

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780036855.8

[51] Int. Cl.

G03F 7/031 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

C07C 59/205 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月2日

[11] 公开号 CN 101523289A

[22] 申请日 2007.9.24

[21] 申请号 200780036855.8

[30] 优先权

[32] 2006.10.3 [33] EP [31] 06121655.2

[86] 国际申请 PCT/EP2007/060093 2007.9.24

[87] 国际公布 WO2008/040650 英 2008.4.10

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.2

[71] 申请人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J·罗杰斯 J·本克霍夫

K·鲍威尔 T·琼 K·迪特利克

P·海奥茨 J·-L·伯鲍姆

T·沃格尔 R·休斯勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 李炳爱

权利要求书6页 说明书45页

[54] 发明名称

包含苯甲酰甲酸酯型光引发剂的可光固化组合物

[57] 摘要

本发明提供一种可UV固化的着色组合物，其包含(a)至少一种选择的烯键式不饱和可光聚合的化合物；(b)至少一种选择的固化剂；和(c)至少一种选择的着色剂。

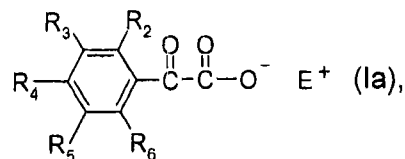
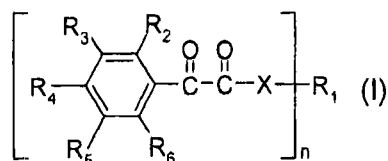
1. 一种可光固化组合物, 其包含:

- (a) 至少一种烯键式不饱和可光聚合的化合物;
 (b) 至少一种固化剂; 和
 (c) 至少一种着色剂;

特征在于该烯键式不饱和可光聚合的化合物(a)是聚酯丙烯酸酯; 固化剂(b)是苯甲酰甲酸酯型光引发剂化合物; 和着色剂(c)是UV-和短可见光吸收性非白色着色剂。

2. 根据权利要求 1 的可光固化组合物, 其中着色剂(c)是着色颜料或者染料, 特别是选自下面的着色颜料或者染料: 黄色、橙色、红色、绿色和黑色颜料或者染料。

3. 根据权利要求 1 的可光固化组合物, 其中苯甲酰甲酸酯型固化剂是式 I 或者 Ia 的化合物:



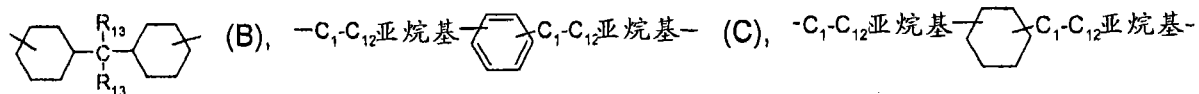
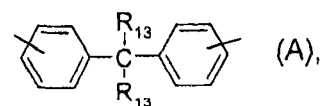
其中

n 是 1 或者 2;

X 是 O、S 或者 NR₁₂;

如果 n 是 1, 则 R₁ 是氢; 任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基; 任选的用 C₁-C₁₂ 烷基、环戊基、环己基、OR₇、SR₇ 和/或 NR₈R₉ 取代的苯基; C₃-C₁₂ 环烷基或者 C₂-C₁₂ 链烯基;

如果 n 是 2, 则 R₁ 是任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 亚烷基; 任选的用 C₁-C₁₂ 烷基、环戊基、环己基、OR₇、SR₇ 和/或 NR₈R₉ 取代的亚苯基; C₃-C₁₂ 亚环烷基或者 C₂-C₁₂ 亚链烯基或者是基团(A)-(D)中之一:



(D);

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 彼此独立的是氢； C_1-C_{20} 烷基，其任选的是用苯基、 OR_7 、 SR_7 和/或 NR_8R_9 取代的； C_2-C_{20} 烷基，其是用一个或多个 O 中断的和任选是用苯基、 OR_7 、 SR_7 和/或 NR_8R_9 取代的； C_3-C_{12} 环烷基； C_2-C_{12} 链烯基；任选用 C_1-C_{12} 烷基、 OR_7 、 SR_7 和/或 NR_8R_9 中的一个或多个取代的苯基；或者是 OR_7 、 SR_7 或者 NR_8R_9 ；

R_7 是氢；任选的用 OH、 OR_{10} 和/或苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基；用一个或多个 O 中断的并任选用 OH、 OR_{10} 和/或苯基取代的 C_2-C_{20} 烷基；任选的用一个或多个 C_1-C_{12} 烷基取代的苯基；

R_8 和 R_9 彼此独立的是氢；任选的用 OH、 OR_{10} 和/或苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基；用一个或多个 O 中断的并任选用 OH、 OR_{10} 和/或苯基取代的 C_2-C_{20} 烷基；任选的用一个或多个 C_1-C_{12} 烷基取代的苯基； COR_{11} ；或者 R_8 和 R_9 与它们连接到其上的 N 原子一起形成 5-、6-或者 7-元环，该环任选的是用 O 或者用 NR_{12} 中断的；

并且其中 R_7 、 R_8 或者 R_8 作为 OR_7 、 SR_7 或者 NR_8R_9 与苯环上另外的取代基或者与苯环的 C 原子形成了 5-或者 6-元环；

R_{10} 是 C_1-C_{20} 烷基；

R_{11} 是 C_1-C_{20} 烷基或者 OR_{10} ；

R_{12} 是氢；任选的用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_1-C_{20} 烷基；用一个或多个 O 中断的并任选用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_2-C_{20} 烷基； C_3-C_{12} 环烷基；任选的用 C_1-C_{12} 烷基、 OR_7 、 SR_7 和/或 NR_8R_9 中的一个或多个取代的苯基；

R_{13} 是氢或者 C_1-C_{20} 烷基；

E 是阳离子。

4. 根据权利要求 1 的可光固化组合物，其包含除了组份(a)和(b)和(c)之外的另外的光引发剂(e)和/或另外的添加剂(d)。

5. 根据权利要求 1 的可光固化组合物，其包含基于总组合物为

0.05-15 重量%的固化剂(b)。

6. 根据权利要求1的可光固化组合物,其包含基于总组合物为1-60重量%的着色剂(c)。

7. 一种固化着色组合物的方法,该方法包括将权利要求1所述的着色组合物施用到基底的至少一个表面上,并用200-600nm范围的光照射该组合物。

8. 根据权利要求7的方法,其中将该组合物以0.1-300 μm 的厚度施用到基底上;随后用200-600nm波长范围的光进行照射。

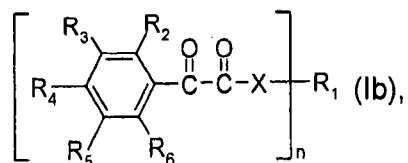
9. 苯甲酰甲酸酯型光引发剂化合物作为固化剂的用途,其用于通过用200-600nm波长范围的光照射来固化着色的UV-可固化的组合物,该组合物包含UV-和短可见光吸收性着色剂。

10. 一种涂覆的基底,其已经在至少一个表面上用权利要求1的着色组合物进行了涂覆。

11. 权利要求1的组合物的用途,其用于制备着色表面涂层,印刷油墨,丝网印刷油墨,胶印油墨,苯胺印刷油墨,粉末涂料,印刷板,粘接剂,复合材料,胶衣涂层,玻纤电缆涂层,丝网印刷模版,抗蚀剂材料,彩色滤光片;用于通过立体平版印刷术来制备三维物体;用于制备光学复制品或者图像记录材料。

12. 根据权利要求7的方法,其用于制备着色表面涂层,印刷油墨,丝网印刷油墨,胶印油墨,苯胺印刷油墨,粉末涂料,印刷板,粘接剂,复合材料,胶衣涂层,玻纤电缆涂层,丝网印刷模版,抗蚀剂材料,彩色滤光片;用于通过立体平版印刷术来制备三维物体;用于制备光学复制品或者图像记录材料。

13. 式(Ib)的化合物,



其中 n 是 1 或者 2;

X 是 O 或者 S; 特别是 O;

如果 n 是 1, 则 R₁ 是支链的 C₃-C₂₀ 烷基或者是 C₅-C₈ 环烷基, 其是

未被取代的或者用线性或者支链的 C₁-C₂₀ 烷基取代的；

如果 n 是 2，则 R₁ 是支链的 C₃-C₂₀ 亚烷基；

R₂、R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 彼此独立的是氢；C₁-C₂₀ 烷基，其是任选的用苯基、OR₇、SR₇ 和/或 NR₈R₉ 取代的；C₂-C₂₀ 烷基，其是用一个或多个 O 中断的并任选的用苯基、OR₇、SR₇ 和/或 NR₈R₉ 取代的；C₃-C₁₂ 环烷基；C₂-C₁₂ 链烯基；苯基，其是任选的用 C₁-C₁₂ 烷基、OR₇、SR₇ 和/或 NR₈R₉ 中的一个或多个取代的；或者是 OR₇、SR₇ 或者 NR₈R₉；

条件是 R₂、R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 中的至少一个是 SR₇；

R₇ 是氢；任选的用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基；用一个或多个 O 中断的并任选的用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基；任选的用一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基取代的苯基；

R₈ 和 R₉ 彼此独立的是氢；任选的用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基；用一个或多个 O 中断的并任选用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基；任选的用一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基取代的苯基；COR₁₁；或者 R₈ 和 R₈ 与它们连接到其上的 N 原子一起形成 5-、6-或者 7-元环，该环任选的是用 O 或者用 NR₁₂ 中断的；

并且其中 R₇、R₈ 或者 R₈ 作为 OR₇、SR₇ 或者 NR₈R₉ 与苯环上另外的取代基或者与苯环的 C 原子形成了 5-或者 6-元环；

R₁₀ 是 C₁-C₂₀ 烷基；

R₁₁ 是 C₁-C₂₀ 烷基或者 OR₁₀；

R₁₂ 是氢；任选的用苯基、OH 和/或 OR₁₀ 取代的 C₁-C₂₀ 烷基；用一个或多个 O 中断的并任选用苯基、OH 和/或 OR₁₀ 取代的 C₂-C₂₀ 烷基；C₃-C₁₂ 环烷基；任选的用 C₁-C₁₂ 烷基、OR₇、SR₇ 和/或 NR₈R₉ 中的一个或多个取代的苯基。

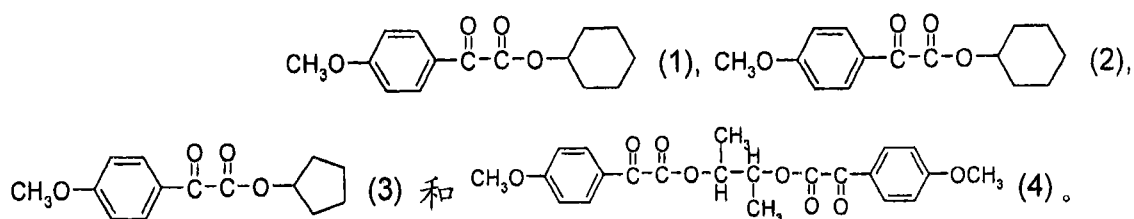
14. 根据权利要求 13 的式(Ib)的化合物，其中

R₄ 是 SR₇；

R₂、R₃、R₅ 和 R₆ 彼此独立的是氢；和

R₇ 是 C₁-C₂₀ 烷基。

15. 下式(1)-(4)的化合物：



16. 一种可光聚合的组合物，其包含：

- (a) 至少一种烯键式不饱和可光聚合的化合物；和
 (b) 作为光引发剂的权利要求 13 所述的式(Ib)的化合物或者权利要求 15 所述的化合物(1)、(2)、(3)或者(4)中的至少一种化合物。

17. 根据权利要求 16 的可光聚合的组合物，其包含除了式(Ib)、(1)、(2)、(3)或者(4)的光引发剂(b)之外的至少一种另外的光引发剂(b1)和/或另外的共引发剂(d)和/或其它添加剂(e)。

18. 根据权利要求 16-17 任何一项的可光聚合的组合物，其包含 0.05-25 重量%的光引发剂(b)，或者光引发剂(b)和(b1)，基于该组合物。

19. 一种光聚合含有烯键式不饱和双键化合物的方法，其包括用 150-600nm 范围的电磁辐射或者用电子束或者用 X 射线照射根据权利要求 16-18 任何一项的组合物。

20. 权利要求 13 所述的式(Ib)的化合物或者权利要求 15 所述的化合物(1)、(2)、(3)或者(4)作为光引发剂的用途。

21. 根据权利要求 16-18 任何一项组合物的用途，其用于生产着色和非着色油漆和清漆，粉末涂料，印刷油墨，印刷板，粘接剂，压敏粘接剂，牙齿组合物，胶衣涂层，光致抗蚀剂，电镀抗蚀剂，蚀刻抗蚀剂，液体和干燥膜二者，焊接抗蚀剂，制造彩色滤光片的抗蚀剂，在等离子体显示器面板、场致发光显示器和 LCD、LCD 的隔离器制造过程中产生结构的抗蚀剂，对于全息照相数据存储(HDS)，作为封装电气和电子部件的组合物，用于生产磁记录材料，微机械零件，波导管，光开关，电镀掩模，蚀刻掩模，彩色校样系统，玻纤电缆涂料，丝网印刷模版，用于通过立体平版印刷术来生产三维物体，作为图像记录材料，用于全息记录，微型电子电路，脱色材料，图像记录材料的脱色材料，用于使用图像记录材料的微胶囊，作为用于 UV 和可见光激光直接成像系统的光致抗蚀剂材料，作为用于在印刷电路板的顺序累积层中形成电介质层

的光致抗蚀剂材料。

22. 根据权利要求 19 的方法, 其用于生产着色和非着色油漆和清漆, 粉末涂料, 印刷油墨, 印刷板, 粘接剂, 压敏粘接剂, 牙齿组合物, 胶衣涂层, 电子用光致抗蚀剂, 电镀抗蚀剂, 蚀刻抗蚀剂, 液体和干燥膜二者, 焊接抗蚀剂, 制造用于多种显示应用中的彩色滤光片的抗蚀剂, 在等离子体显示器面板、场致发光显示器和 LCD、LCD 的隔离器制造过程中产生结构的抗蚀剂, 用于全息照相数据存储(HDS), 作为封装电气和电子部件的组合物, 用于生产磁记录材料, 微机械零件, 波导管, 光开关, 电镀掩模, 蚀刻掩模, 彩色校样系统, 玻纤电缆涂料, 丝网印刷模版, 用于通过立体平版印刷术来生产三维物体, 作为图像记录材料, 用于全息记录, 微型电子电路, 脱色材料, 图像记录材料的脱色材料, 用于使用图像记录材料的微胶囊, 作为用于 UV 和可见光激光直接成像系统的光致抗蚀剂材料, 作为用于在印刷电路板的顺序累积层中形成电介质层的光致抗蚀剂材料。

23. 涂覆基底, 其在至少一个表面上用权利要求 16 的组合物进行涂覆。

包含苯甲酰甲酸酯型光引发剂的可光固化组合物

本发明涉及新的光引发剂和着色可光固化组合物以及涉及它们的固化方法。

目前的UV固化工艺受到将具有足够的遮盖力的着色彩色膜固化的能力的限制。这个问题例如特别是存在于黄色，橙色，红色，绿色和黑色中，尤其是如果在明亮的颜色中施用。造成这种缺点的主要原因是颜料在UV范围和短波长可见光范围内固有的吸光性，这阻止了所述的光进入到膜中。所以没有形成来自光引发剂的足够的自由基来充分的交联整个膜。由于对于表面固化来说光是充足的，因此这样的膜表现出光泽性和干燥表面，但是接近于基底时交联减少或者涂层仍然是液态或者粘性的。差的全固化（through-curing）导致了膜性能的缺陷例如降低的粘附性、降低的机械性能和耐化学品性以及对基底的保护。目前仅仅白色和淡色调不透明膜能够使用双酰基氧化膦型光引发剂来进行固化。迄今为止明亮的颜色仅仅在薄的、通常非不透明的膜中进行固化。为了实现明亮的颜色的完全不透明膜的固化，经常需要施涂和固化几种单个的层，这限制了UV-固化工艺的优势，例如在节能和节省空间方面的优势。

