粉末涂料配方

组分	重量%
Uracross P3125 (不饱和聚酯树脂,来自 DSM)	76.5
Uracross P3307 (乙烯基醚 聚尿酸树脂,来自 DSM)	2.0
Worlee add 902 (流动剂,来自 Worlée Chemie)	0.5
Resiflow PV5 (流动剂,来自 Worlée Chemie)	1.0
光引发剂	2.0
合计	100.0

于 70 °C 挤出 (Prism TS 16 双螺杆挤出机)。

10 该清澈的粉末涂料施于涂覆白色粗纸板和玻璃 (Wagner 涡轮式枪); 层厚度: 75 +/-5 μm,被涂覆的样品在 IR 灯下 (2 min,140 °C)熔化

和固化,

UV 曝光装置 (IST): Hg- 和 Fe-掺杂灯, 每个 240 W/cm,
变速传送带, (固化速度: 10,20 或 40 m/min)

试验方法:

- 5 König 摆测硬度按照 DIN 53157 测定,
测量于固化(0 小时) 和 24 小时后直接进行,
甲基乙基酮发泡试验: 直到涂料开始脱开以后测定,
甲基乙基酮渗入试验: 测定损失的重量 %,
泛黄: b* 值在固化后立即测定.

光引发剂	固化速度 m/min	摆测硬度(sec)		MEK 发泡试验 (min)		MEK 渗入试验 %	b*
		0h	24	0h	24	0h	0h
Irgacure 184	10	132	146	33	35	1.4	1.1
	20	125	137	28	28	0.2	
	40	115	126	14	14	-0.7	
实施例 1.3a	10	112	119	20	19	1.3	3.6
	20	109	132	14	16	-3.7	1.7
	40	97	116	15	9	-2.7	0.7

10

实施例 A4

蓝色苯胺印刷油墨配方

IRR 440 (丙烯酸酯中的丙烯酸齐聚物)	26.9
OTA 480	19.0
Ebecyl 645 (改性双酚 A 环氧 丙烯酸酯)	18.0
己二醇二丙烯酸酯	13.0
Ebecryl 220 (六官能芳香尿烷丙烯酸酯(UCB))	10.0
Ebecryl 168 (酸性甲基丙烯酸酯, 黏合剂)	1.3
Dow Corning57 ²	0.7
Irgalite Blue GLO ³	11.1
合计	100.0

UV 曝光装置 (IST): 一个 120 W/cm 中压汞灯, 变速传送带,

底物：白色 PE 膜，

应用：试验装配,1.38g/m²，相当于光密度 1.45，

性能试验：充分固化 (TC)，表面固化 (SF)

比较试验结果

产品	浓度[重量%]	TC[m/min]	SF[m/min]
实施例 1.3a	6	120	110
实施例 1.3a	8	160	140
IRGACURE 369'	6	90	170
IRGACURE 369'	8	150	200
IRGACURE 907 ¹ + QUANTACURE ITX ²	6+0.5	100	100
IRGACURE 1300 ¹	6	20	20
IRGACURE 1300 ¹	8	70	100

5 Irgacure 369: 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1

IRGACURE 1300' (30%Irgacure 369 + 70%Irgacure 651) Irgacure 651:
2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮

1) Ciba Specialty Chemicals

2) Lambson

10 实施例 A5

水分散液实施例

制备含水光引发剂配方

40 % 实施例 1.3a 的光引发剂

4 % 分散剂，羧酸共聚物的钠盐，^{RTM}OROTAN 731 DP,来自 Rohm

15 + Haas Company;

0.1% 杀菌剂，1,2-苯并异噻唑-3-酮，^{RTM}PROXEL BD，来自
Novartis AG；

55.9 %水 (去离子的)

1.1 制备分散液

20 在一玻璃烧杯中，

0.6 g 杀菌剂(^{RTM}PROXEL BD) 和

26.0 g 分散剂(^{RTM}OROTAN DP 731)溶解在 363.4g 去离子水中,室温,

260.0g 光引发剂加入到得到的溶液中,搅拌约 1 小时,得到 650 g 水悬

浮液。

1.2 预研磨

室温将实施例 A51.1得到的悬浮液在交叉齿胶体磨(挡板转子原理, 水冷却;来自 Fryma AG Maschinenbau, Rheinfelden, Switzerland)中, 通过重复使用窄研磨辊隙调定的方法预研磨三次,在研磨期间悬浮液的温度不超过 35 °C, 研磨后最大颗粒直径是约 100 微米。

1. 3 精细研磨

叶轮式球磨机 (Bachofen KDL , 0.6 升研磨圆筒) 填充 80-83 % 体积的直径 1 mm (= 480-500 g 玻璃球, 基于研磨圆筒的容量)的玻璃球, 用水冷却球磨机, 通过轴速 2000 rev/min, 并且使用叶轮球磨机的重复方法, 于室温将实施例 1.2 的预研磨水悬浮液精细研磨三次, 产出量约 9 升悬浮液/小时。使用套管冷却使研磨温度保持在 35 °C 以下, 第三次研磨以后颗粒达到需要的精细程度, 使用激光粒度计测定悬浮液中的颗粒分布, 其中值 50 % 约 2.5 微米; 最大颗粒直径约 12 微米, 得到于室温容易流动的统一配方; 20-25 °C 的储存稳定性超过 1 个月(即不沉淀, 不相分离)。

实施例 A6

聚尿烷的清澈的双重固化体系通过混合以下组分制备:

21,1 份 Desmophen® LS 2009/1,羟基官能的聚丙烯酸酯 (Bayer AG)
20 份 Roskydal® FWO 2518C, 异氰酸酯基尿烷丙烯酸酯, 80% 丙烯酸丁酯(Bayer AG)中
32.3 份 Baysilone®OL 17, 流动促进剂, 10%, 二甲苯中 (Bayer AG)
0.3 份 Modaflow®,流动促进剂(Monsanto)
25 0.3 份 1-甲氧基-2-丙醇,(Fluka Chemicals)
26.0 份 Byk® 306,流动促进剂 (Byk-Chemie)
0.5 份 Roskydal® FWO 2545 E, 尿烷丙烯酸酯,带有异氰酸酯基团 11.2 (Bayer AG)

样品通过加入 3% 光引发剂制备,如下表所列:

30 混合物施于白色涂铝卷材, 室温空气中干燥 5 分钟, 120 °C 在加热板上加热 10 分钟,使用 Panacol F-450 灯 通过放射 UVA 进行辐照,得到厚度约 40 µm 的不黏的干膜。固化 45 分钟以后按照 König (DIN

53157)测定摆测硬度。

引发剂	摆测硬度[sec]
3 % (实施例 1.3a + Irgacure 819 819 (5: 1)) 1.5% Tinuvin400+1 % Tinuvin 292	95

Irgacure 819 (Ciba) (双 (2,4, 6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物)

5 Tinuvin 400 (Ciba) (2- [4- [(2-羟基 - 3-十二酰氧基丙基)氧]-2-羟基苯基]-4,6-双(2, 4-二甲基苯基)-1, 3,5-三唑和 2- [4- [(2-羟基 - 3-十三酰氧基丙基) 氧]-2-羟基苯基]-4, 6-双 (2, 4-二甲基苯基)-1, 3,5- 三唑) 的混合物

Tinuvin 292 (Ciba) ((1, 2,2, 6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯)

实施例 A7

固化 UV-固化的清喷漆，例如用于汽车工业

10 UV-固化的清喷漆通过混合以下组分制备：

80.0 份 六官能尿烷丙烯酸酯 (Ebecryl 1290)

