



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101558110 B

(45) 授权公告日 2012.06.13

(21) 申请号 200780038485.1 *C08L 63/00* (2006.01)
(22) 申请日 2007.10.15 *C08K 5/00* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C08K 5/05* (2006.01)
06122783.1 2006.10.24 EP *C08K 5/32* (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C09D 163/00* (2006.01)
2009.04.16 (56) 对比文件
(86) PCT申请的申请数据 US 2006/0223903 A1, 2006.10.05, [0023]
PCT/EP2007/060924 2007.10.15 [0024] [0027] 实施例 3.
(87) PCT申请的公布数据 审查员 刘宇雄
W02008/049743 EN 2008.05.02
(73) 专利权人 西巴控股有限公司
地址 瑞士巴塞尔
(72) 发明人 K·林克
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
司 72001
代理人 吕彩霞 范赤
(51) Int. Cl.
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 5/03 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

热稳定的可阳离子光固化组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种可阳离子光固化组合物,其包含至少一种可阳离子聚合的化合物,至少一种鎓盐光引发剂,至少一种除湿剂,和至少一种稳定剂,该稳定剂选自立体受阻硝酰稳定剂、立体受阻酚抗氧化剂、有机磷稳定剂及其混合物。

1. 一种可阳离子光固化的组合物,其包含
 至少一种可阳离子聚合的化合物,
 至少一种鎔盐光引发剂,
 至少一种除湿剂,和
 至少一种稳定剂,该稳定剂选自立体受阻硝酰稳定剂、立体受阻酚抗氧化剂、有机磷稳定剂及其混合物。

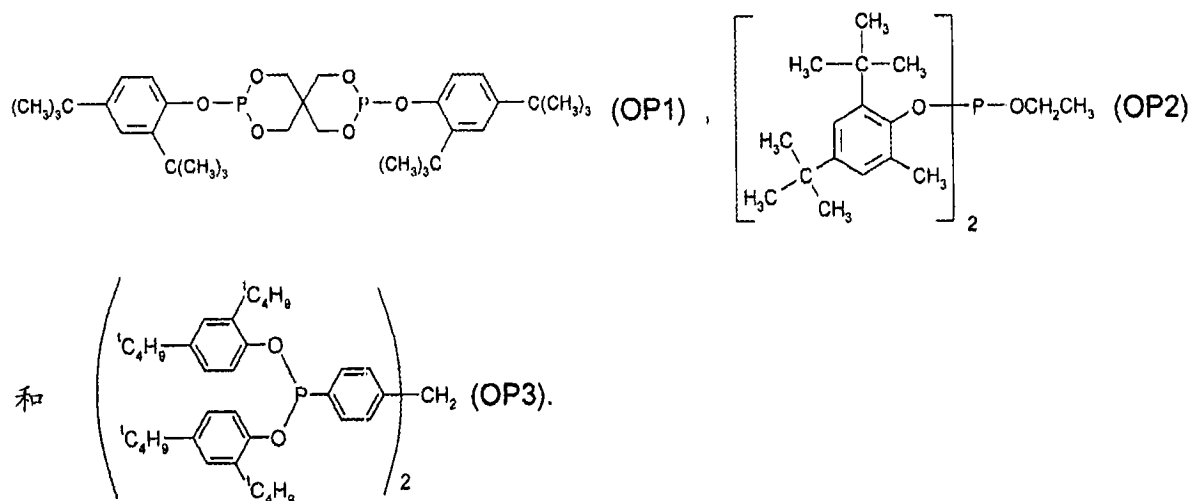
2. 根据权利要求1的组合物,其中除湿剂是活化的基本上无水的沸石或者原甲酸三乙酯。

3. 根据权利要求1的组合物,其中稳定剂是立体受阻硝酰化合物。

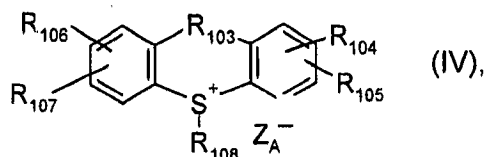
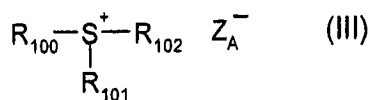
4. 根据权利要求1的组合物,其中酚抗氧化剂选自 β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸与单羟基醇或者多羟基醇或者硫醇的酯。