现在已经发现苯甲酰甲酸酯型光引发剂能够提高明亮的彩色UV-可固化配料的固化性能，即全固化性。苯甲酰甲酸酯作为光引发剂已知自例如US4475999、US4038164、US6048660、WO00/56822和EP965621，但是迄今为止还没有教导其适于固化彩色的，特别是黄色、橙色、红色、绿色和黑色的UV-可固化的配料。令人惊讶的，这些光引发剂没有显示出有技术的双酰基氧化膦光引发剂类型所表现出的长波长吸收性。苯甲酰甲酸酯显示出，能够显著的提高明亮的颜色、更高的膜厚和更高的着色剂负载量的组合物的固化性能，因此能够实现现在单个施涂固化步骤中固化不透明的UV可固化膜。

本发明的主题因此是一种可光固化组合物，其包含：

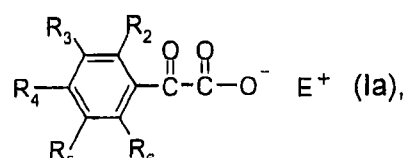
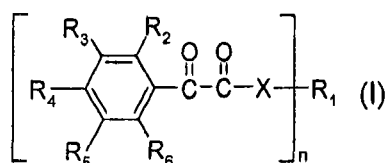
- (a)至少一种烯键式不饱和可光聚合的化合物；
- (b)至少一种固化剂；和
- (c)至少一种着色剂；

特征在于烯键式不饱和可光聚合的化合物(a)是聚酯丙烯酸酯；固化

剂(b)是苯甲酰甲酸酯型光引发剂化合物;和着色剂(c)是UV-和短可见光吸收性非白色着色剂。

苯甲酰甲酸酯型化合物对应于苯甲酰甲酸、它的酯类、硫代酯、酰胺和盐以及相应的衍生物,特别是具有烷氧基-、(任选取代的)苯氧基-、烷硫基-或者(任选取代的)苯硫基-取代基的衍生物。

特别的该苯甲酰甲酸酯型固化剂是式 I 或者 Ia 的化合物:

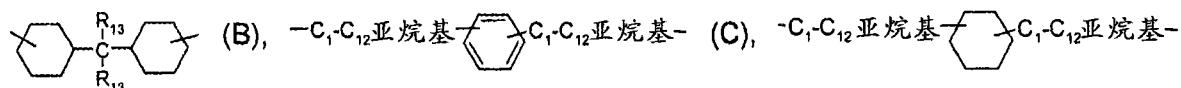
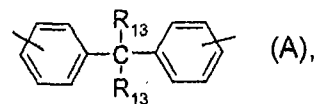


其中 n 是 1 或者 2;

X 是 O、S 或者 NR₁₂;

如果 n 是 1, 则 R₁ 是氢;任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基;用一个或多个 O 中断的并任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基;任选的用 C₁-C₁₂ 烷基,环戊基,环己基,OR₇,SR₇和/或 NR₈R₉ 取代的苯基;C₃-C₁₂ 环烷基或者 C₂-C₁₂ 链烯基;

如果 n 是 2, 则 R₁ 是任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基;用一个或多个 O 中断的并任选的用 OR₇ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 亚烷基;任选的用 C₁-C₁₂ 烷基,环戊基,环己基,OR₇,SR₇和/或 NR₈R₉ 取代的亚苯基;C₃-C₁₂ 亚环烷基或者 C₂-C₁₂ 亚链烯基或者是基团(A)-(D)中之一:



(D);

R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 彼此独立的是氢; C₁-C₂₀ 烷基,其任选的是用苯基,OR₇,SR₇和/或 NR₈R₉ 取代的; C₂-C₂₀ 烷基,其是用一个或多个 O 中断的和任选是用苯基,OR₇,SR₇和/或 NR₈R₉ 取代的; C₃-C₁₂ 环烷基; C₂-C₁₂ 链烯基;任选用 C₁-C₁₂ 烷基,OR₇,SR₇和/或 NR₈R₉ 中的一个或多个取代的苯基;或者是 OR₇,SR₇,或者 NR₈R₉;

R_7 是氢, 任选的用 OH, OR_{10} 和/或苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选用 OH, OR_{10} 和/或苯基取代的 C_2-C_{20} 烷基; 任选的用一个或多个 C_1-C_{12} 烷基取代的苯基;

R_8 和 R_9 彼此独立的是氢, 任选的用 OH, OR_{10} 和/或苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选用 OH, OR_{10} 和/或苯基取代的 C_2-C_{20} 烷基; 任选的用一个或多个 C_1-C_{12} 烷基取代的苯基; COR_{11} ; 或者 R_8 和 R_9 与它们连接到其上的 N 原子一起形成 5-、6-或者 7-元环, 该环任选的是用 O 或者用 NR_{12} 中断的;

并且其中 R_7 , R_8 或者 R_8 作为 OR_7 , SR_7 或者 NR_8R_9 与苯环上另外的取代基或者与苯环的 C 原子形成了 5-或者 6-元环;

R_{10} 是 C_1-C_{20} 烷基;

R_{11} 是 C_1-C_{20} 烷基或者 OR_{10} ;

R_{12} 是氢; 任选的用苯基, OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_1-C_{20} 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_2-C_{20} 烷基; C_3-C_{12} 环烷基; 任选的用 C_1-C_{12} 烷基, OR_7 , SR_7 和/或 NR_8R_9 中的一个或多个取代的苯基;

R_{13} 是氢或者 C_1-C_{20} 烷基;

E 是阳离子。


C_1-C_{20} 烷基是线性或者支链的并且是例如 C_1-C_{18} -, C_1-C_{14} -, C_1-C_{12} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 -或者 C_1-C_4 烷基。例子是甲基, 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, 十二烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十八烷基和二十烷基。

支链的 C_3-C_{20} 烷基是例如支链的 C_3-C_{18} -, C_3-C_{14} -, C_3-C_{12} -, C_3-C_8 -, C_3-C_6 -或者 C_3-C_4 烷基, 例如异丙基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 2, 2-二甲基丙基, 1-(1-甲基乙基)-2-甲基-丙基, 2, 4, 4-三甲基戊基, 2-乙基己基等等, 特别是异丙基, 异丁基, 2, 2-二甲基丙基或者 1-(1-甲基乙基)-2-甲基-丙基。

C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_4 烷基具有与上面给出的高到相应的 C 原子数的 C_1-C_{20} 烷基相同的含义。

用一个或多个 O 中断的 C_2-C_{20} 烷基是例如用 O 中断的 1-9, 1-7 或

者1次或者2次。在该基团用大于1个的O中断的情况中,所述的O原子彼此是用至少一个亚甲基基团隔开的,即该O-原子是非连续的。例子是下面的结构单元 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y-\text{CH}_3$ 其中 $y=1-9$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或者 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

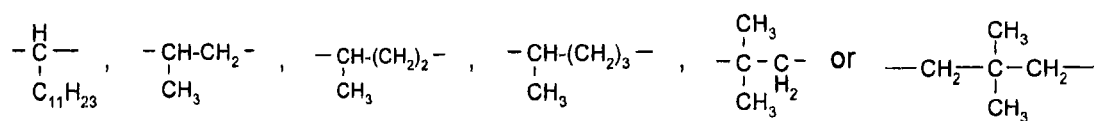
C_3-C_{12} 环烷基是例如环丙基, 环戊基, 环己基, 环辛基, 环十二烷基, 特别是环戊基和环己基, 优选环己基。在本申请上下文中的 C_3-C_{12} 环烷基被理解为至少包含一个环的烷基。例如甲基环戊基, 甲基-或者二甲基环己基, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_3$, 以及桥联或者稠合的环体系, 例如  等同样包含在所述的术语中。

C_5-C_8 环烷基(其是未被取代的或者用线性或者支链的 C_1-C_{20} 烷基取代的)是例如环戊基, 环己基, 环辛基, 环十二烷基, 特别是环戊基和环己基, 甲基环戊基, 甲基环己基, 乙基环戊基, 乙基环己基, 丙基环戊基, 丙基环己基, 异丙基环戊基, 异丙基环己基, 叔丁基环戊基, 叔丁基环己基, 等等。

C_2-C_{12} 链烯基是单或者多不饱和的、线性或者支链的, 并且是例如 C_2-C_8- , C_2-C_6- 或者 C_2-C_4 链烯基。例子是烯丙基, 甲基烯丙基, 乙烯基, 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-己烯基或者 7-辛烯基, 特别是烯丙基或者乙烯基。

取代的苯基是例如在苯环上被取代 1-5 次, 例如 1 次、2 次或者 3 次, 特别是 1 次或者 2 次。

C_1-C_{20} 亚烷基是线性或者支链的亚烷基, 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, 亚辛基, 亚壬基, 亚癸基, 亚十二烷基, 亚十四烷基, 亚十六烷基或者亚十八烷基。特别的, X 是 C_1-C_{12} 亚烷基, 例如亚乙基, 亚癸基,



用一个或多个 O 中断的 C_2-C_{20} 亚烷基是例如被 O 中断 1-9 次, 例如 1-7 次或者 1 次或者 2 次。这产生了结构单元例如诸如 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y-$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y-\text{CH}_2-$, 这里 $y=1-9$,

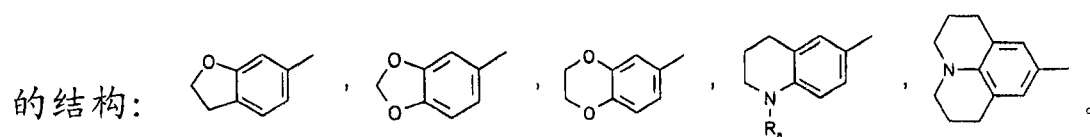
$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或者
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。中断原子是非连续的。

支链的 C_3-C_{20} 亚烷基是例如 1-甲基亚乙基, 1, 1-二甲基亚乙基, 1, 2-二甲基亚乙基, 1-甲基亚丙基, 2-甲基-亚丙基等等, 特别是 1, 2-二甲基亚乙基。

C_3-C_{12} 亚环烷基是例如亚环丙基, 亚环戊基, 亚环己基, 亚环辛基, 亚环十二烷基, 特别亚环戊基和亚环己基, 优选亚环己基。但是, C_3-C_{12} 亚环烷基还可以是例如结构单元例如 $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})-\text{C}_6\text{H}_{10}-$, 其中 x 和 y 彼此独立的是 0-6, 并且 $x+y \leq 6$, 或者是 $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})-\text{C}_5\text{H}_8-$, 其中 x 和 y 彼此独立的是 0-7, 并且 $x+y \leq 7$ 。

C_2-C_{12} 亚链烯基是单-或者多不饱和的, 并且是例如亚乙烯基, 1-亚丙烯基, 1-亚丁烯基, 3-亚丁烯基, 2-亚丁烯基, 1, 3-亚戊二烯基, 5-亚己烯基或者 7-亚辛烯基。

如果 R_7 、 R_8 或者 R_9 作为 OR_7 , SR_7 或者 NR_8R_9 与苯环上的另外的取代基或者与苯环上的 C 原子形成 5-或者 6-元环, 则其包含了例如下面



如果 R_8 和 R_8 , 与它们连接到其上的 N 原子, 形成了 5-, 6-或者 7-元环(其可以用 -O- 或者用 -NR₁₁- 中断), 则形成了饱和的或者不饱和的环, 例如氮丙啶, 吡咯, 吡咯烷, 咪唑, 吡啶, 1, 3-二嗪, 1, 2-二嗪, 哌啶或者吗啉。

E 是一种能够形成阳离子的基团, 并因此是一种适于作为式 Ia 的苯甲酰甲酸根阴离子的抗衡离子 E^+ 的基团。合适的离子是无机或者有机阳离子。

这些 E 的例子是碱金属例如 Li, Na, K, 或者 Cs, 特别锂或者钠, 碱土金属例如诸如 Mg, Ca, Zn, Cu; 氧化态为 3+ 的金属阳离子例如诸如 Al, 氧化态为 4+ 的金属阳离子例如诸如 Sn 或者 Ti(很显然具有大于 1 的正价的抗衡离子的情况中, 存在着相应数目的苯甲酰甲酸根阴离子); “镧”阳离子例如季铵化合物, 铵, 四烷基铵, 三烷基芳基铵, 二烷基二芳基铵, 三烷基烷基铵, 四芳基铵, 四烷基磷, 三烷基芳基磷, 二

烷基二芳基磷，三芳基烷基磷，四芳基磷，特别是铵或者四烷基铵。

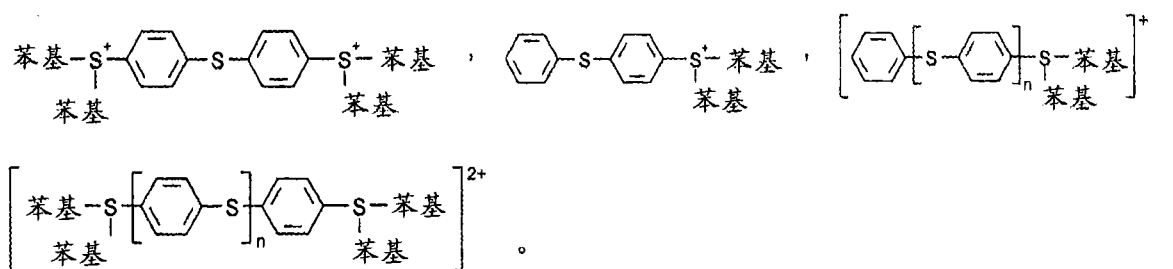
四烷基铵的例子特别是四甲基铵和四丁基铵，但是三烷基铵离子例如三甲基铵也是合适的。合适的磷和铵抗衡离子是式 $^+PR_wR_xR_yR_z$ 和 $^+NR_wR_xR_yR_z$ 的这些，这里 R_w, R_x, R_y, R_z 彼此独立的是氢，未被取代的或者取代的烷基，环烷基，链烯基，苯基或者芳基烷基。用于这些烷基，环烷基，链烯基，苯基或者芳基烷基基团的取代基是例如卤素，羟基，杂环烷基(例如环氧基，氮丙啶基，氧杂环丁烷基，呋喃基，吡咯烷基，吡咯基，苯硫基，四氢呋喃基等等)，二烷基氨基，氨基，羧基，烷基-和芳基羰基和芳氧基-和烷氧基羰基。

该四价氮还可以是5-或者6-元环的一部分，在这种情况下该环可以又与其他环体系进行稠合。这些体系还可以包含另外的杂原子例如S, N, O。该四价氮还可以是多环体系的一部分，例如氮鎓螺浆烷。这些体系还可以包含另外的杂原子例如S, N, O。

同样合适的是多铵盐和多磷盐，特别双盐，在其中可以存在与用于上述的“单”化合物相同的取代基。

其它的硼酸根(其可以使用)的正抗衡离子 E^+ 是鎓离子例如碘鎓或者铊离子。

这样的抗衡离子是如EP555058和EP690074中所述的式 $R_q = \begin{matrix} R_o \\ | \\ S^+ \\ | \\ R_p \end{matrix}$ 的基团。同样令人感兴趣的抗衡离子是：