20.0份 丙烯酸丁酯 (溶剂)

3 % 固体光引发剂混合物被充分溶解，该混合物是 5 份实施例 1.3a 产品和 1 份 Irgacure 819，再加入 1.5 % Tinuvin 400 和 1 %
15 Tinuvin 292，混合物施用于白色涂铝卷材面板，使用 Panacol F450 灯固化，曝光时间是 5 分钟，得到约 50 μm 厚的不黏的固化膜，固化 30 分钟以后按照 König (DIN 53157)测定摆测硬度(sec)，其数值较高，大

附图的简要说明：

20 图 1 和 2 表示化合物式 Ia 和 IIa 的含水异构体混合物的 X-射线粉末光谱；

图 3 表示化合物式 I 和 II 的无水异构体混合物的 X-射线粉末光谱；

25 图 4 表示式 IIa 的含水纯对位 - 对位化合物的 X-射线粉末光谱；

图 5 表示式 II 的无水纯对位 - 对位化合物 X-射线粉末光谱；

图 6 - II 表示含水化合物的 X-射线粉末光谱，水分的吸收是由

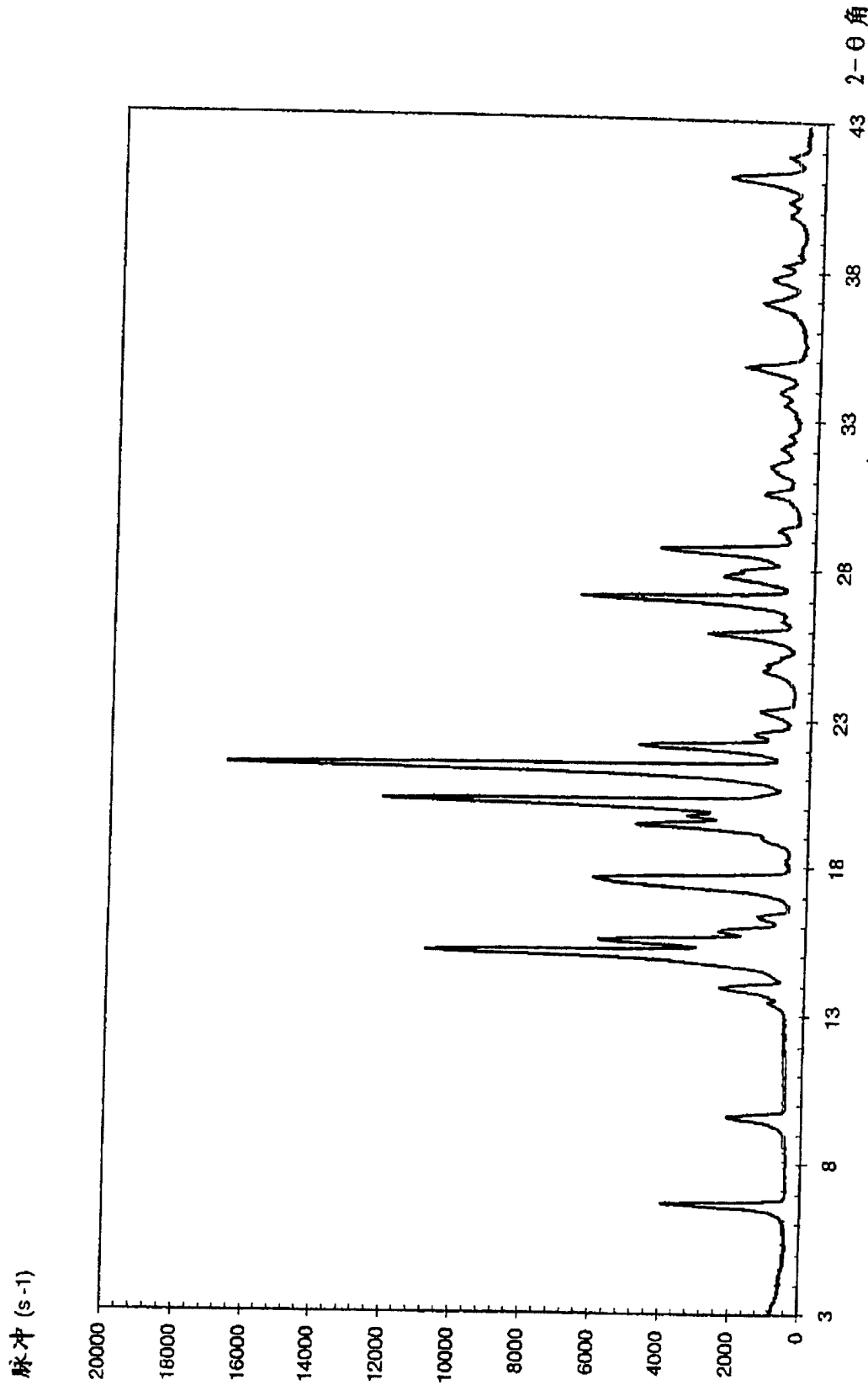
于无水化合物的吸湿性(实施例 8)；

图 6 - 7,图 9 - 11 表示化合物式 Ia 和 IIa 的含水异构体混合物的 X-射线粉末光谱；

图 8 表示式 IIa 的含水纯对位 - 对位化合物的 X-射线粉末光谱；