5. 根据权利要求3的组合物,其中硝酰稳定剂是癸二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯或者4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

6. 根据权利要求3的组合物,其中有机磷稳定剂选自



7. 根据权利要求1的组合物,其中鎔盐光引发剂是式(I)、(III)或者(IV)

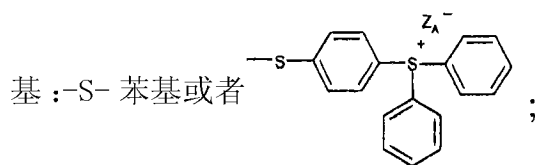


其中

R_1 和 R_2 彼此独立的是用 C_1 - C_{24} 烷基或者用 C_1 - C_{24} 烷氧基取代的苯基;

A^- 是阴离子;

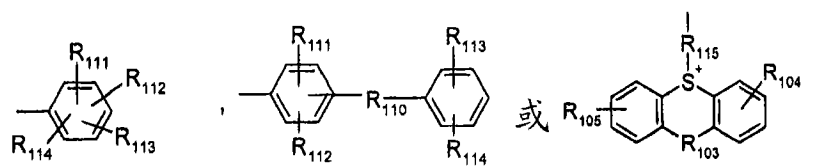
R_{100} 、 R_{101} 和 R_{102} 彼此独立的是未被取代的苯基,或者是用下面的基团取代的苯



R_{103} 是直键、S、O、 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、CO 或者 NR_{109} ；

R_{104} 、 R_{105} 、 R_{106} 和 R_{107} 彼此独立的是 H、 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 链烯基、CN、OH、卤素、 C_1-C_6 烷基硫基、苯基、萘基、苯基- C_1-C_7 烷基、萘基- C_1-C_3 烷基、苯氧基、萘氧基、苯基- C_1-C_7 烷氧基、萘基- C_1-C_3 烷氧基、苯基- C_2-C_6 链烯基、萘基- C_2-C_4 链烯基、S- 苯基、 $(\text{CO})R_{109}$ 、 $\text{O}(\text{CO})R_{109}$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_{109}$ 、 SO_2R_{109} 或者 OSO_2R_{109} ；

R_{108} 是 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 羟烷基、或者

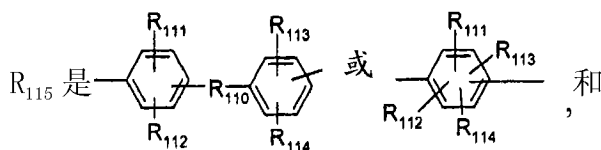


R_{109} 是 H、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 羟烷基、苯基、萘基或者联苯基；

R_{110} 是直键、S、O 或者 CH_2 ；

R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 和 R_{114} 彼此独立的具有对 R_{104} 所给出的一个含义；

或者 R_{111} 和 R_{113} 被连接，从而与它们连接到其上的苯环形成稠环体系；



Z_A 是阴离子，特别是 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 HSO_4^- 、 $\text{CF}_3-\text{SO}_3^-$ 、 $\text{F}-\text{SO}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3-\text{SO}_3^-$ 、 ClO_4^- 、 PO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^- 、 $\text{CH}_3-\text{SO}_4^-$ 或者 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_4^-$ 。

8. 根据权利要求 7 的组合物，其中鎇盐光引发剂是式 (I)。

9. 根据权利要求 1 的组合物，其中除湿剂的含量是 0.01-20wt%。

10. 根据权利要求 1 的组合物，其中稳定剂的含量是 10^{-4} -1wt%，基于整个组合物。

11. 根据权利要求 1 的组合物，其中除湿剂与稳定剂的重量比是 100-0.1 至 100-10。

12. 一种阳离子光引发剂组合物，其包含：

至少一种鎇盐光引发剂；

至少一种除湿剂；和

至少一种稳定剂，该稳定剂选自立体受阻硝酰稳定剂、立体受阻酚抗氧化剂、有机磷稳定剂及其混合物。

13. 一种光聚合或者交联组合物的方法，该组合物包含

至少一种可阳离子聚合的化合物，

至少一种鎇盐光引发剂，

至少一种除湿剂，和

至少一种稳定剂，该稳定剂选自立体受阻硝酰稳定剂、立体受阻酚抗氧化剂、有机磷稳定剂及其混合物，

所述方法的特征在于使所述的组合物经受 200nm-600nm 波长的辐射。

14. 权利要求 1 的组合物的用途,其用于制备表面涂料、液体工业涂料、线圈涂料、罐头涂料、粉末涂料、印刷油墨、印刷板、牙齿组合物、快速成型树脂、粘接剂、抗粘涂料、彩色滤光片、抗蚀剂材料或者图像记录材料。