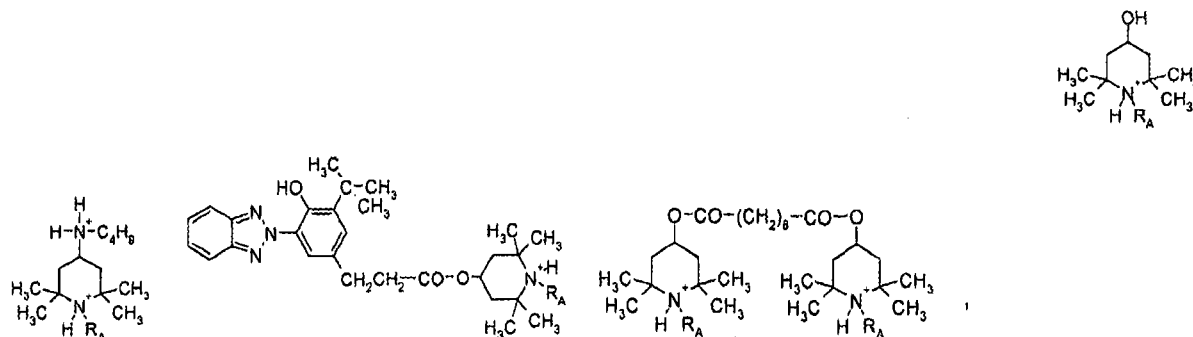
另外令人感兴趣的抗衡离子是碘鎓阳离子，例如诸如 $\text{R}_x-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_y$ 。

E 是例如氧化态为+1的金属阳离子， $N^+R_wR_xR_yR_z$ 或者 $P^+R_wR_xR_yR_z$ ，其中 R_w, R_x, R_y, R_z 彼此独立的是氢， C_1-C_{20} 烷基，苯基；用OH或者苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基；用OH或者 C_1-C_4 烷基取代的苯基。

E 优选是 $Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, N^+R_wR_xR_yR_z$ 或者 $P^+R_wR_xR_yR_z$ ；特别

是 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{N}^+\text{R}_w\text{R}_x\text{R}_y\text{R}_z$ 或者 $\text{P}^+\text{R}_w\text{R}_x\text{R}_y\text{R}_z$ 。

优选的是 Na, Li, K, Mg, 四乙基铵, 四丁基铵, 四(1-羟基-3-甲基-丁-3-基)铵, 四丁基磷, 三苯基乙基磷,



其中 R_A 是氢或者甲基。

单价阳离子 E 是优选的。

苯甲酰甲酸酯化合物以光引发剂著称。本领域技术人员熟悉制备这样的化合物的方法, 并且几种这种类型的化合物是市售的, 例如由 Ciba Specialty Chemicals 提供的 IRGACURE®754, 或者 α -氧代苯醋酸甲基酯。该化合物的例子以及它们的制备在下面给出: J.V.Crivello, K.Dietliker 在 *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization*, 第二版, *Chemistry & Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, 第 III 卷 1998, J.Wiley 和 Sons; K.Dietliker 的 *A compilation of Photoinitiators Commercially available for UV today*, SITA Technology, Edinburgh, 2002; 以及 US4038164, US1534320, US4475999, WO00/56822, EP965621, US6048660; WO06/067061 中。

在本发明的包含烯键式不饱和组份和着色剂的组合物中优选的是式 I 的化合物, 其中 X 是 O 或者 NR_{12} , 特别是 O。

在所述的组合物中, 如果 n 是 1, 则 R_1 是氢; 任意的用 OR_7 和/或苯基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任意的用 OR_7 和/或苯基取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基; 任意的用 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、环己基、 OR_7 和/或 NR_8R_9 取代的苯基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基或者 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基。

或者如果 n 是 1, 则 R_1 是例如氢; 任意的用 OR_7 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任意的用 OR_7 取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基; 任意的用 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 OR_7 和/或 NR_8R_9 取代的苯基; 环戊基, 环己基或者烯丙基。

优选如果 n 是 1, 则 R_1 是氢; 任意的用 OR_7 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; 用

1个或2个O中断的并任选的用OR₇取代的C₂-C₁₂烷基;任选的用C₁-C₄烷基、OR₇和/或NR₈R₉取代的苯基;环戊基、环己基或者烯丙基。

特别优选如果n是1,则R₁是氢;任选的用OR₇取代的C₁-C₈烷基;用1个或2个O中断的并任选的用OR₇取代的C₂-C₁₂烷基;环戊基、环己基或者烯丙基,并且特别的,如果n是1,则R₁是氢;任选的用甲氧基取代的C₁-C₆烷基;用1个或2个O中断的并任选的用甲氧基取代的C₂-C₁₂烷基;环戊基或者环己基。

在本发明的包含烯键式不饱和组份和着色剂的组合物中,在式I的化合物中,

如果n是2,则R₁是例如表示用OR₇和/或苯基任选取代的C₁-C₂₀亚烷基;用一个或多个O中断的并任选的用OR₇和/或苯基取代的C₂-C₂₀亚烷基;任选的用C₁-C₁₂烷基、环己基、OR₇和/或NR₈R₉取代的亚苯基;C₅-C₁₂亚环烷基或者C₂-C₁₂亚链烯基或者是基团(A)、(B)、(C)或者(D)中之一。

特别是如果n是2,则R₁是C₁-C₂₀亚烷基;用一个或多个O中断的C₂-C₂₀亚烷基;任选的用C₁-C₄烷基、OR₇和/或NR₈R₉取代的亚苯基;C₅-C₁₀亚环烷基或者C₂-C₆亚链烯基或者是基团(A)、(B)、(C)或者(D)中之一。

优选如果n是2,则R₁是C₁-C₁₂亚烷基;用一个或多个O中断的C₂-C₁₂亚烷基;任选的用C₁-C₄烷基、OR₇和/或NR₈R₉取代的亚苯基;C₅-C₁₀亚环烷基或者C₄-C₆亚链烯基,特别是C₁-C₆亚烷基;用一个或多个O中断的C₂-C₆亚烷基。

n优选是1。

在所述的组合物中,R₂,R₃,R₄,R₅和R₆例如彼此独立的是C₁-C₁₂烷基,其任选的是用苯基,OR₇,SR₇和/或NR₈R₉取代的;C₂-C₁₂烷基,其是用一个或多个O中断的和任选是用苯基,OR₇,SR₇和/或NR₈R₉取代的;C₅-C₁₂环烷基;C₂-C₁₂链烯基;任选用C₁-C₁₂烷基,OR₇,SR₇和/或NR₈R₉中的一个或多个取代的苯基;或者是氢,OR₇,SR₇,或者NR₈R₉。

特别的R₂和R₆是氢;和R₃,R₄和R₅彼此独立的是C₁-C₄烷基,其任选的用苯基、OR₇和/或NR₈R₉取代;用1个或2个O中断的C₂-C₆烷基;环己基;烯丙基;任选的用1个或者2个C₁-C₄烷基、OR₇和/或

NR₈R₉取代的苯基；或者是氢，OR₇，SR₇，或者NR₈R₉。优选的是组合物，其中R₂，R₅和R₆是氢；和R₃和R₄彼此独立的是C₁-C₄烷基，OR₇，SR₇或者NR₈R₉；并且特别是这样，其中R₂，R₃，R₅和R₆是氢；R₄是OR₇或者SR₇，特别是SR₇。

R₇是例如氢，任选的用OH，OR₁₀和/或苯基取代的C₁-C₁₂烷基；用一个或多个O中断的并任选的用OH，OR₁₀和/或苯基取代的C₂-C₁₂烷基；任选的用一个或多个C₁-C₆烷基取代的苯基；优选R₇是氢，C₁-C₄烷基；用1个或2个O中断的并任选的用OH和/或OR₁₀取代的C₂-C₆烷基；任选的用1个或2个C₁-C₄烷基取代的苯基；特别优选的R₇是甲基或者苯基。

R₈和R₉例如彼此独立的是氢，任选的用OH，OR₁₀和/或苯基取代的C₁-C₁₂烷基；用一个或多个O中断的并任选用OH，OR₁₀和/或苯基取代的C₂-C₁₂烷基；任选的用一个或多个C₁-C₁₂烷基取代的苯基；COR₁₁；或者R₈和R₉与它们连接到其上的N原子一起形成5-、6-或者7-元环，该环任选的是用O或者用NR₁₂中断的；或者R₇，R₈或者R₉作为OR₇，SR₇或者NR₈R₉与苯环上另外的取代基或者与苯环的C原子形成了5-或者6-元环；

R₈和R₉例如优选彼此独立的是氢；任选的用OH、OR₁₀和/或苯基取代的C₁-C₄烷基；用1个或2个O中断的并任选用OH和/或OR₁₀取代的C₂-C₆烷基；任选的用1个或2个C₁-C₄烷基取代的苯基；COR₁₁；或者R₈和R₉与它们连接到其上的N原子一起形成6-元环，该环任选的是用O或者用NR₁₂中断的；

和其中R₇、R₈或者R₉连同OR₇，SR₇或者NR₈R₉与苯环上另外的取代基或者与苯环的C原子形成了5-或者6-元环；

特别的R₈和R₉例如彼此独立的是氢，C₁-C₄烷基；用1个或2个O中断的并任选用OH和/或OR₁₀取代的C₂-C₆烷基；任选的用1个或2个C₁-C₄烷基取代的苯基或者是COR₁₁；或者R₈和R₉与它们连接到其上的N原子一起形成6-元环，该环任选的是用O或者用NR₁₂中断的。

特别的R₈和R₉彼此独立的是氢，C₁-C₄烷基；用1个或2个O中断的并任选用OH和/或OR₁₀取代的C₂-C₆烷基；任选的用1个或2个C₁-C₄烷基取代的苯基或者是COR₁₁。

R₁₀是例如C₁-C₁₂烷基，优选是C₁-C₄烷基，特别是甲基或者乙基。

R_{11} 是例如 C_1 - C_{12} 烷基或者 OR_{10} ; 优选是 C_1 - C_4 烷基或者 OR_{10} ; 特别是甲基, 乙基或者 OR_{10} 。

R_{12} 例如是氢; 任选的用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_1 - C_{20} 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_2 - C_{20} 烷基; C_3 - C_{12} 环烷基; 任选的用 C_1 - C_{12} 烷基, OR_7 , SR_7 和/或 NR_8R_9 中的一个或多个取代的苯基;

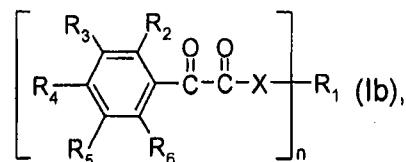
R_{12} 优选是氢; 任选的用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_1 - C_{12} 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_2 - C_{12} 烷基; C_5 - C_{12} 环烷基; 任选的用 C_1 - C_{12} 烷基, OR_7 和/或 NR_8R_9 中的一个或多个取代的苯基;

R_{12} 特别是氢; 任选的用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_1 - C_4 烷基; 用 1 个或 2 个 O 中断的并任选用苯基、OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_2 - C_6 烷基; 环己基; 任选的用 C_1 - C_4 烷基, OR_7 和/或 NR_8R_9 中的一个或两个取代的苯基;

特别是 R_{12} 是氢; 任选的用 OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_1 - C_4 烷基; 用 1 个或 2 个 O 中断的并任选用 OH 和/或 OR_{10} 取代的 C_2 - C_6 烷基。

令人感兴趣的是在下面的实施例中所示的化合物 P-14, P-6, P-4, P-7, P-9, P-8, P-13, P-3, P-12, P-2, P-10, P-11, P-16, P-17, P-22, P-15, 特别是 P-14, P-6, P-4, P-7, P-9, P-8, P-13, P-3, P-12, P-2, P-10, P-11, 特别是 P-14, P-6, P-4, P-7。

本发明另外的主题是式(Ib)新颖的苯甲酰甲酸酯化合物:



其中 n 是 1 或者 2;

X 是 O 或者 S; 特别是 O;

如果 n 是 1, 则 R_1 是支链的 C_3 - C_{20} 烷基或者是 C_5 - C_8 环烷基, 其是未被取代的或者是用线性或者支链的 C_1 - C_{20} 烷基取代的;

如果 n 是 2, 则 R_1 是支链的 C_3 - C_{20} 亚烷基;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 彼此独立的是氢; C_1 - C_{20} 烷基, 其是任选的

用苯基, OR₇, SR₇ 和/或 NR₈R₉ 取代的; C₂-C₂₀ 烷基, 其是用一个或多个 O 中断的并任选的用苯基, OR₇, SR₇ 和/或 NR₈R₉ 取代的; C₃-C₁₂ 环烷基; C₂-C₁₂ 链烯基; 苯基, 其是任选的用 C₁-C₁₂ 烷基, OR₇, SR₇ 和/或 NR₈R₉ 中的一个或多个取代的; 或者是 OR₇, SR₇ 或者 NR₈R₉;

条件是 R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 中的至少一个是 SR₇;

R₇ 是氢; 任选的用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选的用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基; 任选的用一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基取代的苯基;

R₈ 和 R₉ 彼此独立的是氢; 任选的用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选用 OH、OR₁₀ 和/或苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基; 任选的用一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基取代的苯基; COR₁₁; 或者 R₈ 和 R₈ 与它们连接到其上的 N 原子一起形成 5-、6-或者 7-元环, 该环任选的是用 O 或者用 NR₁₂ 中断的;

并且其中 R₇、R₈ 或者 R₈ 作为 OR₇, SR₇ 或者 NR₈R₉ 与苯环上另外的取代基或者与苯环的 C 原子形成了 5-或者 6-元环;

R₁₀ 是 C₁-C₂₀ 烷基;

R₁₁ 是 C₁-C₂₀ 烷基或者 OR₁₀; 和

R₁₂ 是氢; 任选的用苯基, OH 和/或 OR₁₀ 取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 用一个或多个 O 中断的并任选用苯基、OH 和/或 OR₁₀ 取代的 C₂-C₂₀ 烷基; C₃-C₁₂ 环烷基; 任选的用 C₁-C₁₂ 烷基, OR₇, SR₇ 和/或 NR₈R₉ 中的一个或多个取代的苯基。

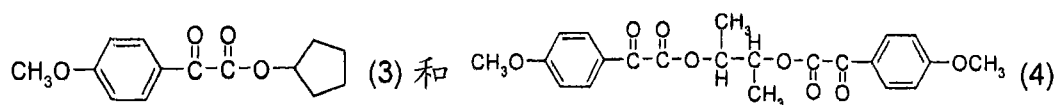
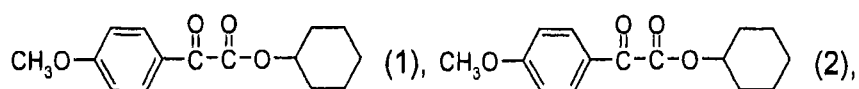
特别令人感兴趣的是式(Ib)的这些化合物, 其中

R₄ 是 SR₇;

R₂, R₃, R₅ 和 R₆ 彼此独立的是氢; 和

R₇ 是 C₁-C₂₀ 烷基。

本发明另外的主题是下面的化合物:



具有支链的烷基或者环烷基酯基的式(Ib)新颖的化合物通常是通过相应的甲基酯化合物的酯交换反应来制备的。

该甲基酯化合物的制备是已知的，并且本领域技术人员熟悉适当的方法。制备这些化合物的例子在上面引用的文献和下面的制备实施例中给出。

优选的是着色的(其是非白色的)的组合物，其包含式 I 或者 Ib 的化合物。

优选在该式 I 和 Ib 化合物中，n 是 1。

特别令人感兴趣的是式 I 和 Ia 的化合物，其中 R_2 ， R_3 ， R_4 ， R_5 或者 R_6 是 OR_7 ，或者 SR_7 ，特别是这样的化合物，其中 R_2 ， R_3 ， R_4 ， R_5 或者 R_6 是 OR_7 。优选 R_4 是 OR_7 。