5 图 12 - 14 表示化合物式 Ia 和 IIa 的含水异构体混合物的 X-射线粉末光谱，其中除去一部分结晶水以后水含量较小(实施例 8)。

图 1 实施例1.3a



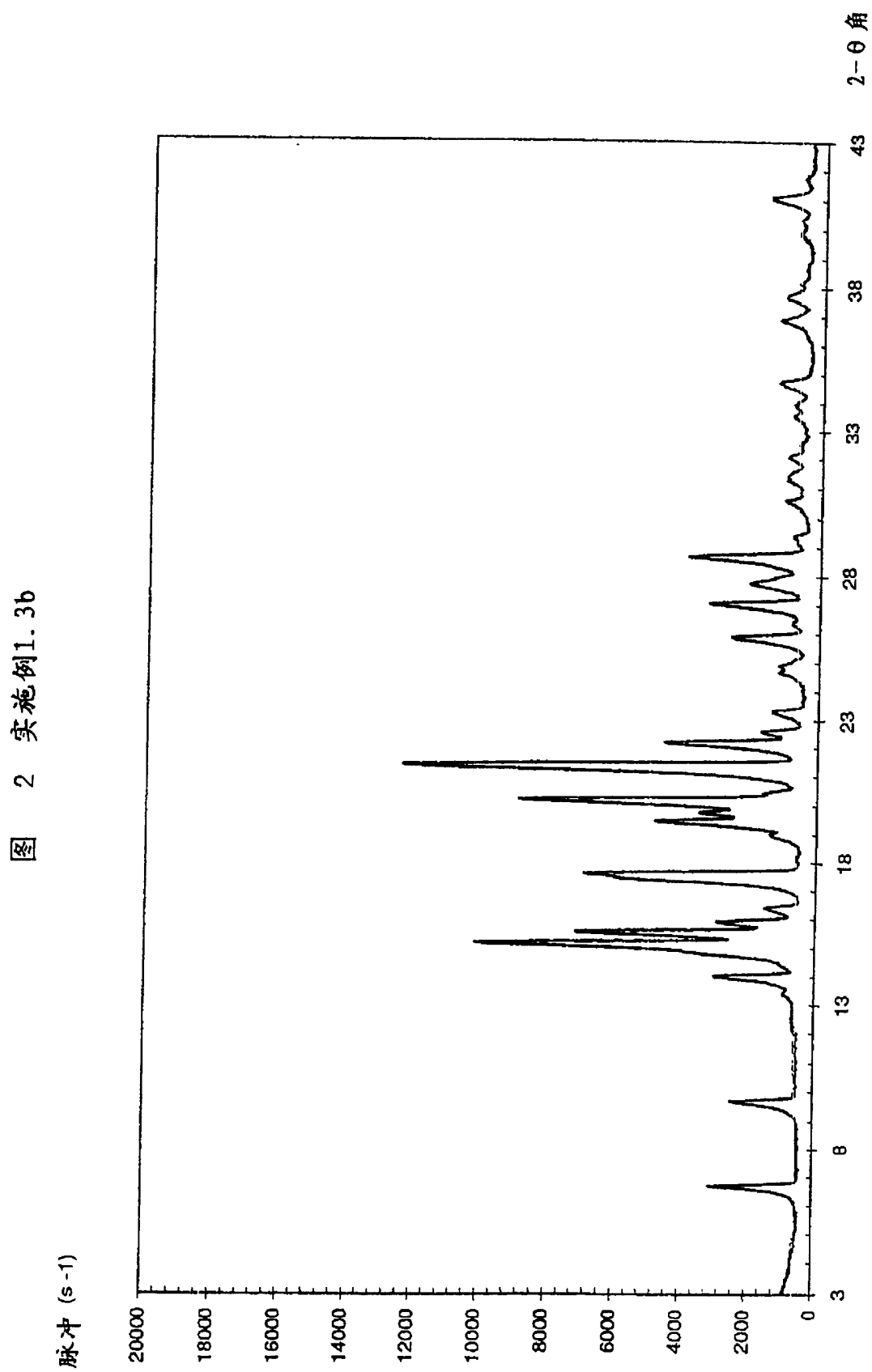


图 3 实施例2

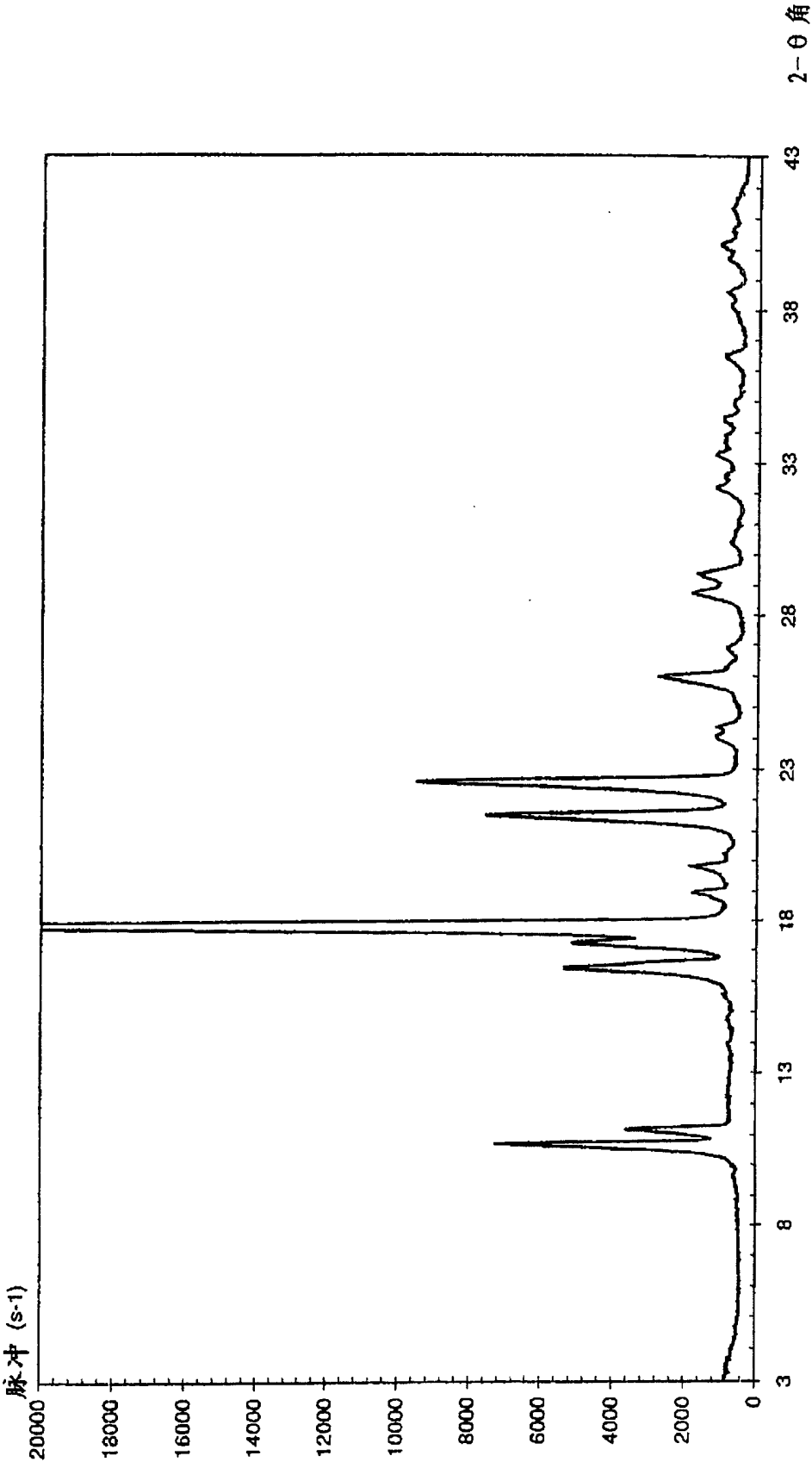


图 4 实施例3.3c

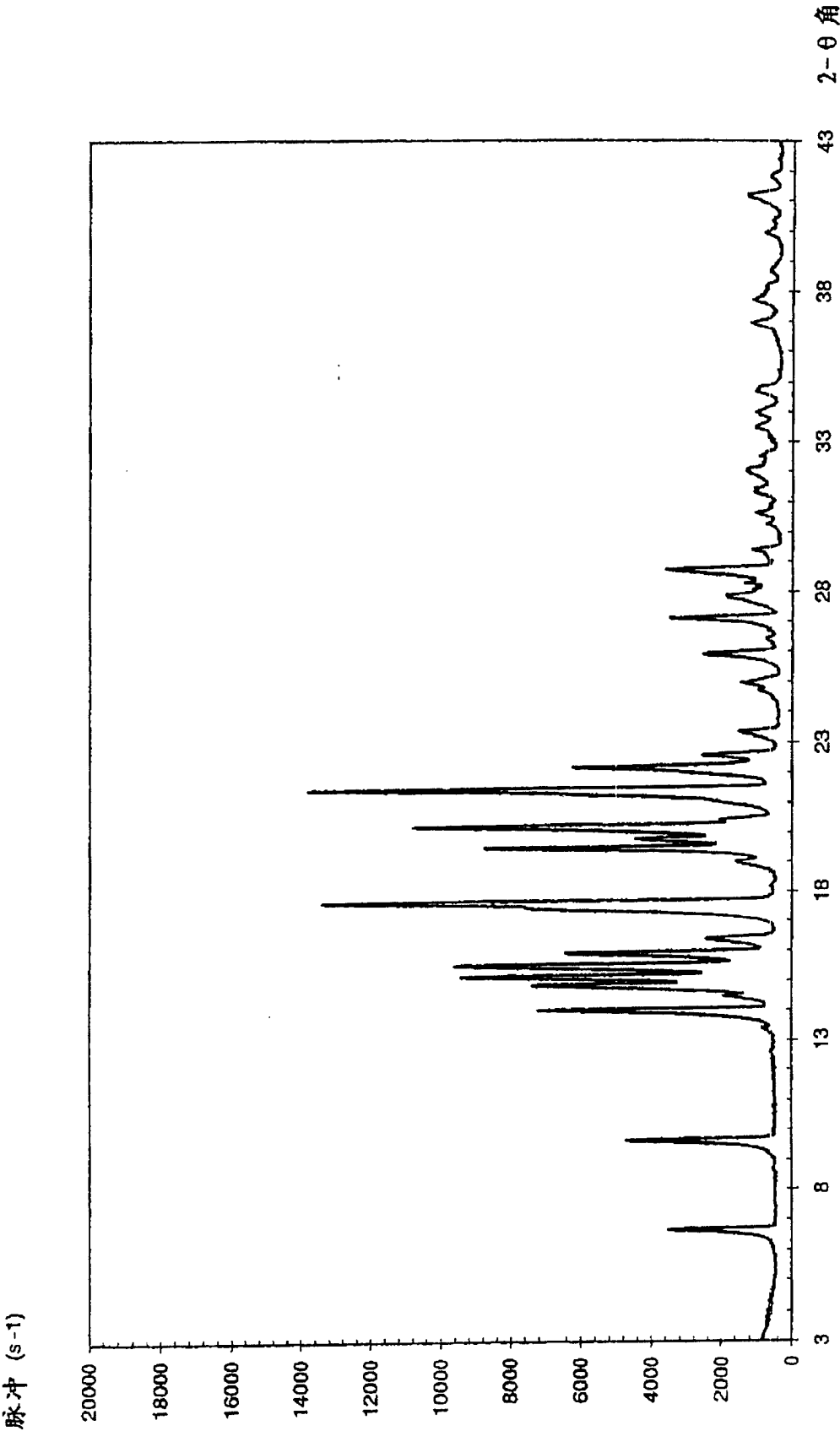