15. 根据权利要求 13 的方法,其用于制备表面涂料、液体工业涂料、线圈涂料、罐头涂料、粉末涂料、印刷油墨、印刷板、牙齿组合物、快速成型树脂、粘接剂、抗粘涂料、彩色滤光片、抗蚀剂材料或者图像记录材料。

16. 一种涂覆的基底,其在至少一个表面上涂覆根据权利要求 1 的组合物。

热稳定的可阳离子光固化组合物

[0001] 本发明涉及热稳定的可光固化组合物,其包含用除湿剂稳定的阳离子光引发剂,以及涉及一种用除湿剂稳定的阳离子光引发剂。

[0002] 本领域已知包含相应的光引发剂化合物的可阳离子固化组合物。作为光引发剂的铈盐例如描述在 WO 03/008404 和 WO 03/072567 中,而例如 WO 98/02493 和 US 6306555 公开了碘鎗盐光引发剂化合物。

[0003] 已知阳离子体系或者包含阳离子光引发剂的可光固化组合物具有不足的储存稳定性。特别地,含有碘鎗盐阳离子光引发剂的环氧树脂表现出差的保存期稳定性(黑暗稳定性)。传统上,使用路易斯碱来提高这些体系的保存期,但是这种方法抑制了光固化响应。

[0004] 例如在 WO 99/35188 中建议了一种包含胺的稳定化的阳离子光引发剂体系,而 GB 2198736 公开了作为可自由基聚合配料中的稳定剂的硝酰化合物。

[0005] 提高包含阳离子光引发剂的可光固化组合物的保存期稳定性的方法例如已经描述在 WO 05/070989 中。所公开的是具有提高的保存期稳定性的可阳离子光固化组合物,其包含至少一种可阳离子聚合的化合物,至少一种鎗盐光引发剂和至少一种选自有机磷稳定剂和受阻硝酰稳定剂的化合物。

[0006] 现在已经发现例如诸如高孔隙结晶硅酸铝(沸石)或者原甲酸三乙酯等除湿剂为可光固化阳离子体系或者阳离子光引发剂提供了显著的保存期稳定性,而且对固化速度没有抑制作用。通常认为由于沸石的碱性,沸石的加入减缓了固化速度。

[0007] 因此,本发明涉及一种可阳离子光固化组合物,其包含

[0008] 至少一种可阳离子聚合的化合物,

[0009] 至少一种鎗盐光引发剂,

[0010] 至少一种除湿剂,和

[0011] 至少一种稳定剂,该稳定剂选自受阻硝酰稳定剂,立体受阻酚抗氧化剂,有机磷稳定剂或其混合物。

[0012] 除湿剂是例如特别是活化的基本上无水形式的分子筛或者沸石,。沸石是市售的例如来自 UOP。合适的沸石的一个例子是 Baylith L 粉末。此外作为 SYLOSIV® 粉末产品销售的 GRACE Davison 沸石分子筛是非常合适的。

[0013] 此外合适的除湿剂是原酸酯如原甲酸三乙酯(TEOF)。TEOF 市售自 Borchers。

[0014] 优选的除湿剂是沸石。

[0015] 沸石是高孔隙的硅酸铝并且可以称作铝硅酸盐,其具有被大离子和水分子占据的框架结构围绕的空腔,大离子和水分子二者具有相当大的活动自由度,允许离子交换和可逆的脱水。该框架是由角部共用的四面体的开放排列组成,其中 SiO_4 部分被 AlO_4 四面体取代,其需要足够的阳离子来达到电中性。理想化的式子是 $\text{M}_{n+x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]\text{mH}_2\text{O}$ 。 SiO_2 与 Al_2O_3 的分子比是对于化合物性能(如耐温度性和耐酸性)的重要参数。该内表面的选择性能由基于富含的铝成分极性/亲水性行为变化至基于耗尽的铝成分的非极性/疏水性。