另外令人感兴趣的是式 I 和 Ia 的化合物，其中 R_7 是 C_1 - C_{20} 烷基，特别是 C_1 - C_4 烷基，特别甲基，或者苯基。重点关注的是式 I 或者 Ia 的化合物，其中 R_4 是 OR_7 或者 SR_7 ， R_3 和 R_5 是 C_1 - C_{20} 烷基。

特别令人感兴趣的是式 I 的化合物，其中如果 n 是 1， R_1 是氢， C_1 - C_{20} 烷基或者用一个或多个 O 中断的 C_2 - C_{20} 烷基。特别的 R_1 是氢，甲基，乙基或者 $-(CH_2CH_2O)_2-CH_3$ 。

令人感兴趣的阳离子 E 特别是金属阳离子和铵离子，特别是 Li，Na，K，Mg 阳离子和四烷基铵，例如诸如四甲基铵或者四丁基铵。

本发明的组合物包含至少一种非白色着色剂(c)。本发明的主题是可光固化组合物，其中着色剂(c)是着色颜料或者染料，特别是选自下面的着色颜料或者染料：黄色、橙色、红色、绿色和黑色颜料或者染料。根据应用的种类，使用有机以及无机颜料作为着色剂。颜料例子是无机颜料例如诸如二氧化钛(例如金红石型或者锐钛矿型)，氧化锌例如锌白，硫化锌，硫酸钡，硅酸铝，硅酸钙，炭黑，氧化铁例如氧化铁黄，氧化铁红，氧化铁黑，铁蓝，亚铬酸铜黑，氧化铬绿，铬绿，紫色(例如锰紫，磷酸钴， $CoLiPO_4$)，铬黄，铬绿，铬酸铅，钼酸铅，钛酸镉和珠光颜料和金属颜料，钛镍黄，群青蓝，钴蓝，钒酸铋，镉黄或者镉红；以及有机颜料，例如单偶氮颜料，双偶氮颜料，双偶氮缩合颜料，及其金属络合物，多环颜料，例如萘颜料，蒽醌颜料，硫靛颜料，或者三苯基甲烷颜料，以及二酮吡咯并吡咯颜料，异吲哚啉酮颜料，例如四氯异吲哚啉酮颜料，异吲哚啉颜料，二噁嗪颜料，苯并咪唑酮颜料和喹诺酞酮颜料，喹吡啶酮颜料，二噁嗪紫，还原颜料，和酞菁颜料。合适的颜料的例子包括用于黑色涂料的炭黑，用于白色涂料的二氧化钛，用于黄色涂料的

二芳基黄或者偶氮颜料，用于蓝色涂料的酞菁蓝和其它酞菁颜料，用于红色涂料的蒽醌红，萘酚红，单偶氮基颜料，喹吡啶酮颜料，蒽醌和菲，用于绿色涂料的酞菁绿和亚硝基系颜料，用于橙色涂料的单偶氮和二偶氮基颜料，喹吡啶酮颜料，蒽醌和菲，以及用于紫色涂料的喹吡啶酮紫，碱性染料颜料和吡唑二噁嗪基颜料。如果还需要着色的涂料例如 aqua，褐色，灰色，粉红等，本领域技术人员公知配制和组合另外的合适的颜料。

作为举例，有机颜料的例子包括色料索引颜料黄 3, 12, 13, 14, 17, 24, 34, 42, 53, 62, 74, 83, 93, 95, 108, 109, 110, 111, 119, 123, 128, 129, 139, 147, 150, 164, 168, 173, 174, 184, 188, 191, 191: 1, 193, 199, 颜料橙 5, 13, 16, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73, 颜料红 2, 4, 5, 23, 48: 1, 48: 2, 48: 3, 48: 4, 52: 2, 53: 1, 57, 57: 1, 88, 89, 101, 104, 112, 122, 144, 146, 149, 166, 168, 177, 178, 179, 181, 184, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 209, 214, 216, 220, 221, 222, 224, 226, 254, 255, 262, 264, 270, 272, 颜料棕 23, 24, 33, 42, 43, 44, 颜料紫 19, 23, 29, 31, 37, 42, 颜料蓝 15, 15: 1, 15: 2, 15: 3, 15: 4, 15: 6, 16, 28, 29, 60, 64, 66, 颜料绿 7, 17, 36, 37, 50, 颜料白 6, 颜料黑 7, 12, 27, 30, 31, 32, 还原红 74, 3, 6-二(3'-氰基-苯基)-2, 5-二氢-吡咯并[3, 4-c]吡咯-1, 4-二酮或者 3-苯基-6-(4'-叔丁基-苯基)-2, 5-二氢-吡咯并[3, 4-c]吡咯-1, 4-二酮。有机颜料另外的例子可以在专论中找到：合适的着色剂包括但不限于：3-二丁基氨基-7-二苄基氨基荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基荧烷，3-二甲基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2, 4-二甲基苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-氯荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(二苄基氨基)荧烷，3-二乙基氨基-7-(二苄基氨基)荧烷，3-二乙基氨基-6-氯-7-甲基荧烷，3-二乙基氨基-7-叔丁基荧烷，3-二乙基氨基-7-羧基乙基荧烷，3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-甲基苯胺基)荧烷，3-二乙基氨基-6-甲基

-7-(4-甲基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-7-甲基荧烷, 3-二乙基氨基-6, 8-二甲基荧烷, 3-二乙基氨基-7-氯荧烷, 3-二乙基氨基-7-氯荧烷, 3-二乙基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-苯并[a]荧烷, 3-二乙基氨基-苯并[c]荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2, 4-二甲基苯胺基)-荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷, 3-二丁基氨基-6-氯-苯胺基荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-甲基苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷, 3-二戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-二戊基氨基-6-甲基-7-(4-2-氯苯胺基)荧烷, 3-二戊基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷, 3-二戊基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷, 3-二戊基氨基-7-(4-氯苯胺基)荧烷, 3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-哌啶子基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-甲基-N-丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-甲基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-正己基氨基)-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-对甲苯氨基)-氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-对甲苯氨基)氨基-7-甲基荧烷, 3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-7-(2-氯苯胺基)-荧烷, 3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-氯-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-四氢糠基-氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-丁基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-异丙基-N-3-戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-乙氧基丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-环己基氨基-6-氯荧烷, 2-甲基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-甲氧基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-氯-3-甲基-6-对(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-二乙基氨基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基-苯胺基荧烷, 2-苯基-6-甲基-6-对(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-苄基-6-对(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 3-甲基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基-苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-6-对(对二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 3-二乙基-氨基-6-对(对二丁基氨基苯基)氨基苯

胺基荧烷, 2, 4-二甲基-6-[(4-二甲基氨基)-苯胺基]荧烷。

同样合适的着色剂由 W.Herbst, K.Hunger 在“Industrial organic Pigments: production, properties, applications”第3完全修订版, 2004, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30576-9 中进行了描述, 该公开在此引入作为参考。

着色剂可以以单一的化合物或者彼此组合或者与另外的成色化合物组合来使用。

优选的是如上所述的非蓝色无机或者有机颜料。

在本发明上下文中, 上述的白色颜料例如诸如二氧化钛或者氧化锌不被认为是这样的着色剂(c), 而仅仅是作为“调整色光”成分来增亮非白色着色剂(c)的色调。即, 上述的白色颜料不被认为是本发明的组分(c), 除非它们混合有非白色的着色剂。

颜料可以是单一的化学化合物或者是多组份的混合物, 包括含有多个化学化合物的固体溶液或者混合晶体。优选给出的是均匀的结晶颜料, 因为它们通常产生比物理混合物和混合相更大的颜色饱和度。如果在最终的应用中仍然期望更暗的色调, 则这可以通过本身已知的方式, 用不同的颜色的着色剂进行柔和化来达到。

根据目标的用途, 本领域常规的颜料用量是例如 1-60 重量%, 或者 10-30 重量%的量, 基于整个配料。在油墨涂覆中合适的颜料量是例如 1-20, 1-15, 优选 1-10wt%。在不同的颜料混合的情况中(即, 使用大于一种的颜料时), 上面的量指的是配料中颜料的总量。

颜料的平均粒度通常是大约 $1\mu\text{m}$ 或者更低。如果需要, 市售的颜料的尺寸可以通过研磨来降低。颜料例如可以以分散体的形式加入到配料中来简化与配方中的其它成分的混合。所述颜料是例如分散在低粘度液体例如反应性稀释剂中。

优选的是使用有机颜料。在本发明上下文中特别优选的是使用着色的(即非白色)颜料。特别优选的是明亮的色调, 即饱和色或者 1/3 国际标准深度(ISD)。

所述的组合物还可以包含不同种类的有机染料。例子是偶氮染料, 次甲基染料, 蒽醌染料或者金属络合物染料。常规的浓度是例如 0.1-20%, 特别是 1-5%, 基于整个配料。合适的着色剂是例如选自螺吡喃, 螺𬝓嗪, 茌并吡喃和内酯。

例子是荧烷, 三苯基甲烷, 内酯, 苯并噁嗪, 螺吡喃, 1,3-二氢苯并[c]呋喃-2-酮; 优选荧烷。合适的着色剂包括但不限于: 3-二丁基氨基-7-二苄基氨基荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基荧烷, 3-二甲基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2, 4-二甲基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-氯荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(4-正辛基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(二苄基氨基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(二苄基氨基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-氯-7-甲基荧烷, 3-二乙基氨基-7-叔丁基荧烷, 3-二乙基氨基-7-羧基乙基荧烷, 3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(3-甲基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-(4-甲基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-7-甲基荧烷, 3-二乙基氨基-6, 8-二甲基荧烷, 3-二乙基氨基-7-氯荧烷, 3-二乙基氨基-7-氯荧烷, 3-二乙基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷, 3-二乙基氨基-苯并[a]荧烷, 3-二乙基氨基-苯并[c]荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2, 4-二甲基苯胺基)-荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氯苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-氯苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(2-氟苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷, 3-二丁基氨基-6-氯-苯胺基荧烷, 3-二丁基氨基-6-甲基-7-(4-甲基苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-7-(2-氯苯胺基)荧烷, 3-二丁基氨基-7-(2-氟苯胺基)荧烷, 3-二戊基-氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-二戊基氨基-6-甲基-7-(4-2-氯苯胺基)荧烷, 3-二戊基氨基-7-(3-三氟甲基苯胺基)荧烷, 3-二戊基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷, 3-二戊基氨基-7-(4-氯苯胺基)荧烷, 3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-哌啶子基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-甲基-N-丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-甲基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-正己基氨基)-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-对甲苯氨基)-氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-对甲苯氨基)氨基-7-甲基荧烷,

3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-7-(2-氯苯胺基)-荧烷, 3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-氯-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-四氢糠基-氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-丁基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-异丙基-N-3-戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-(N-乙基-N-乙氧基丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-环己基氨基-6-氯荧烷, 2-甲基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-甲氧基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-氯-3-甲基-6-对(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-二乙基氨基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基-苯胺基荧烷, 2-苯基-6-甲基-6-对(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2-苄基-6-对(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 3-甲基-6-对(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-6-对(对二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-6-对(对二丁基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷, 2, 4-二甲基-6-[(4-二甲基氨基)-苯胺基]荧烷。

更多的化合物和它们的制备可以在 K.Hunger 的“Industrial Dyes: chemistry, properties, applications”, 2003, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN3-527-30426-6 和 H.Zollinger 的“Color chemistry: syntheses, properties, and applications of Organic Dyes and Pigments”, 第3修订版, 2003, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN3-906390-23-3 中找到, 两个文献都在此引入作为参考。

着色剂可以以单一的化合物或者彼此组合或者与另外的成色化合物组合来使用。

合适的颜料和染料是市售的, 并且对于本领域技术人员来说是已知的。特定的例子是 Cromophtal Yellow 8GN(P.Y.128), Irgazin Yellow 2093, Irgalite Yellow GO, Irgacolor Yellow 14247, Irgazin Yellow 2RLT, Irgazin Organe 2038, Irgazin DPP Organe RA(P.O.73), Irgazin Red 2030, Kronos 2310, Irgalite Res 3RS, Irgazin Green 2180, Special Black 4。

根据本发明, 式 I 和 Ia 的化合物可以用作包含烯键式不饱和化合物和着色剂的组合物光聚合的光引发剂, 式(Ib)、(1)、(2)、(3)和(4)的化合物可以用作包含烯键式不饱和化合物的组合物光聚合的光引发剂。因此本发明的主题还是一种可光聚合的组合物, 其包含:

(a)至少一种烯键式不饱和可光聚合的化合物; 和

(b)作为光引发剂的至少一种上述式(Ib)的化合物或者上述的化合物(1)、(2)、(3)或者(4)。

该组合物(包含式 I、Ia、Ib、(1)、(2)、(3)或者(4)的化合物)可以包含除了组份(b)之外的至少一种另外的光引发剂(b1), 和/或另外的共引发剂(d)和/或其它添加剂(e)。

不饱和化合物(a)可以包括一个或多个烯双键。它们可以是低分子量(单体)或者高分子量(低聚物)。含有双键的单体的例子是丙烯酸烷基或羧烷基酯或者甲基丙烯酸烷基或羧烷基酯, 例如丙烯酸甲基、乙基、丁基、2-乙基己基或者 2-羟基乙基酯, 丙烯酸异冰片酯, 甲基丙烯酸甲酯或者甲基丙烯酸乙酯。同样令人感兴趣的是用硅或者氟改性的树脂, 例如硅丙烯酸酯类。其它例子是丙烯腈, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-取代的(甲基)丙烯酰胺, 乙烯基酯类例如乙酸乙烯酯, 乙烯基醚类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, 氯乙烯或者偏二氯乙烯。

含有两个或者多个双键的单体的例子是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇的二丙烯酸酯或者双酚 A 的二丙烯酸酯, 和 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或者四丙烯酸酯, 丙烯酸乙烯酯, 二乙烯苯, 琥珀酸二乙烯基酯, 邻苯二甲酸二烯丙基酯, 磷酸三烯丙基酯, 三烯丙基异氰脲酸酯或者三(2-丙烯酰基乙基)异氰脲酸酯。

相对高分子量(低聚物)的多不饱和化合物的例子是丙烯酰化的环氧树脂, 丙烯酰化的聚酯, 含有乙烯基醚或者环氧基团的聚酯, 以及聚氨酯和聚醚。不饱和低聚物另外的例子是不饱和聚酯树脂, 其通常是由马来酸, 苯二甲酸和一种或多种二醇来制备并且具有大约 500-3000 的分子量。此外同样可以使用乙烯基醚单体和低聚物, 以及马来酸酯封端的低聚物, 其具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧主链。特别合适的是带有乙烯基醚基团的低聚物的组合和 WO90/01512 中所述的聚合物的组合。但是, 乙烯基醚和马来酸官能化的单体的共聚物也是合适的。这种类型的不饱和低聚物也可以称为预聚物。

特别合适的例子是烯键式不饱和羧酸和多元醇或者聚环氧化物的酯类, 和在链中或者在侧基中具有烯键式不饱和基团的聚合物, 例如不饱和聚酯, 聚酰胺和聚氨酯以及它们的共聚物, 醇酸树脂, 聚丁二烯和

丁二烯共聚物，聚异戊二烯和异戊二烯共聚物，在侧链上含有(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物，以及一种或多种这样的聚合物的混合物。