图 5 实施例7

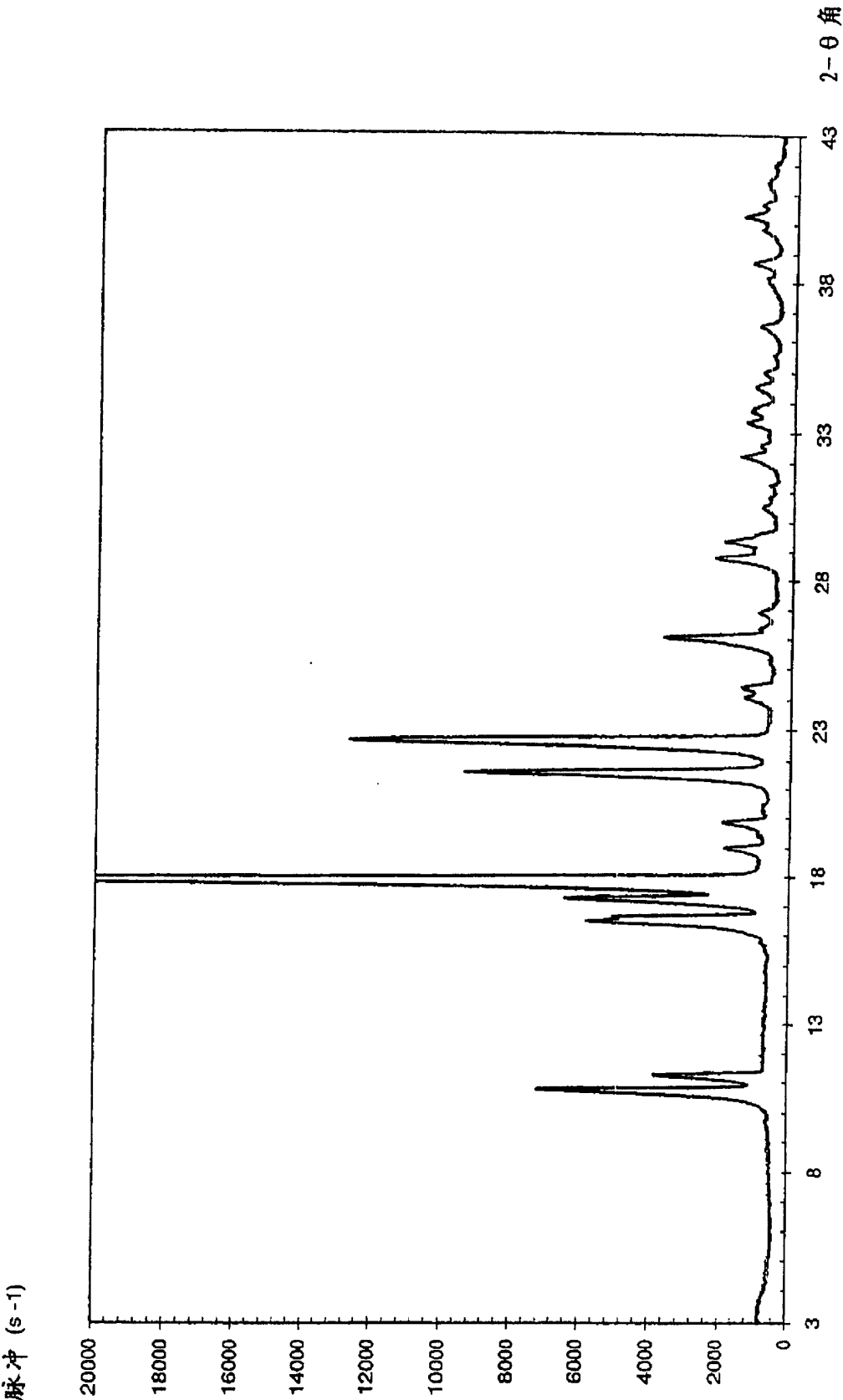


图 6 实施例8-1.3c

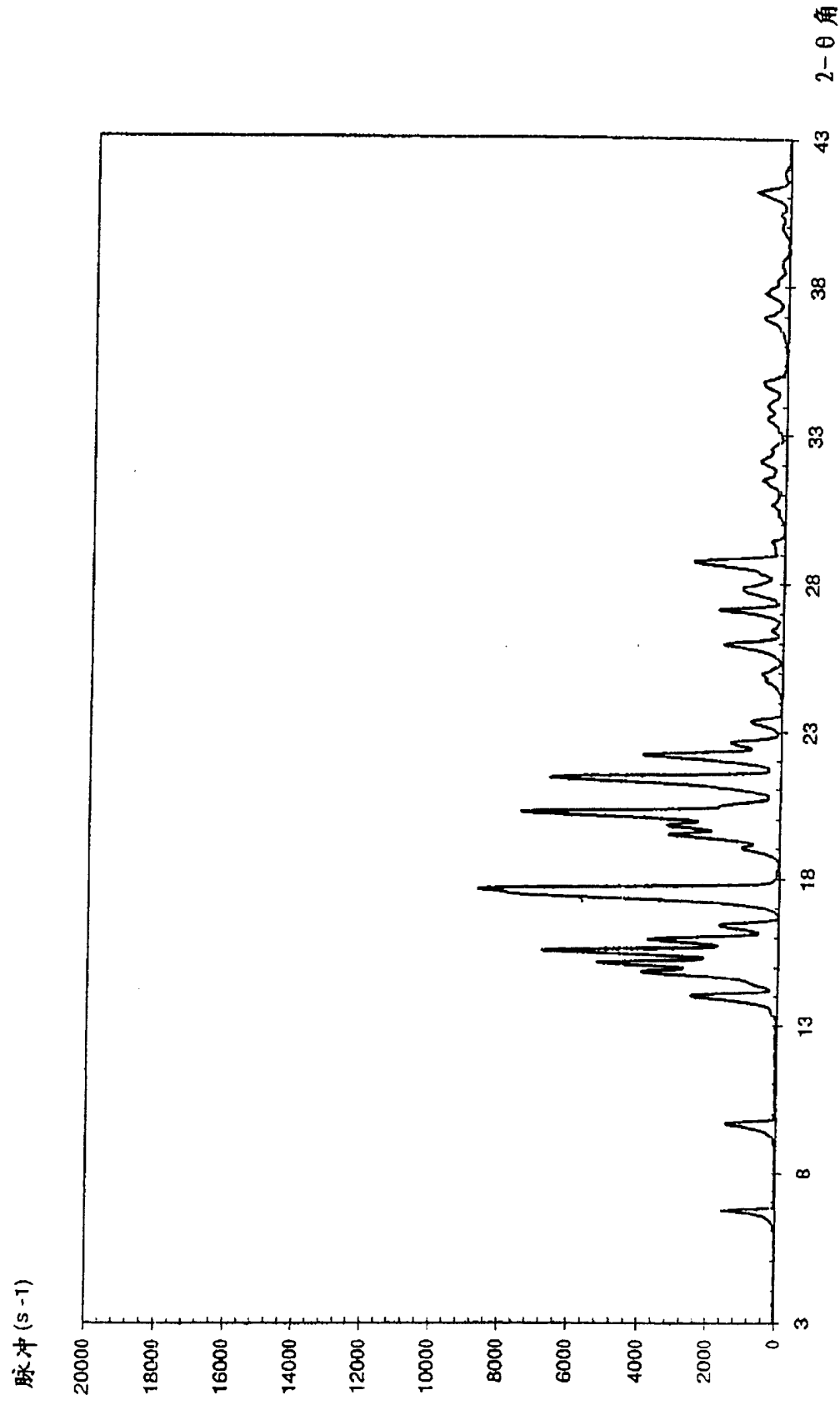


图 7 实施例8-2

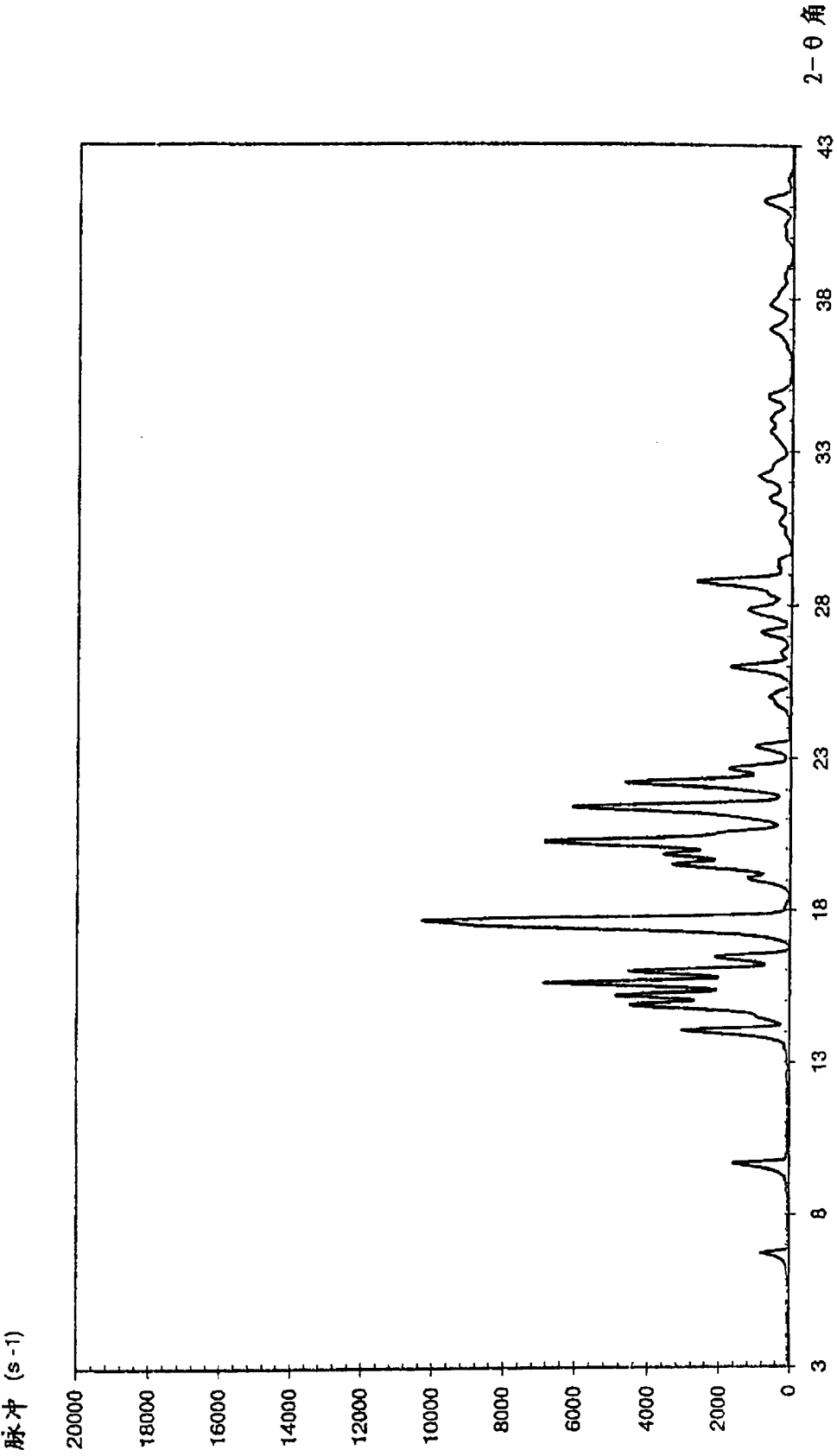


图 8 实施例8-3.3c

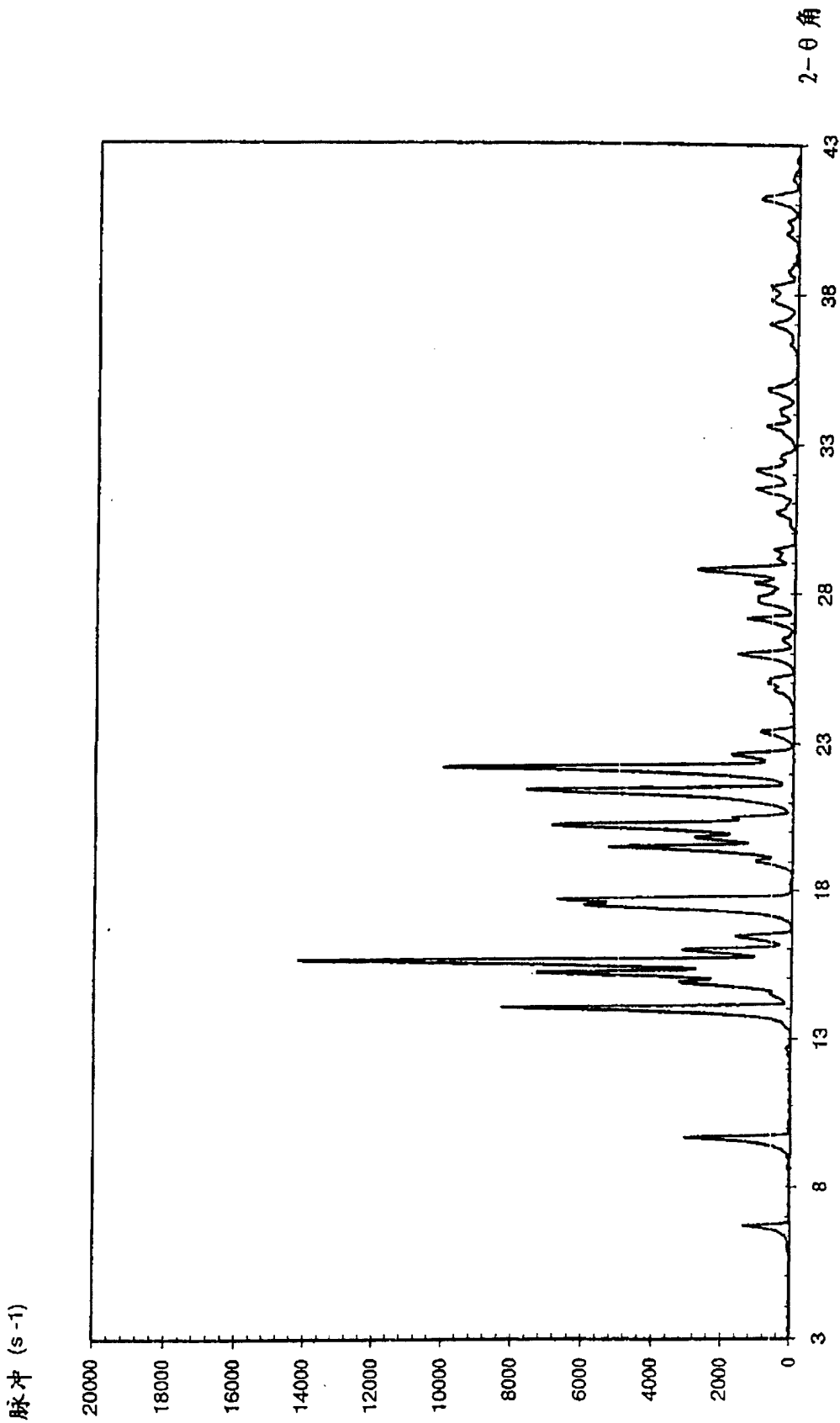