不饱和羧酸的例子是丙烯酸，甲基丙烯酸，丁烯酸，衣康酸，肉桂酸，和不饱和脂肪酸例如亚麻酸或者油酸。优选的是丙烯酸和甲基丙烯酸。

合适的多元醇是芳香族和特别是脂肪族和脂环族多元醇。芳香族多元醇的例子是对苯二酚，4, 4'-二羟基联苯，2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷，以及线性酚醛清漆和甲阶酚醛树脂。聚环氧化物的例子是基于上述的多元醇的这些，特别是芳香族多元醇，和表氯醇。其它合适的多元醇是在聚合物链中或者在侧基中含有羟基基团的聚合物和共聚物，例子是聚乙烯醇及其共聚物或者聚甲基丙烯酸羟烷基酯或者其共聚物。另外的合适的多元醇是具有羟基端基的低聚酯。

脂肪族和脂环族多元醇的例子是具有优选 2-12 个 C 原子的亚烷基二醇，例如乙二醇，1, 2-或者 1, 3-丙二醇，1, 2-, 1, 3-或者 1, 4-丁二醇，戊二醇，己二醇，辛二醇，十二烷二醇，二甘醇，三甘醇，分子量优选是 200-1500 的聚乙二醇，1, 3-环戊二醇，1, 2-, 1, 3-或者 1, 4-环己二醇，1, 4-二羟基甲基环己烷，甘油，三(β -羟基乙基)胺，三羟基甲烷，三羟基丙烷，季戊四醇，二季戊四醇和山梨糖醇。

多元醇可以用一个羧酸或者用不同的不饱和羧酸进行部分的或者完全的酯化的，并且在偏酯中，自由羟基基团可以进行改性，例如进行醚化或者用其它羧酸酯化。

酯类的例子是：

三羟基丙烷三丙烯酸酯，三羟基丙烷三丙烯酸酯，三羟基丙烷三丙烯酸酯，三羟基丙烷三丙烯酸酯，二甲基丙烯酸四亚甲基二醇酯，二甲基丙烯酸三甘醇酯，二丙烯酸四甘醇酯，二丙烯酸季戊四醇酯，三丙烯酸季戊四醇酯，四丙烯酸季戊四醇酯，二丙烯酸二季戊四醇酯，三丙烯酸二季戊四醇酯，四丙烯酸二季戊四醇酯，五丙烯酸二季戊四醇酯，六丙烯酸二季戊四醇酯，八丙烯酸三季戊四醇酯，二甲基丙烯酸季戊四醇酯，三甲基丙烯酸季戊四醇酯，二甲基丙烯酸二季戊四醇酯，四甲基丙烯酸二季戊四醇酯，八甲基丙烯酸三季戊四醇酯，二衣康酸季戊四醇酯，三衣康酸二季戊四醇酯，五衣康酸二季戊四醇酯，六衣康酸二季戊四醇酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸 1, 3-丁二醇酯，

二甲基丙烯酸 1, 3-丁二醇酯, 二衣康酸 1, 4-丁二醇酯, 三丙烯酸山梨糖醇酯, 四丙烯酸山梨糖醇酯, 季戊四醇改性的三丙烯酸酯, 四甲基丙烯酸山梨糖醇酯, 五丙烯酸山梨糖醇酯, 六丙烯酸山梨糖醇酯, 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的低聚酯类, 二丙烯酸甘油酯和三丙烯酸甘油酯, 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, 或者它们的混合物。

同样适于作为组份(a)的是相同或者不同的不饱和羧酸与具有优选 2-6 个, 特别是 2-4 个氨基基团的芳香族、脂环族和脂肪族多胺的酰胺。这样的多胺的例子是乙二胺, 1, 2-或者 1, 3-丙二胺, 1, 2-, 1, 3-或者 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, 亚联苯基二胺, 二- β -氨基乙醚, 二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺, 二(β -氨基乙氧基)-或者二(β -氨基丙氧基)乙烷。其它合适的多胺是优选在侧链上具有另外的氨基基团的聚合物和共聚物, 和具有氨基端基的低聚酰胺。这样的不饱和酰胺的例子是亚甲基二丙烯酰胺, 1, 6-六亚甲基二丙烯酰胺, 二亚乙基三胺-三甲基丙烯酰胺, 双(甲基丙烯酰胺基丙氧基)乙烷, 甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰胺基乙基酯和 N[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

合适的饱和聚酯和聚酰胺是例如衍生自马来酸和衍生自二醇或者二胺。一些马来酸可以用其它二羧酸代替。它们可以与烯键式不饱和共聚单体例如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺还可以衍生自二羧酸和衍生自烯键式不饱和二醇或者二胺, 特别是衍生自具有相对长的链例如 6-20 个 C 原子的那些。聚氨酯的例子是由饱和的或者不饱和的二异氰酸酯和不饱和或者, 相应地, 饱和的二醇组成的那些。

聚丁二烯和聚异戊二烯及其共聚物是已知的。合适的共聚单体的例子是烯烃例如乙烯、丙烯、丁烯和己烯, (甲基)丙烯酸酯, 丙烯腈, 苯乙烯或者氯乙烯。侧链上带有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物同样是已知的。它们可以是例如基于线性酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物, 或者可以是乙烯醇或者其羟烷基衍生物的均聚物或者共聚物, 其是被(甲基)丙烯酸酯化的, 或者可以是(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物, 其是用(甲基)丙烯酸羟基烷基酯进行酯化的。

该可光聚合的化合物可以单独使用或者以任何期望的混合物形式使用。优选的是使用(甲基)丙烯酸多羟基酯的混合物。

基料同样可以加入到这些新颖的组合物中，并且当可光聚合的化合物是液体或者粘性物质时这是特别有利的。基料的量可以是例如 5-95 重量%，优选 10-90 重量%和特别 40-90 重量%，相对于整个的固体成分。基料的选择取决于应用领域和该领域所需的性能，例如在水性和有机溶剂体系中的显影能力，对基底的附着力和氧敏性。

合适的基料的例子是分子量为大约 5000-2000000，优选 10000-1000000 的聚合物。例子是：丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物，例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物，聚(甲基丙烯酸烷基酯)，聚(丙烯酸烷基酯)；纤维素酯和纤维素醚，例如纤维素醋酸酯，纤维素乙酰丁酸酯，甲基纤维素，乙基纤维素；聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯醇缩甲醛，环化橡胶，聚醚例如聚环氧乙烷，聚环氧丙烷和聚四氢呋喃；聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚氨酯，氯化聚烯烃，聚氯乙烯，氯乙烯/偏氯乙烯(vinylchloride/vinylidene)共聚物，偏氯乙烯和丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯的共聚物，聚醋酸乙烯酯，共聚(乙烯/醋酸乙烯酯)，聚合物例如聚己内酰胺和聚(己二酰己二胺)，和聚酯例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(琥珀酸六亚甲基二醇酯)和聚酰亚胺。

该不饱和化合物还可以作为与非可光聚合的成膜组份的混合物来使用。这些可以是例如物理干燥性聚合物或者其在有机溶剂中的溶液，例如硝基纤维素或者纤维素乙酰丁酸酯。但是，它们还可以是化学和/或热固化的(可热固化的)树脂，例子是多异氰酸酯，聚环氧化物和三氰胺树脂，以及聚酰亚胺前体。同时使用可热固化的树脂对于用于称为杂混体系的体系来说是重要的，该体系在其第一阶段是光聚合的，在第二阶段是通过热后处理来交联的。

在根据本发明的包含作为光引发剂的式 I 或者 Ia 的化合物和着色剂的组合物中，该烯键式不饱和组份是高分子量的聚酯丙烯酸酯基料和反应性稀释剂。在本发明上下文中的聚酯丙烯酸酯是由基于丙烯酸酯化或者甲基丙烯酸酯化的聚酯的单体和低聚物的基料体系。这样的聚酯是聚酯醇(polyesterols)(多羟基官能化的聚酯)和丙烯酸或者甲基丙烯酸及其酸酐的缩合产物。用于聚酯醇的原料是多元醇和多羧酸或者酸酐。多元醇的例子是乙二醇，1, 2-丙二醇，二甘醇，1, 4-丁二醇，1, 6-己二醇，新戊二醇，三甲基戊二醇，1, 4-环己烷二甲醇，三环癸烷二甲醇，三羟甲基丙烷，甘油，羟新戊酸新戊二醇酯，季戊四醇。

羧酸、酯和酸酐的例子是苯二甲酸酐，间苯二甲酸，对苯二甲酸和它们的低级烷基酯衍生物，六氢苯二甲酸酐，四氢苯二甲酸酐，六氢对苯二甲酸，5-叔丁基间苯二甲酸，己二酸，壬二酸，癸二酸，癸烷二羧酸和它们的低级烷基酯衍生物，二聚脂肪酸，偏苯三酸酐，苯四酸酐。

聚酯丙烯酸酯可以进一步改性例如氯化或者氟化，胺改性或者可以官能化来用于另外的交联或反应，其采用酸或者羟基基团来进行。在本发明上下文中的聚酯丙烯酸酯是一种 500-6000 的中等分子量的基料材料，优选的是分子量为 500-3000，更特别的是 700-2000 的产物。该聚酯丙烯酸酯的官能度是 1-8，优选的是四到六官能型的。另外的例子的聚酯醇和聚酯丙烯酸酯以及它们的制备可以在 H.Kittel 的“Lehrbuch der Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen”第 2 卷(“Bindemittel für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Systeme”)第 2 版，S.Hirzel Verlag Stuttgart-Leipzig, 1998, ISBN3-7776-0886-6 中找到。

市售的聚酯丙烯酸酯的例子是 EBECRYL 436, EBECRYL 438, EBECRYL 446, EBECRYL 450, EBECRYL 505, EBECRYL 524, EBECRYL 525, EBECRYL 584, EBECRYL 586, EBECRYL 657, EBECRYL 770, EBECRYL 800, EBECRYL 810, EBECRYL 811, EBECRYL 812, EBECRYL 830, EBECRYL 851, EBECRYL 852, EBECRYL 870, EBECRYL 880, EBECRYL 1657, EBECRYL 2047, EBECRYL 531, Laromer PE 55 F, Laromer PE 56 F, Laromer PE 44 F, Laromer LR 8800, Laromer LR 8981, Photomer 5018, Photomer 5029, Jägalux UV 1100, Jägalux UV 1200, Jägalux UV 1300, Setacure AP 578, Setacure AP 576, Setacure AP 578, Setacure AP 579, Syntaalat UV 190, Synocure AC-1007, Synocure AC-1309, Craynor CN292。另外的市售聚酯丙烯酸酯基料的例子可以在 Karsten 的“Lackrohstoff-Tabellen”第 10 版，Vincentz Verlag Hannover, 2000, ISBN3-87870-561-1 中找到。

优选的是 EBECRYL 800, EBECRYL 810, EBECRYL 830, EBECRYL 885。

在本发明上下文中的组合物可以进一步包含丙烯酸单体即反应性稀释剂。反应性稀释剂是低分子量和低粘度的单到多官能化的烯键式不饱和化合物。单官能化的反应性稀释剂的例子是丙烯酸丁酯，丙烯酸乙基己基酯，丙烯酸辛基酯，丙烯酸癸酯，丙烯酸异癸酯，丙烯酸月桂基

酯, 丙烯酸硬脂基酯, 丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸苯氧基乙基酯, 壬基酚乙氧基化单丙烯酸酯, 丙烯酸异冰片基酯, 丙烯酸和甲基丙烯酸四氢糠基酯, 丙烯酸环己酯, 丙烯酸二环戊烯酯, 丙烯酸二环戊烯基氧乙基酯 (dicyclopentenyl oxyethylacrylate), 单丙烯酸和甲基丙烯酸丙二醇酯, 乙氧基化的单丙烯酸酯, 单官能化的脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯, 苯乙烯, 乙烯基甲苯, 醋酸乙烯基酯。

多官能化的反应性稀释剂的例子是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, 二甲基丙烯酸四亚甲基二醇酯, 二甲基丙烯酸三甘醇酯, 二丙烯酸四甘醇酯, 二丙烯酸季戊四醇酯, 三丙烯酸季戊四醇酯, 四丙烯酸季戊四醇酯, 二丙烯酸二季戊四醇酯, 三丙烯酸二季戊四醇酯, 四丙烯酸二季戊四醇酯, 五丙烯酸二季戊四醇酯, 六丙烯酸二季戊四醇酯, 八丙烯酸三季戊四醇酯, 二甲基丙烯酸季戊四醇酯, 三甲基丙烯酸季戊四醇酯, 二甲基丙烯酸二季戊四醇酯, 四甲基丙烯酸二季戊四醇酯, 八甲基丙烯酸三季戊四醇酯, 二衣康酸季戊四醇酯, 三衣康酸二季戊四醇酯, 五衣康酸二季戊四醇酯, 六衣康酸二季戊四醇酯, 二丙烯酸乙二醇酯, 二丙烯酸 1, 3-丁二醇酯, 二甲基丙烯酸 1, 3-丁二醇酯, 二衣康酸 1, 4-丁二醇酯, 三丙烯酸山梨糖醇酯, 四丙烯酸山梨糖醇酯, 季戊四醇改性的三丙烯酸酯, 四甲基丙烯酸山梨糖醇酯, 五丙烯酸山梨糖醇酯, 六丙烯酸山梨糖醇酯, 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的低聚酯, 二丙烯酸甘油酯和三丙烯酸甘油酯, 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, 或者其混合物; 反应性稀释剂或者单体另外的例子可以在 Allen, Johnson, Oldring, Salim "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", 第 2 卷("Prepolymers and reactive diluents for UV and EB Curable Formulations"), SITA Technology 伦敦, 1991, ISBN 0-947798-10-2 中找到。

优选的是二或者三官能化的脂肪族丙烯酸酯, 更具体的是二丙烯酸乙二醇酯(HDDA)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

除了光引发剂之外, 该可光聚合的混合物可以包括不同的添加剂(e)。这些的例子是热阻聚剂, 其目的是防止过早的聚合, 例子是对苯二酚, 氢化奎宁衍生物, 对甲氧基酚, β -萘酚或者空间位阻酚, 例如 2,

6-二叔丁基-对甲酚。为了提高在黑暗储存时的稳定性，可以例如使用铜化合物，例如环烷酸铜、硬脂酸铜或者辛酸铜，磷化合物，例如三苯基磷，三丁基磷，亚磷酸三乙酯，亚磷酸三苯酯或者亚磷酸三苄酯，季铵化合物，例如四甲基氯化铵或者三甲基苄基氯化铵，或者羟基胺衍生物，例如N-二乙基羟基胺。为了在聚合过程中隔绝大气氧气，可以加入石蜡或者类似的蜡状物质，这些物质在聚合物中是不充分溶解的，在聚合开始时迁移到表面并形成防止空气进入的透明表面层。还可以施用防氧气渗透层。可以少量加入的光稳定剂是UV吸收剂，例如羧苯基苯并三唑，羧苯基二苯甲酮，草酰胺或者羧苯基-s-三嗪类型的这些。这些化合物可以单独使用或者混合使用，带有或者不带有空间位阻胺(HALS)。

这样的UV吸收剂和光稳定剂的例子是

除了这些添加剂之外，组合物还可以包含另外的添加剂，特别是光稳定剂。这样的另外的添加剂的性能和量受到所讨论的涂料的目标用途的支配，并且对于本领域技术人员来说是熟知的。

作为光稳定剂，可以加入UV吸收剂，例如羧苯基苯并三唑，羧苯基二苯甲酮，草酸酰胺或者羧苯基-s-三嗪类型的这些。这些化合物可以单独使用或者以为混合物的形式使用，使用或者不使用空间位阻胺(HALS)。

这样的UV吸收剂和光稳定剂的例子公开在WO04/074328第12页第9行到第14页第23行，所述的公开内容在此引入作为参考。

可以加入本领域已知的另外的添加剂，如例如抗静电剂、流动改善剂和增粘剂。

为了加速光聚合，可以加入胺类，例如三乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，对二甲基氨基安息香酸酯或者米蚩酮。胺的作用可以通过加入二苯甲酮型芳香族酮来强化。可以用作氧清除剂的胺的例子是如EP339841所述的取代的N，N-二烷基苯胺。其它促进剂、共引发剂和自动氧化剂是硫醇，硫醚，二硫化物，磷盐，氧化磷或者磷，如例如EP438123，GB2180358和JP特开平668309中所述。

另外可以加入本领域常规的链转移剂到本发明的组合物中。例子是硫醇，胺和苯并噻唑。

光聚合反应还可以通过加入另外的光敏剂或者共引发剂(d)来促进。这些特别是芳香族羰基化合物，例如二苯甲酮，噻吨酮，蒽醌和3-酰基

香豆素衍生物，以及 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉，樟脑醌，和曙红，若丹明和赤藓红染料，以及全部的上述能够作为共引发剂的化合物。

这样的光敏剂或者共引发剂(d)进一步的特定的例子是：

1. 噻吨酮类：

噻吨酮，2-异丙基噻吨酮，2-氯噻吨酮，1-氯-4-丙氧基噻吨酮，2-十二烷基噻吨酮，2，4-二乙基噻吨酮，2，4-二甲基噻吨酮，1-甲氧基羰基噻吨酮，2-乙氧基羰基噻吨酮，3-(2-甲氧基乙氧基羰基)噻吨酮，4-丁氧基羰基噻吨酮，3-丁氧基羰基-7-甲基噻吨酮，1-氰基-3-氯噻吨酮，1-乙氧基羰基-3-氯噻吨酮，1-乙氧基羰基-3-乙氧基噻吨酮，1-乙氧基羰基-3-氨基噻吨酮，1-乙氧基羰基-3-苯磺酰噻吨酮，3，4-二[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基羰基]-噻吨酮，1，3-二甲基-2-羟基-9H-噻吨-9-酮 2-乙基己基醚，1-乙氧基羰基-3-(1-甲基-1-吗啉基乙基)噻吨酮，2-甲基-6-二甲氧基甲基-噻吨酮，2-甲基-6-(1，1-二甲氧基苄基)噻吨酮，2-吗啉基甲基噻吨酮，2-甲基-6-吗啉基甲基噻吨酮，N-烯丙基噻吨酮-3，4-二甲酰亚胺，N-辛基噻吨酮-3，4-二甲酰亚胺，N-(1，1，3，3-四甲基丁基)-噻吨酮-3，4-二甲酰亚胺，1-苯氧基噻吨酮，6-乙氧基羰基-2-甲氧基噻吨酮，6-乙氧基羰基-2-甲基噻吨酮，噻吨酮-2-羧酸聚乙二醇酯，2-羟基-3-(3，4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N，N，N-三甲基-1-氯丙铵；

2. 二苯甲酮类

二苯甲酮，4-苯基二苯甲酮，4-甲氧基二苯甲酮，4，4'-二甲氧基二苯甲酮，4，4'-二甲基二苯甲酮，4，4'-二氯二苯甲酮 4，4'-双(二甲基氨基)-二苯甲酮，4，4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮，4，4'-双(甲基乙基氨基)二苯甲酮，4，4'-双(对异丙基苯氧基)二苯甲酮，4-甲基二苯甲酮，2，4，6-三甲基-二苯甲酮，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-甲硫基苯基)-二苯甲酮，3，3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮，甲基-2-苯甲酰基安息香酸酯，4-(2-羟基乙硫基)-二苯甲酮，4-(4-甲硫基)二苯甲酮，1-[4-(4-苯甲酰-苯基硫烷基(sulfanyl))-苯基]-2-甲基-2-(甲苯-4-磺酰基)-丙-1-酮，4-苯甲酰-N，N，N-三甲基苯甲铵氯化物，2-羟基-3-(4-苯甲酰苯氧基)-N，N，N-三-甲基-1-丙铵氯化物一水合物，4-(13-丙烯酰-1，4，7，10，13-五氧杂十三烷基)二苯甲酮，4-苯甲酰-N，N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基苯甲铵氯化物；

3. 香豆素类

香豆素 1, 香豆素 2, 香豆素 6, 香豆素 7, 香豆素 30, 香豆素 102, 香豆素 106, 香豆素 138, 香豆素 152, 香豆素 153, 香豆素 307, 香豆素 314, 香豆素 314T, 香豆素 334, 香豆素 337, 香豆素 500, 3-苯甲酰香豆素, 3-苯甲酰-7-甲氧基香豆素, 3-苯甲酰-5, 7-二甲氧基香豆素, 3-苯甲酰-5, 7-二丙氧基香豆素, 3-苯甲酰-6, 8-二氯香豆素, 3-苯甲酰-6-氯-香豆素, 3, 3'-羰基-双[5, 7-二(丙氧基)-香豆素], 3, 3'-羰基-双(7-甲氧基香豆素), 3, 3'-羰基-双(7-二乙基氨基-香豆素), 3-异丁酰基香豆素, 3-苯甲酰-5, 7-二甲氧基-香豆素, 3-苯甲酰-5, 7-二乙氧基香豆素, 3-苯甲酰-5, 7-二丁氧基香豆素, 3-苯甲酰-5, 7-二(甲氧基乙氧基)-香豆素, 3-苯甲酰-5, 7-二(烯丙氧基)香豆素, 3-苯甲酰-7-二甲基氨基香豆素, 3-苯甲酰-7-二乙基氨基香豆素, 3-异丁酰基-7-二甲基氨基香豆素, 5, 7-二甲氧基-3-(1-萘酰基)香豆素, 5, 7-二乙氧基-3-(1-萘酰基)-香豆素, 3-苯甲酰苯并[f]香豆素, 7-二乙基氨基-3-噁吩甲酰基香豆素, 3-(4-氰基苯甲酰)-5, 7-二甲氧基香豆素, 3-(4-氰基苯甲酰)-5, 7-二丙氧基香豆素, 7-二甲基氨基-3-苯基香豆素, 7-二乙基氨基-3-苯基香豆素, 香豆素衍生物公开在 JP09-179299-A 和 JP09-325209-A 中, 例如是 7-[[4-氯-6-(二乙基氨基)-S-三嗪-2-基]氨基]-3-苯基香豆素;

4. 3-(芳酰基亚甲基)-噁唑啉类

3-甲基-2-苯甲酰亚甲基- β -萘并噁唑啉, 3-甲基-2-苯甲酰亚甲基-苯并噁唑啉, 3-乙基-2-丙酰基亚甲基- β -萘并噁唑啉;

5. 绕丹宁类

4-二甲基氨基苯亚甲基绕丹宁, 4-二乙基氨基苯亚甲基绕丹宁, 3-乙基-5-(3-辛基-2-苯并亚噁唑啉基)-绕丹宁, 公开在 JP08-305019A 中的绕丹宁衍生物: 式[1], [2], [7];

6. 其它化合物

苯乙酮, 3-甲氧基苯乙酮, 4-苯基苯乙酮, 苯偶酰, 4, 4'-双(二甲基氨基)苯偶酰, 2-乙酰基萘, 2-萘甲醛, 丹磺酸衍生物, 9, 10-蒽醌, 蒽, 芘, 氨基芘, 菲, 菲, 9-芴酮, 二苯并环庚酮, 姜黄, 咕吨酮, 硫代米蚩酮, α -(4-二甲基氨基亚苄基)酮, 例如 2, 5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环戊酮, 2-(4-二甲基氨基亚苄基)-茚满-1-酮, 3-(4-二甲基氨基-苯基)-1-茚满-5-基-丙酮, 3-苯基硫代邻苯二甲酰亚胺, N-甲基-3, 5-二(乙硫基)-邻苯二甲酰亚胺, N-甲基-3, 5-二(乙硫基)-邻苯二甲酰亚胺, 吩噻嗪,

甲基吩噻嗪，胺类，例如 N-苯基氨基乙酸，4-二甲基氨基安息香酸乙基酯，4-二甲基氨基安息香酸丁氧基乙基酯，4-二甲基氨基苯乙酮，三乙醇胺，甲基二乙醇胺，二甲基氨基乙醇，安息香酸 2-(二甲基氨基)乙基酯，聚(丙二醇)-4-(二甲基氨基)安息香酸酯。

可以加入在加热条件下形成自由基的成分来帮助固化加工，例如加入偶氮化合物例如 2, 2'-偶氮双(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)，三氮烯，苯并噻二唑，五氮二烯 (pentazdiene) 或者过氧化物，例如过氧化氢或者过氧化碳酸酯，例如叔丁基过氧化氢，如例如 EP245639 中所述。

根据目标用途，另外的常规添加剂(e)是荧光增白剂，填料，润湿剂或者流平剂。

为了固化厚的和着色的涂层，合适的是加入玻璃微珠或者粉碎玻璃纤维，例如如 US5013768 中所述。

根据应用的领域和该领域所需的性能来对添加剂进行选择。上述的添加剂是本领域常规的添加剂，并因此以在各个应用中常规的量来加入。

本发明还提供了组合物，其包含组分(a)至少一种烯键式不饱和的可光聚合的化合物，该化合物是乳化于、分散于或者溶解于水中。许多不同的这样的辐射可固化的水性预聚物分散体是市售的。

预聚物分散体被理解为是一种水和至少一种分散在其中的预聚物的分散体。分散于水中的辐射可固化的预聚物或者预聚物混合物的量是例如 20-95 重量%，特别是 30-70 重量%。在这些组合物中，每个情况所给出的水和预聚物的百分比总和是 100，辅助剂和添加剂(例如乳化剂)根据目标用途以不同的量加入。

辐射可固化的水性预聚物分散体是已知的聚合物体系，其包含单-或者多官能化的烯键式不饱和预聚物，平均分子量 $M_n(\text{g/mol})$ 至少是 400，特别是 500-100000。但是，根据目标应用还可以考虑更高分子量的预聚物。例如可以如 EP12339 所述，使用下面的聚合物：酸值不大于 10 的聚酯，含有可聚合 C-C 双键的聚醚，每个分子含有至少两个环氧基团的聚环氧化物与至少一种 α , β -烯键式不饱和羧酸的含羟基的反应产物，聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以及丙烯酸共聚物(其包含 α , β -烯键式不饱和和丙烯酸基团)。这些预聚物的混合物同样可以使用。同样合适的是 EP33896 中所述的可聚合的预聚物，其是平均分子量 $M_n(\text{单位: g/mol})$

至少是 600,另外含有可聚合的 C-C 双键的可聚合预聚物的硫醚加成物。其它合适的基于特定的(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的水性分散体描述在 EP41125 中。

另外的添加剂(e)(其可以包括在这些辐射可固化的水性预聚物分散体中)是分散助剂,乳化剂,抗氧化剂,光稳定剂,填料例如滑石,石膏,硅酸,金红石,炭黑,氧化锌,氧化铁,反应促进剂,流平剂,润滑剂,润湿剂,增稠剂,消光剂,消泡剂和其它油漆工艺中常规的助剂。合适的分散助剂是水可溶的有机化合物,其是高分子量的并包含极性基团,例子是聚乙烯醇,聚乙烯吡咯烷酮或者纤维素醚。可以使用的乳化剂是非离子性乳化剂以及(如果期望)离子性乳化剂。

在某些情况中有利的是使用两种或者多种式 I 的光引发剂的混合物。当然还可以使用与已知的另外一种类型的光引发剂(b1)的混合物,例如与下面的光引发剂的混合物:樟脑醌;二苯甲酮,二苯甲酮衍生物,例如 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-甲基苯硫基)苯基]-苯甲酮(phenylmethanone),2-苯甲酰安息香酸甲酯,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(二甲基氨基)二苯甲酮,4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮;酮缩醇化合物,例如安息香双甲醚(benzildimethylketal)(IRGACURE®651);苯乙酮,苯乙酮衍生物,例如 α -羟基环烷基二苯甲酮或者 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(DAROCUR®1173),1-羟基-环己基-二苯甲酮(IRGACURE®184)1-(4-十二烷基苯甲酰)-1-羟基-1-甲基-乙烷,1-(4-异丙基苯甲酰)-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(IRGACURE®2959);2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮(IRGACURE®127);2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮;二烷氧基苯乙酮, α -羟基-或者 α -氨基苯乙酮,例如(4-甲基硫代苯甲酰)-1-甲基-1-吗啉基乙烷(IRGACURE®907),(4-吗啉基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷(IRGACURE®369),(4-吗啉基苯甲酰)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲基氨基丙烷(IRGACURE®379),(4-(2-羟基乙基)氨基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷,(3,4-二甲氧基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷;4-芳酰基-1,3-

二氧戊环, 苯偶姻烷基醚和苯偶酰酮缩醇, 例如安息香双甲醚(dimethyl benzyl ketal), 苯甲酰甲酸酯及其衍生物, 例如氧代苯基乙酸 2-(2-羟基-乙氧基)-乙基酯, 二聚苯甲酰甲酸酯例如氧代苯基乙酸 1-甲基-2-[2-(2-氧代-2-苯基-乙酰氧基)-丙氧基]-乙基酯(IRGACURE®754); 脞酯类, 例如 1, 2-辛二酮 1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(O-苯甲酰脞)(IRGACURE® OXE01), 乙酮 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙酰基脞)(IRGACURE® OXE02), 9H-噻吨-2-甲醛 9-氧代-2-(O-乙酰基脞), 过酸酯类例如如 EP126541 中所述的二苯甲酮四羧酸过酸酯, 单酰基氧化膦类例如(2, 4, 6-三甲基苯甲酰)氧化二苯基膦(DAROCUR® TPO), (2, 4, 6-三甲基苯甲酰苯基)次膦酸乙酯; 双酰基氧化膦类例如双(2, 6-二甲氧基-苯甲酰)-(2, 4, 4-三甲基-戊基)氧化膦, 双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦(IRGACURE®819), 双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰)-2, 4-二戊氧基苯基氧化膦, 三酰基氧化膦, 卤代甲基三嗪类, 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, 六芳基双咪唑/共引发剂体系, 例如与 2-巯基苯并噻唑相结合的邻氯六苯基-双咪唑, 二茂铁化合物或者二茂钛类, 例如双(环戊二烯基)-双(2, 6-二氟-3-吡咯基-苯基)钛(IRGACURE®784)。此外硼酸盐化合物可以用作共引发剂。

该可光聚合的组合物通常包含 0.05-15 重量%, 优选 0.1-5 重量%的固化剂(b), 基于整个组合物。如果使用引发剂的混合物, 则所述的量指的是全部所加入的光引发剂的总和。因此该量指的是光引发剂(b)或者光引发剂(b)+(b1)。

该可光聚合的组合物可以用于不同的用途, 例如用作印刷油墨, 例如用作丝网印刷油墨, 用作柔性版印刷或者胶版印刷、递纸印刷用的油墨, 用作着色末道漆, 例如用于木材或者金属的末道漆, 用作粉末涂料, 用作纸张、木材、金属或者塑料用的涂料, 作为建筑物标识和路标用的可日光固化的涂料, 用于光学复制品技术, 用于全息记录材料, 用于图像记录技术或者用于生产可以用有机溶剂或者用水性碱显影的印刷板, 用于生产丝网印刷用的掩模, 用作粘接剂, 用作压敏粘接剂, 用作层压树脂, 用作光致抗蚀剂, 例如蚀刻抗蚀剂, 电镀抗蚀剂或者永久抗蚀剂

(液体和干燥膜二者), 用作光构造的电介质和用作电子电路用的焊接掩模, 用作抗蚀剂来制造任何类型的显示器应用中所用的彩色滤光片或者来产生在等离子体显示器面板和场致发光显示器制造加工中的结构, 用来生产光开关, 光栅(干涉光栅), 光电路, 用来如例如 US4575330 中所述, 通过本体(mass)固化(在透明模具中的 UV 固化)或者通过立体平版印刷技术来生产三维制品, 用来生产复合材料(例如苯乙烯聚酯, 如果期望, 其可以包含玻璃纤维和/或其它纤维以及其它助剂)和其它厚成层组合物, 用于涂覆或者密封电子元件和芯片, 用作胶衣涂层或者用作光纤用的涂层。根据本发明的组合物进一步适于生产医学装置、辅助器件或者植入体, 例如接触式透镜。