图 9 实施例8-5a

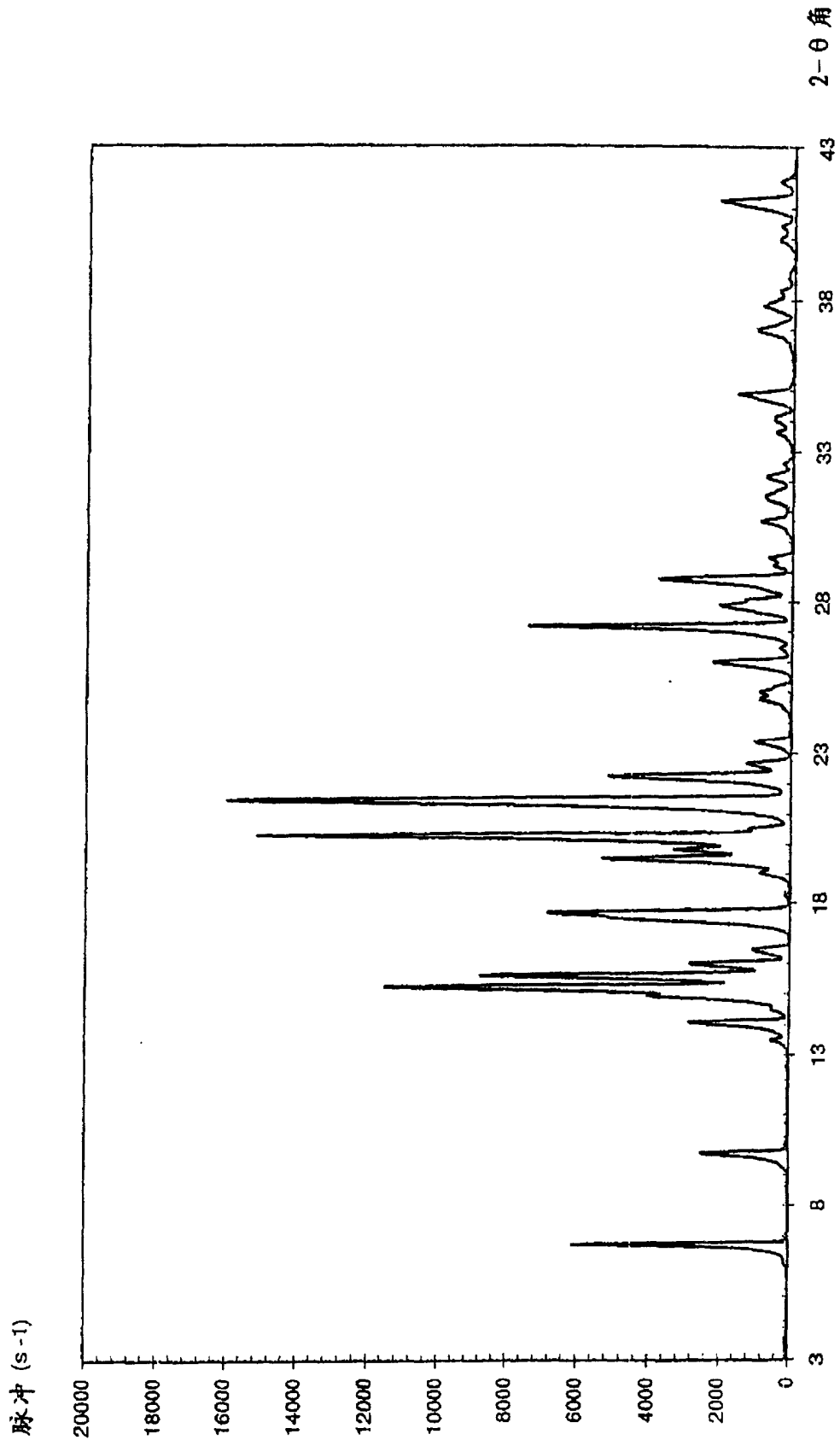


图 10 实施例8-6a

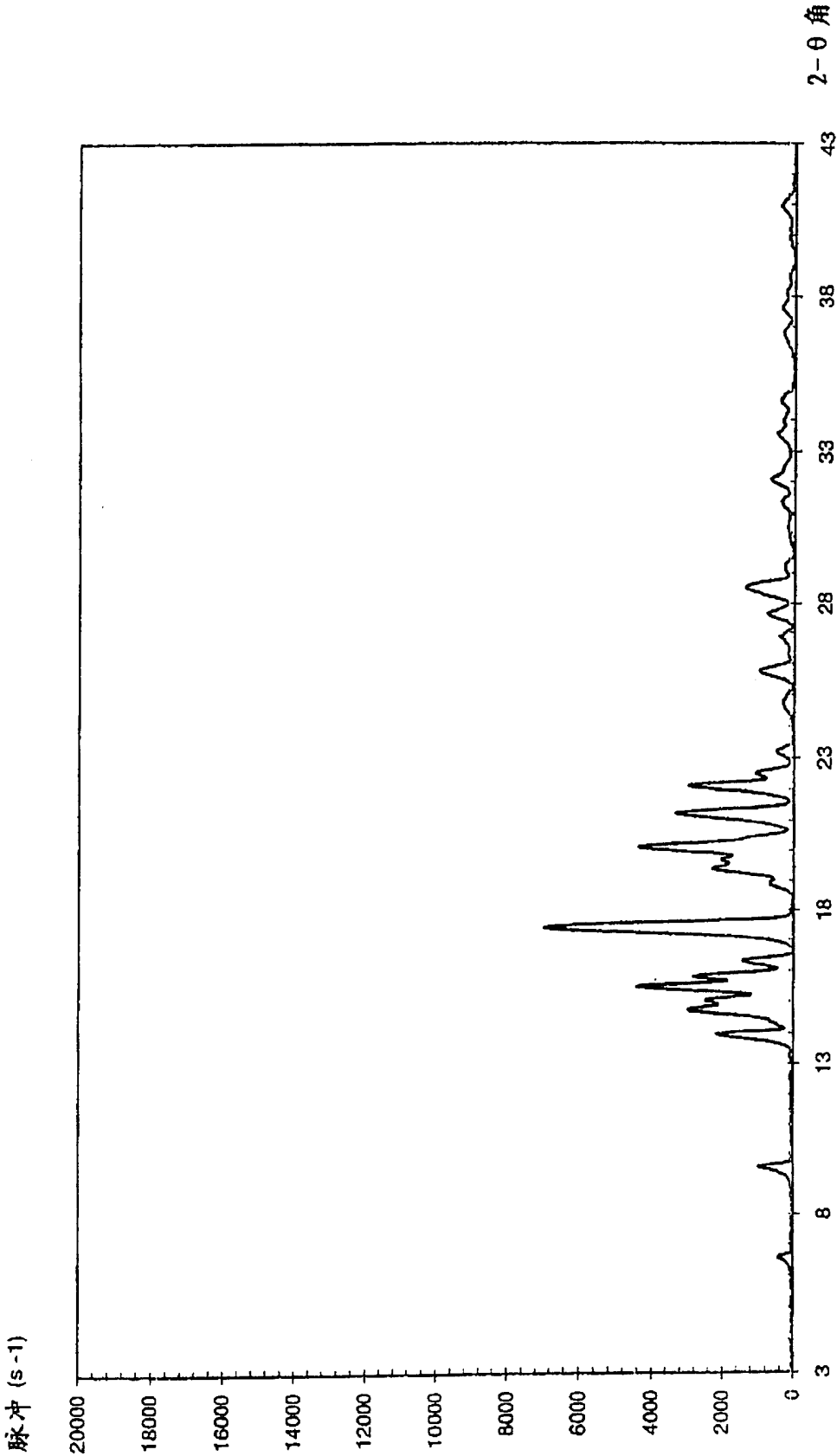


图 11 实施例8-7a

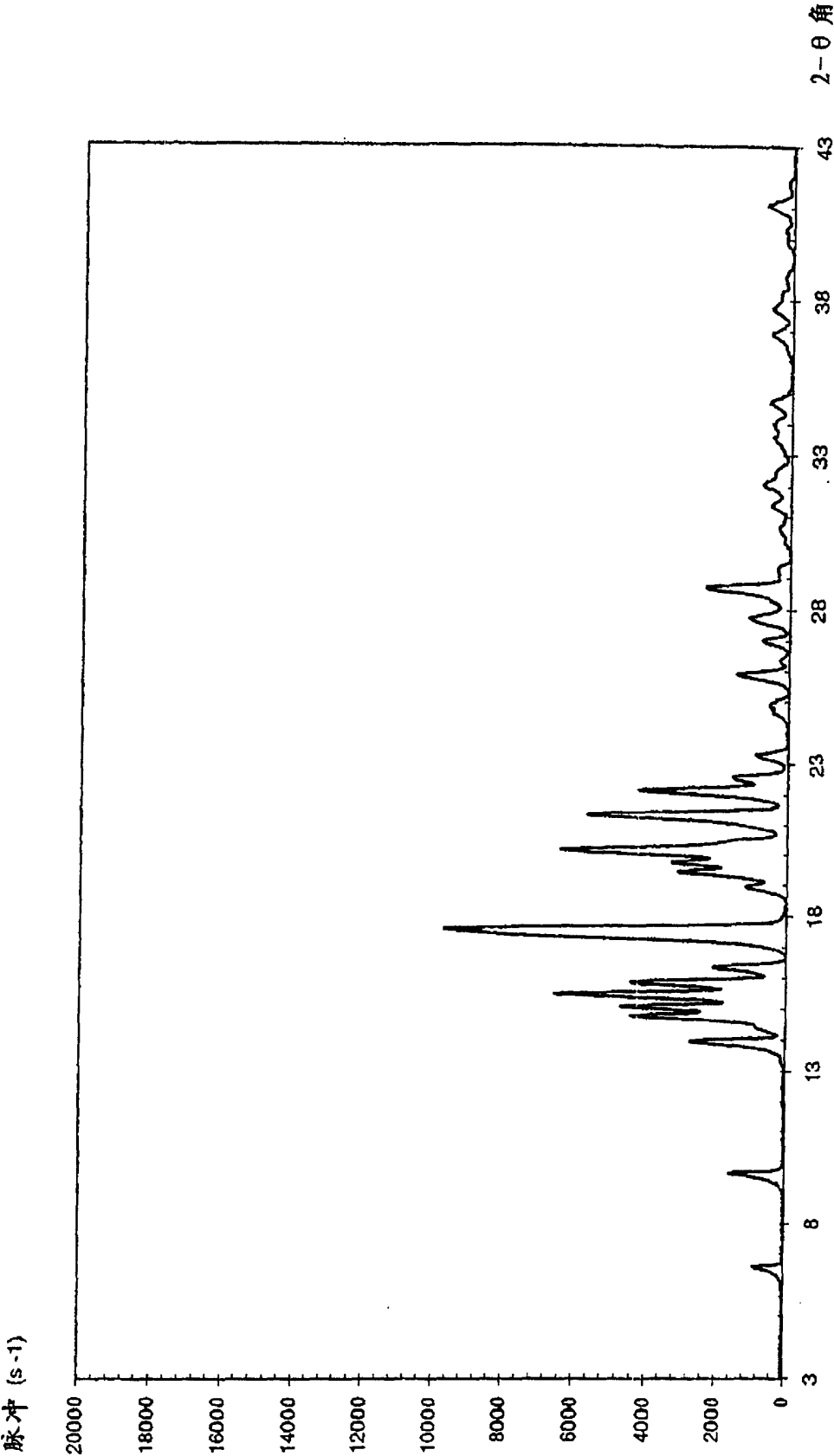


图 12 实施例8-1.3c (干燥的)