另外根据本发明的组合物适于制备具有向热性的凝胶体, 例如如 DE19700064 和 EP678534 中所述。

根据本发明的组合物还可以用于干燥的油漆膜中, 如例如 Paint&Coatings Industry, 1997 年 4 月, 72 或者 Plastics World, 第 54 卷第 7 期第 48(5)页中所述。

式 I 或者 Ia 的固化剂另外可以作为引发剂用于将染料固定在有机材料上。

在涂料中, 经常使用预聚物与多不饱和单体的混合物, 其还可以另外包括单不饱和单体。此处的预聚物主要影响涂膜的性能, 并且通过对它进行改变, 本领域技术人员能够影响固化膜的性能。所述的多不饱和单体充当了交联剂, 其赋予膜不溶性。单不饱和单体充当了反应性稀释剂, 其用于降低粘度, 这就可以不需要使用溶剂。

不饱和的聚酯树脂通常与单不饱和的单体, 优选与苯乙烯一起应用于双组份体系中。对于光致抗蚀剂来说, 经常使用特定的单组份体系, 例如聚马来酰亚胺, 聚查耳酮或者聚酰亚胺, 如 DE2308830 所述。

根据本发明的组合物还可以用作辐射可固化的粉末涂料。该粉末涂料可以基于固体树脂和含有反应性双键的单体, 例如马来酸酯, 乙烯基醚, 丙烯酸酯, 丙烯酰胺及其混合物。一种自由基 UV 可固化的粉末涂料可以通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺(例如甲基丙烯酰胺乙醇酸甲酯)以及新颖的自由基光引发剂进行混合来配制, 这样的配方描述在例如 M.Wittig 和 Th.Gohmann 的论文“Radiation Curing of Powder Coating”, Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 中。该粉末涂料

还可以包含基料，例如如 DE4228514 和 EP636669 中所述。自由基 UV 可固化的粉末涂料还可以通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯或者乙烯基醚以及与新颖的光引发剂(或者光引发剂混合物)混合来配制。该粉末涂料还可以包含如例如 DE4228514 和 EP636669 中所述的基料。所述的程序通常包含，将所述的粉末通过静电或者摩擦静电喷涂到基底例如金属或者木材上，加热熔化该粉末，和在形成光滑的膜后，用紫外线和/或可见光辐射固化该涂层，该固化使用例如中压水银灯、金属卤化物灯或者氙气灯。辐射可固化的粉末涂料相对于它们的可热固化的相似粉末涂料来说一种特别的优势是能够延迟粉末粒子熔融后的流动时间来保证形成光滑的、高光泽涂层。与可热固化的体系相比，辐射可固化的粉末涂料可以配制来在较低的温度熔融，而没有缩短它们的寿命的这样不期望的作用。因此，它们还适于作为热敏基底例如木材或者塑料用的涂料。

除了光引发剂之外，该粉末涂料配方还可以包括 UV 吸收剂。适当的例子在上面的 1.-8 部分中列出。

该新颖的可光固化组合物作为例如用于各种基底的涂料是合适的，所述的基底是例如木材、纺织品、纸张、陶瓷、玻璃、塑料例如聚酯，聚对苯二甲酸乙烯酯，聚烯烃或者纤维素醋酸酯，特别是薄膜形式的基底，以及金属例如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或者 Co 和 GaAs、Si 或者 SiO₂，目的是向其上施加一种保护层或者通过成像曝光来产生图像。

基底的涂覆可以通过向基底上施涂液体组合物、溶液或者悬浮液来进行。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的类型和涂覆技术。溶剂应当是惰性的，即它不应当与组份进行化学反应，并且还应当在涂覆后，在干燥过程中能够除去。合适的溶剂的例子是酮类，醚类和酯类，例如甲乙酮，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，醋酸乙酯，醋酸正丁酯和 3-乙氧基丙酸乙基酯。

所述的溶液是通过已知的涂覆技术来均匀的施涂到基底上，例如通过旋涂、浸涂、刀涂、幕帘涂覆、刷涂、喷涂，特别是通过静电喷涂以及反辊涂覆，也还可以通过电泳沉积来涂覆。还可以将该光敏层施涂到一种临时的、柔性载体上，然后经由层压将其转移涂覆到最终的基底上，该最终的基底是例如覆铜电路板。

施涂量(涂层厚度)和基底(层载体)的性能取决于所期望的应用场合。涂层厚度通常包含下面的值: 大约 $0.1\mu\text{m}$ -大于 $100\mu\text{m}$, 例如 $0.1-300\mu\text{m}$, 例如 $0.1-200\mu\text{m}$, $0.1-150\mu\text{m}$, $10-300\mu\text{m}$, $10-200\mu\text{m}$, $50-300\mu\text{m}$, $50-200\mu\text{m}$, $100-300\mu\text{m}$, $100-200\mu\text{m}$ 或者 $120-300\mu\text{m}$ 。

优选的湿涂层厚度是大于 $100\mu\text{m}$, 例如 $100-300\mu\text{m}$, $100-200\mu\text{m}$ 或者 $120-300\mu\text{m}$ 。

因此为了施涂和固化高厚度的膜, 着色剂的量可以增加高至 60%, 优选 10-40% 来提高遮盖力。用更高的颜料加载量施涂的厚度是 $0.1-200\mu\text{m}$, 例如 $0.1-150\mu\text{m}$, $10-100\mu\text{m}$, $20-60\mu\text{m}$ 。

光固化对于印刷而言非常重要, 这是因为油墨的干燥时间对于绘图产品的生产率来说是一个关键因素, 并且应当处于几分之一秒的数量级。UV 可固化的油墨对于丝网印刷和胶板印刷油墨而言是非常重要的。

所述的组合物还适于生产印刷板。这种应用使用例如下面的混合物和光引发剂: 可溶的线性聚酰胺或者苯乙烯/丁二烯和/或苯乙烯/异戊二烯橡胶, 含有羧基基团的聚丙烯酸酯或者聚甲基丙烯酸甲酯, 带有可光聚合的单体(例如丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺, 或者丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯)的聚乙烯醇或者氨基甲酸酯丙烯酸酯。将这些体系的膜和板(湿或者干的)曝光于负性(或者正性)印刷原型模, 随后将未固化的部分使用适当的溶剂或者水性溶液洗掉。

另外的使用光固化的领域是在例如涂覆金属板和管、罐头或者瓶盖的情况中的金属涂覆, 以及聚合物涂层的光固化, 例如基于 PVC 的地板或者墙壁覆盖物的光固化。

纸张涂层光固化的例子是标签、记录套(sleeve)和图书封面的无色上漆。

同样令人感兴趣的是该新颖的组合物用于固化由复合材料组合物制成的成型制品。该复合材料配料由自承载基质材料例如玻纤布或者可选择的例如植物纤维组成[参见 K.-P.Mieck, T.Reussmann in *Kunststoffe* 85(1995), 366-370], 其浸渍有该光固化配料。当使用该新颖的配方生产时, 含有复合材料配料的成型制品获得了高度的机械稳定性和力学阻抗。该新颖的配方还可以用作如 EP7086 中所述的模塑、浸渍和涂料组合物中的光固化剂。这样的组合物的例子是胶衣涂层树脂(其受到对于固化活性和耐黄变的严格要求)和纤维增强模塑品例如光漫射板(其是平坦

的或者具有纵长的或者交叉的褶皱)。用来生产这样的模塑品的技术例如手工铺叠、喷涂铺叠、离心浇铸或者绕丝描述在例如 P.H.Selden 的“Glasfaserverstärkte Kunststoffe”，第 610 页，Springer Verlag 柏林-海德堡-纽约 1967 中。可以通过这些技术生产的制品的例子是小船，带有双面玻纤增强塑料涂层的纤维板或者粗纸板，管道，容器等。模塑、浸渍和涂料组合物另外的例子是用于含有玻纤的模塑品(GRP)的 UP 树脂胶衣涂层，例如皱纹板和纸层薄板。纸层薄板可以是基于脲树脂或者三聚氰胺树脂。在生产该薄板之前，在载体(例如薄膜)上制造胶衣涂层。所述的新颖的可光固化组合物还可以用于浇铸树脂或者用于嵌埋制品，例如电子元件等等。固化通常与常规的 UV 固化一样使用中压水银灯来进行。但是，还特别令人感兴趣的有不太强烈的灯，例如 TL40W/03 或者 TL40W/05 型的灯。这些灯的光强度与日光大致相当。还可以直接使用日光来固化。另外的优点是复合材料组合物可以在部分固化的、塑性态时离开光源，并且随后可以进行完全固化来成型。

该新颖的组合物的光敏性通常可以是在大约 150nm-600nm，例如 190-600nm(UV-可见光区域)。合适的辐射存在于例如日光中或者来自人工光源的光线。因此可以使用众多的差异很大的光源类型。点光源和阵列(“灯毯”)都是合适的。例子是碳棒弧光灯、氙弧灯、低压-、中压-、高压-和超高压水银灯，可以带有金属卤化物掺杂物(金属卤素灯)，微波激励的金属蒸汽灯，激基分子灯，超光化学(superactinic)荧光管，荧光灯，氙气白炽灯，电子闪光灯，照相泛光灯，电子束和 X 射线。本发明的灯与待曝光的基底之间的距离可以根据目标应用以及灯的类型和输出功率来变化，并且可以是例如 2cm-150cm。同样合适的是激光光源例如激基分子激光器，例如在 157nm 曝光的 F₂ 激基分子激光器，在 248nm 曝光的 KrF 激基分子激光器和在 193nm 曝光的 ArF 激基分子激光器。还可以使用在可见光区中的激光器。可选择的，该光化学辐射是由发光二极管(LED)来提供的，例如 UV 发光二极管(UV-LED)。所述的 LED 允许即时的开和关辐射源。此外，UV-LED 通常具有窄的波长分布，并提供定制峰波长的可能性以及提供电能与 UV 辐射的有效转换。

本发明因此还提供了一种着色组合物的固化方法，其包含将上述的着色组合物施用到基底的至少一个表面上，并用 200-600nm 范围的光照射该组合物；以及一种方法，其中将所述的组合物以 0.1-300 μ m 的厚度

施用到基底上；随后用 200-600nm 范围波长的光进行照射。

本发明还涉及苯甲酰甲酸酯型光引发剂化合物配方的用途，其用于着色的 UV-可固化的组合物的固化，该组合物包含 UV-和短可见光吸收性着色剂，并通过 200-600nm 波长范围的光照射来固化。短波长可见光被认为是 380-500nm 区域的辐射。

本发明另外提供一种涂覆的基底，其在至少一个表面上涂覆有上述的组合物。

本发明另外的主题是：上述组合物的用途，其用于制备着色表面涂层，印刷油墨，丝网印刷油墨，胶印油墨，苯胺印刷油墨，粉末涂料，印刷板，粘接剂，复合材料，胶衣涂层，玻纤电缆涂层，丝网印刷模版，抗蚀剂材料，彩色滤光片，用于通过立体平版印刷术来制备三维物体，用于制备光学复制品或者图像记录材料，以及一种方法，该方法用于制备着色表面涂层，印刷油墨，丝网印刷油墨，胶印油墨，苯胺印刷油墨，粉末涂料，印刷板，粘接剂，复合材料，胶衣涂层，玻纤电缆涂层，丝网印刷模版，抗蚀剂材料，彩色滤光片，用于通过立体平版印刷术来制备三维物体，用于制备光学复制品或者图像记录材料。

本发明另外的主题是：一种光聚合含有烯键式不饱和双键化合物的方法，其包含用 150-600nm 的电磁辐射，或者用电子束或者用 X 射线照射上述的组合物，该组合物包含作为光引发剂的式(Ib)，(1)，(2)，(3)或者(4)的化合物；以及上述的式(Ib)的化合物或者权利要求 15 所述的化合物(1)，(2)，(3)或者(4)作为光引发剂的用途；上述的包含作为光引发剂的式(Ib)，(1)，(2)，(3)或者(4)化合物的组合物的用途，其用于生产着色和非着色油漆和清漆，粉末涂料，印刷油墨，印刷板，粘接剂，压敏粘接剂，牙齿组合物，胶衣涂层，光致抗蚀剂，电镀抗蚀剂，蚀刻抗蚀剂，液体和干燥膜二者，焊接抗蚀剂，制造彩色滤光片的抗蚀剂，产生在等离子体显示器面板、场致发光显示器和 LCD、LCD 的隔离器制造过程中的结构的抗蚀剂，用于全息照相数据存储(HDS)，作为封装电气和电子部件的组合物，用于生产磁记录材料，微机械零件，波导管，光开关，电镀掩模，蚀刻掩模，彩色校样系统，玻纤电缆涂料，丝网印刷模版，用于通过立体平版印刷术来生产三维物体，作为图像记录材料，用于全息记录，微型电子电路，脱色材料，用于图像记录材料的脱色材料，用于使用图像记录材料的微胶囊，作为用于 UV 和可见光激光直接成像系

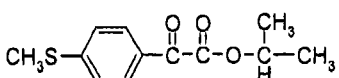
统的光致抗蚀剂材料，作为用于在印刷电路板的顺序累积层中形成电介质层的光致抗蚀剂材料。

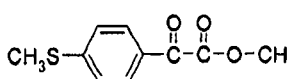
本发明另外一方面是一种方法，其用于生产着色和非着色油漆和清漆，粉末涂料，印刷油墨，印刷板，粘接剂，压敏粘接剂，牙齿组合物，胶衣涂层，电子用光致抗蚀剂，电镀抗蚀剂，蚀刻抗蚀剂，液体和干燥膜二者，焊接抗蚀剂，制造用于多种显示应用中的彩色滤光片的抗蚀剂，产生在等离子体显示器面板、场致发光显示器和 LCD、LCD 的隔离器制造过程中的结构的抗蚀剂，用于全息照相数据存储(HDS)，作为封装电气和电子部件的组合物，用于生产磁记录材料，微机械零件，波导管，光开关，电镀掩模，蚀刻掩模，彩色校样系统，玻纤电缆涂料，丝网印刷模版，用于通过立体平版印刷术来生产三维物体，作为图像记录材料，用于全息记录，微型电子电路，脱色材料，用于图像记录材料的脱色材料，用于使用图像记录材料的微胶囊，作为用于 UV 和可见光激光直接成像系统的光致抗蚀剂材料，作为用于在印刷电路板的顺序累积层中形成电介质层的光致抗蚀剂材料；以及一种涂覆的基底，其在至少一个表面上涂覆有含有上述的式(Ib)，(1)，(2)，(3)或者(4)光引发剂的组合物。

根据本发明的组合物特别适于涂料应用，特别是用于具有更高涂层厚度或者提高的着色剂含量的着色涂料。

下面的实施例更详细的说明本发明，而非仅仅局限于所述的实施例的范围。除非另有指示，否则在下面的说明书和权利要求中所述的份数和百分比是以重量计。在实施例中提及的具有大于 3 个碳原子的烷基基团而没有提及任何的具体的异构体，在每种情况中表示正异构体。

制备实施例：

实施例 1 制备 

将 3g(0.014mol)的  溶解在 40g(0.67mol)异丙醇中。

将该反应混合物加热高到 75°C 的温度。在 40°C 的温度加入四滴二月桂酸二丁基锡作为酯交换催化剂。将该反应混合物在 75°C 的温度保持一夜直到全部的起始材料被消耗。将该反应混合物冷却到室温，用二氯甲烷稀释，用水萃取两次。有机相用 MgSO₄ 干燥，并将溶剂蒸发。将黄色