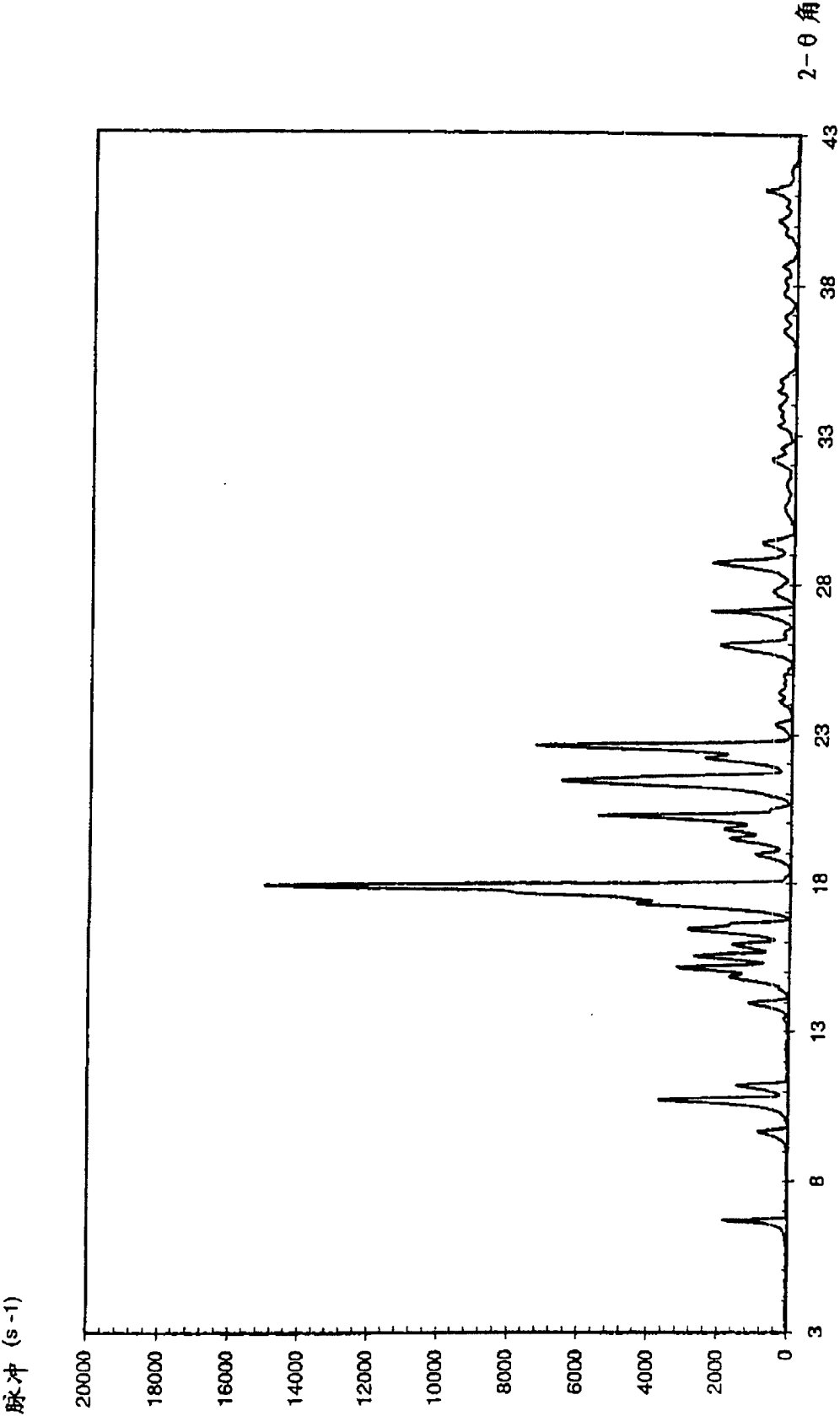


图 13 实施例8-1.3a (干燥的)

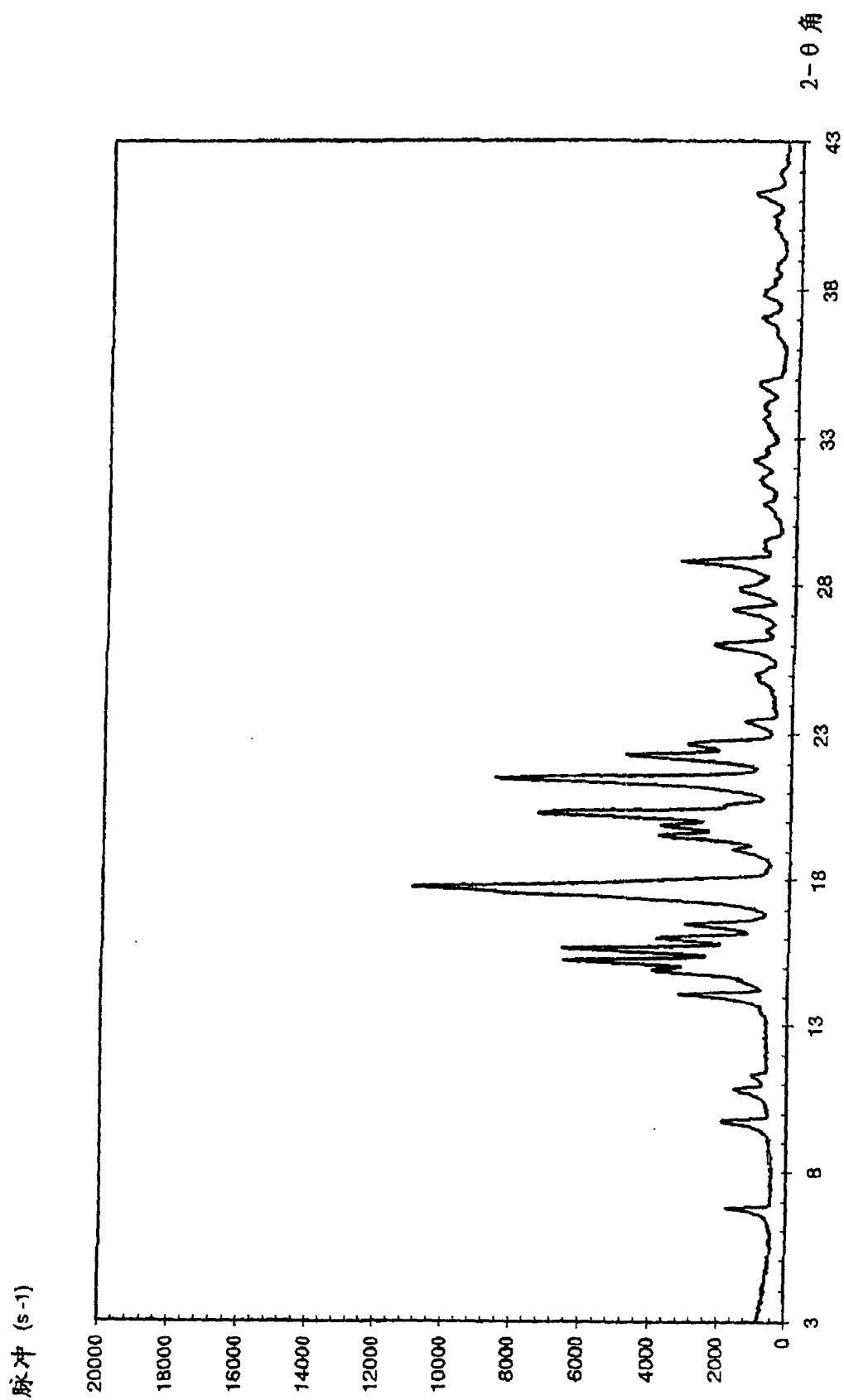


图 14 实施例8-3.3c (干燥的)