油残留物通过柱色谱法用庚烷/甲苯(1: 1)作为洗提混合物进行净化。获得 2.4g 黄色油状的标题的产物(产率: 72%)。(起始材料化合物

$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ 是如 WO9833761A1 中所述进行合成)。

实施例 2-6

实施例 2-6 的化合物根据实施例 1 所述的方法进行制备, 使用相应的适当的醇用于该酯交换反应。这些化合物和它们的物理数据收集在表 1 中。

表 1

实施 例	化合物	UV 在 CH_3CN 中 [(λ_{max} (nm), ϵ 值 (l/mol.cm)]	熔点($^{\circ}\text{C}$)	产率 [%]
1		在 326nm 22.100	油(黄色)	72
2		在 326nm 22.500	油(黄色)	81
3		在 326nm 22.600	油(黄色)	70
4		在 325nm 22.550	油(黄色)	24
5		在 325nm 22.000	油(黄色)	44
6		在 327nm 40.600	112-113	28

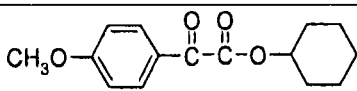
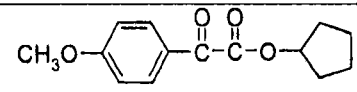
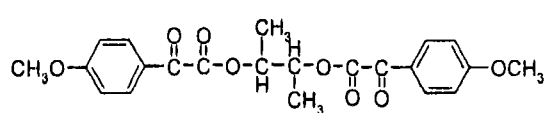
实施例 7: 制备 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$

将 2g(0.01mol)的 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ 溶解在 15g(0.15mol)环己醇和 10mg 作为酯交换催化剂的二月桂酸二丁基锡中。将该反应混合物加热高到 120°C 的温度。将该反应混合物在 120°C 的温度保持一夜直到全部的起始材料被消耗。将该反应混合物冷却到室温,用二氯甲烷稀释,用水萃取两次。有机相用 MgSO_4 干燥,并将溶剂蒸发。将黄色油残留物通过柱色谱法用庚烷/甲苯(1: 1)作为洗提混合物进行净化。获得 1.68g 黄色油状的标题的产物(产率: 62%)。(起始材料化合物 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ 是如 WO9833761A1 中所述进行合成)。

实施例 8-9

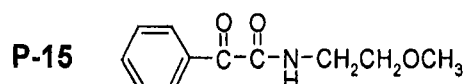
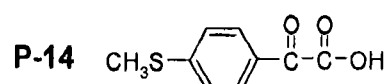
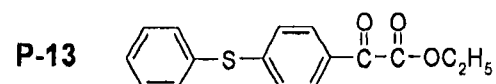
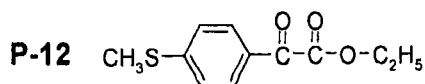
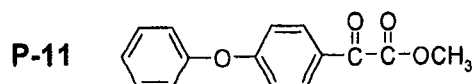
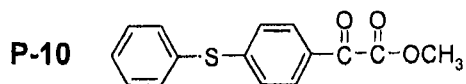
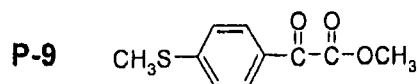
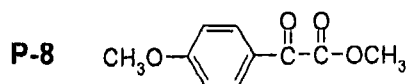
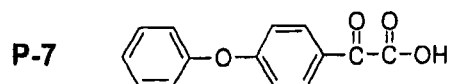
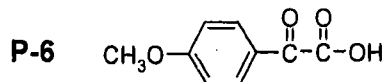
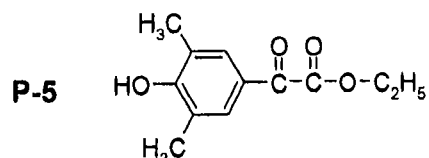
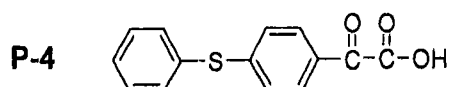
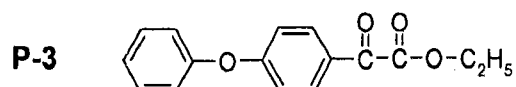
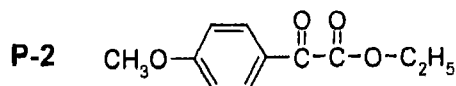
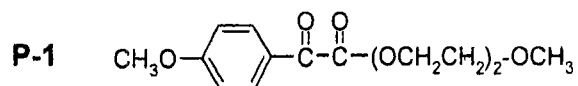
实施例 8 和 9 的化合物根据实施例 7 所述的方法进行制备,使用相应的适当的醇用于该酯交换反应。这些化合物和它们的物理数据收集在表 2 中。

表 2

实施例	化合物	UV 在 CH_3CN 中 [(λ_{max} (nm), ϵ 值 (l/mol.cm)]	熔点(°C)	产率 [%]
7		在 292nm 18.850	油(黄色)	62
8		在 288nm 24.600	油(黄色)	58
9		在 294nm 33.500	75 - 80	18

应用实施例:

在该应用实施例中使用下面的光引发剂:



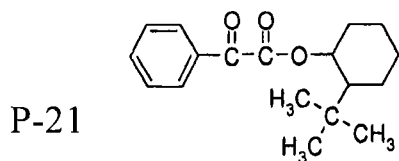
P-16 制备实施例 1 的化合物

P-17 制备实施例 3 的化合物

P-18 制备实施例 8 的化合物

P-19 制备实施例 9 的化合物

P-20 制备实施例 7 的化合物



P-22 制备实施例 4 的化合物

P-23 制备实施例 2 的化合物

P-24 制备实施例 5 的化合物

P-25 制备实施例 6 的化合物

应用实施例 1: 固化黄色着色组合物

配方:

54.60 份的六官能化的聚酯丙烯酸酯(EBECRYL®830, 由 Cytec Surface Specialties 提供)

13.65 份的二丙烯酸己二醇酯(反应性稀释剂, 由 Cytec Surface Specialties

提供)

3.65 份的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(反应性稀释剂, 由 Cytec Surface Specialties 提供)

9.10 份的有机黄色颜料(P.Y.128)(CROMOPHTAL®Yellow8GN, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

9.01 份的聚合物分散剂(EFKA®4050, 由 Ciba Specialty Chemicals 提供)

将颜料、反应性稀释剂和分散剂使用齿轮(tooth wheel)进行预混直到颜料被润湿。加入 EBECRYL®830 并连续预混 15min。加入 200 份的玻璃珠(2mm)并将该配料使用珠子磨(pearl mill)分散 60min, 随后分离该配料和玻璃珠。

将待试验的光引发剂以形成自由基的等摩尔量使用。将该光引发剂预先称重, 并加入 10g 的配料, 在密封容器中 60°C 使用磁搅拌器搅拌 30min。所试验的光引发剂在表 1 中列出。将样品使用狭缝涂覆机施涂到白色预涂的铝卷涂板上, 该狭缝涂覆机具有渐增的狭缝尺寸(以 10 μ m 的步幅从 30 增加到 130 μ m, 然后是 150 和 200 μ m 的狭缝)。

狭缝尺寸被认为是所施涂的湿膜厚度(WFT)。在施涂之后, 将样品在 Fusion UV-固化装置上使用 100%(120W/cm)的 2 Hg Bulbs, 铝反射器和 2.5m/min 的线速度进行固化。固化后, 将所述的板在该板中央相反地弯曲来产生涂层与基底的断裂和分层。涂层的背面通过触摸来评价全固化, 触摸干燥表示良好的全固化, 粘性或者液状的背面表示差的全固化。测量最大的可固化湿膜厚度(WFT_{max})来作为光引发剂的全固化性的度量。最大的施涂狭缝尺寸是最大的可固化湿膜厚度(WFT_{max})。考虑 +/-10 μ m 的 WFT_{max} 的偏差。所测试的化合物以及结果收集在表 3 中。

表 3:

光引发剂	重量 [g/100g 配料]	WFT _{max} [μm]	光引发剂	重量 [g/100g 配料]	WFT _{max} [μm]
P-1	4.23	150	P-2	3.12	130
P-3	4.05	150	P-4	3.87	130
P-5	3.33	130	P-6	2.70	130
P-7	3.63	130	P-8	2.91	120
P-9	3.15	150	P-10	4.08	150
P-11	3.84	100	P-12	3.36	150
P-13	4.30	150	P-14	2.94	120
P-15	3.10	150	P-16	3.60	150
P-17	4.00	110	P-18	3.72	120
P-19	3.11	110	P-20	3.93	120
P-21	4.33	120	P-22	4.42	150
P-24	3.97	100			

应用实施例 2 全色调和降低白度的固化

2.1 配方

基本配方成分是:

EBECRYL®830, 一种六官能化的聚酯丙烯酸酯, 由 Cytec Surface Specialties 提供; 二丙烯酸己二醇酯(HDDA), 一种反应性稀释剂, 由 Cytec Surface Specialties 提供; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 一种反应性稀释剂, 由 Cytec Surface Specialties 提供; EFKA4050, 一种聚合物分散剂, 由 Ciba Speciatly Chemicals 提供; Disperbyk110, 一种分散剂, 由 BYK-Chemie 提供。

颜料名单:

CROMOPHTAL®Yellow 8GN(P.Y.128); IRGAZIN® Yellow 2093(P.Y.184); IRGAZIN® DPP Orange RA(P.O.73); IRGAZIN®Red 2030; IRGALITE®Red 3RS(P.R.112); IRGAZIN®Green 2180(P.G.007), 全部由 Ciba Speciatly Chemicals 提供; Special Black 4, 由 Degussa 提供; Kronos 2310, 由 Kronos 提供。

全色调(FS)配方:

FS-1 “CROMOPHTAL®Yellow 8 GN”: 该配方对应于实施例 1 所述者。

FS-2 “IRGAZIN®Yellow 2093”:

10.00 份 IRGAZIN®Yellow 2093

15.00 份 HDDA

14.30 份 TMPTA

0.70 份 EFKA® 4050

60.00 份 EBECRYL® 830

FS-3 “IRGAZIN® DPP Organe RA”:

9.77 份 IRGAZIN®DPP Organe RA

14.66 份 HDDA

14.66 份 TMPTA

2.28 份 EFKA® 4050

58.63 份 EBECRYL® 830

FS-4 “IRGAZIN®Red 2030”:

9.72 份 IRGAZIN®Red 2030

14.58 份 HDDA

14.58 份 TMPTA

2.81 份 EFKA® 4050

58.31 份 EBECRYL® 830

FS-5 “IRGALITE®Red3RS”:

10.00 份 IRGALITE®Red 3RS

14.50 份 HDDA

14.00 份 TMPTA

4.50 份 EFKA® 4050

57.00 份 EBECRYL® 830

FS-6 “IRGAZIN®Green 2180”(糊)

10.00 份 IRGAZIN®Green 2180

15.00 份 HDDA

14.50 份 TMPTA
2.50 份 EFKA® 4050
58.00 份 EBECRYL® 830

FS-7 “Special Black 4”:

3.00 份 Special Black 4
17.00 份 HDDA
16.00 份 TMPTA
2.00 份 EFKA® 4050
62.00 份 EBECRYL® 830

FS-8 “Kronos 2310”:

30.00 份 IRGALITE®Red 3RS
9.50 份 HDDA
12.00 份 TMPTA
1.50 份 DISPERBYK® 110
47.00 份 EBECRYL® 830

将颜料、HDDA、TMPTA、分散剂和半量的 EBECRYL®830 与 230g 玻璃珠(Ø2mm)合并,并在 LAU 分散机上分散 60min,除了 FS-6: IRGAZIN®Green 2180 之外(其分散 120min)。将其余量的 EBECRYL® 830 加入到该配料中,并使用溶解器低速搅拌,随后分离玻璃珠和配料。

将 IRGAZIN®Green 2180(糊)与 Kronos 2310(FS)以 50: 50 的颜料比进行合并,并用磁搅拌装置进行搅拌直到充分混合。该油漆现在称为 FS-6 IRGAZIN®Green 2180(50: 50)。

白度降低品的配方(WR):

该 WR 配料是通过搅拌白色配料 Kronos 2310(FS-8)与相应的彩色着色全色调来制备的。制备了用 IRGAZIN®Yellow 2093、IRGALITE®Red 3RS、IRGAZIN®Green 2180 的白度降低品,其与 1/3 国际标准深度(ISD)相匹配。所述的白度降低品是根据下面的颜料比来制备的:

白度降低品	着色颜料	颜料比 着色颜料	颜料比 Kronos2310
WR-1	CROMOPHTAL® Yellow 8 GN	10.00	90.00
WR-2	IRGAZIN®Yellow 2093,1/3 ISD	1.00	1.00
WR-3	IRGAZIN® DPP Orange RA	10.00	90.00
WR-4	IRGAZIN®Red 2030	10.00	90.00
WR-5	IRGALITE®Red3RS,1/3 ISD	1.00	4.50
WR-6	IRGAZIN®Green 2180, 1/3 ISD	1.00	1.30
WR-7	Special Black 4	6.00	94.00

油漆样品:

全色调配方:

油漆	光引发剂 P-9[重量%]	光引发剂 P-10[重量%]
FS-1	3.15	4.08
FS-2	3.00	---
FS-3	---	4.08
FS-4	---	4.08
FS-5	3.00	---
FS-6	3.00	---
FS-7	3.00	---

白度降低品配方:

油漆	光引发剂 P-9[重量%]	光引发剂 P-10[重量%]
WR-1	3.15	4.08
WR-2	3.00	---
WR-3	---	4.08
WR-4	---	4.08
WR-5	3.00	---
WR-6	3.00	---
WR-7	3.00	---

10g 油漆样品是通过预称重光引发剂，然后加入到配方中制备的。该样品然后用磁搅拌装置在 60°C 搅拌 30min。

2.2 试验和结果

如实施例 1 所述来进行所述油漆的施用、固化和测量最大可固化湿

膜厚度。结果收集在表 4 中。

表 4

油漆	带有 P-9 的 WFT _{max} [μm]	带有 P-7 的 WFT _{max} [μm]	油漆	带有 P-9 的 WFT _{max} [μm]	带有 P-7 的 WFT _{max} [μm]
FS-1	150	150	WR-1	150	150
FS-2	200	---	WR-2	130	---
FS-3	---	150	WR-3	---	200
FS-4	---	130	WR-4	---	150
FS-5	100	---	WR-6	130	---
FS-6	100	---			
FS-7	120	---			

应用实施例 3: 黄色着色组合物的固化

重复实施例 1 的过程,但是使用下面的所示的聚酯丙烯酸酯和光引发剂来代替六官能化的聚酯丙烯酸酯 EBECRYL®830:

F-2: EBECRYL®800 四官能化的聚酯丙烯酸酯

F-3: EBECRYL®810 四官能化的聚酯丙烯酸酯

F-4: EBECRYL®885 三官能化的聚酯丙烯酸酯

全部的 EBECRYL®树脂由 Cytec Surface Specialties 提供。所述的树脂除了官能度之外,进一步在分子量分布、树脂组成、粘度、反应性、玻璃化转变温度方面也是不相同的。相应的树脂的信息可以在由 Cytec Surface Specialties(或者以前的 UCB Surface Specialties)出版的信息小册子和技术数据表中找到。

测试了下面的光引发剂:

光引发剂	[重量%]
P-4	3.87
P-6	2.70

最大可固化湿膜厚度的测量同样如实施例 1 所述来进行。结果列于表 5 中。

表 5

树脂	WFT _{max} [μm]	WFT _{max} [μm]
	P-4	P-6
F-2	150	150
F-3	130	150
F-4	80	80