[0016] 因此,本发明涉及一种上述组合物,其中除湿剂是一种活化的基本上无水的沸石

或者原甲酸三乙酯。

[0017] 可阳离子聚合的化合物例如如 WO 05/070989 所述,其公开以引用方式并入本文。如其中所公开的那样,本发明的可阳离子聚合的化合物是其能够使用含烷基-或者含芳基-的阳离子或者质子进行阳离子聚合的那些。典型的例子是环醚,例如环氧化物,以及乙烯基醚和含羟基的化合物。

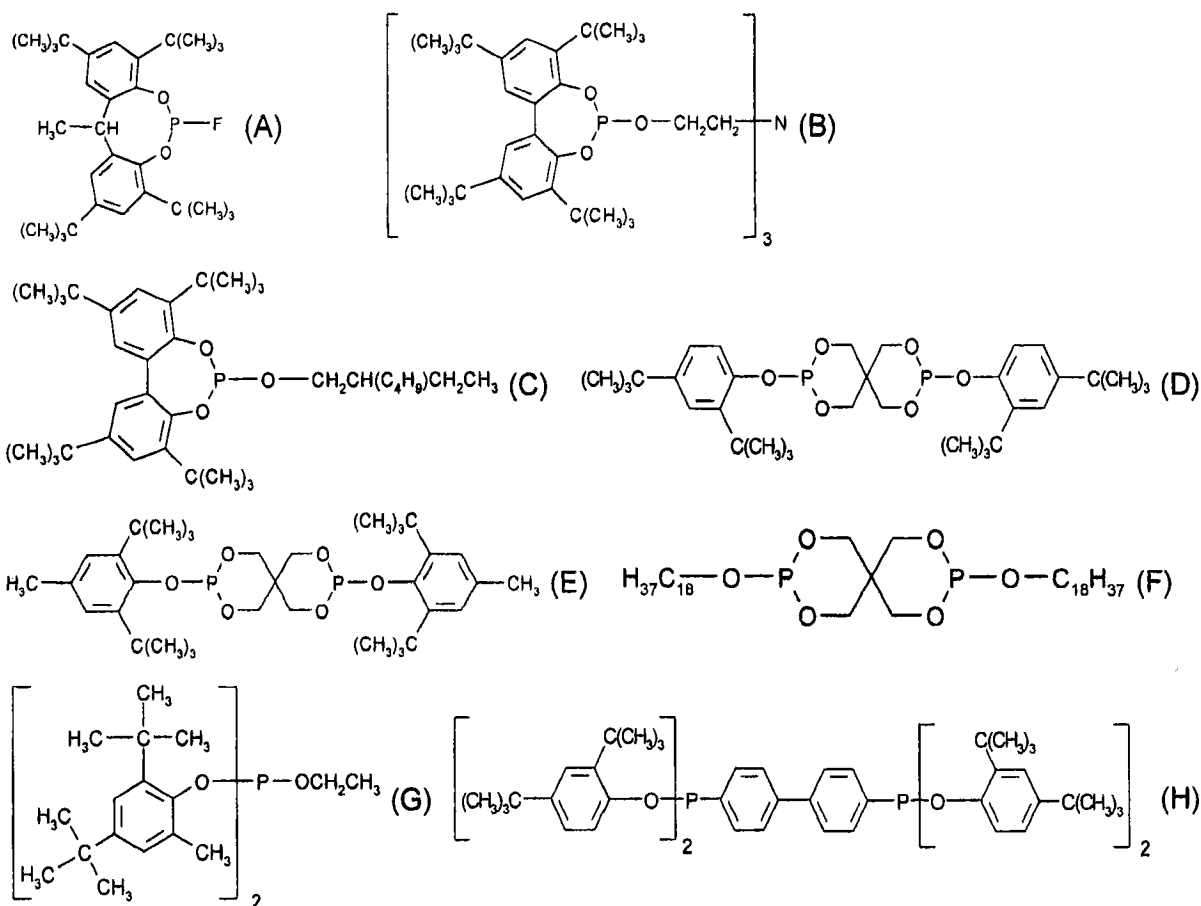
[0018] 环氧树脂的类型不重要。用环氧树脂意指任何含有多于一个 1,2- 环氧基团的分子,其能够通过固化转化为有用的树脂。该环氧树脂可以在中间、端部或者在环状结构上包含 1,2- 环氧基团。

[0019] 本发明的组合物中所用的可阳离子聚合的化合物是例如环脂族环氧化合物,缩水甘油基醚,氧杂环丁烷化合物,乙烯基醚,可酸交联的三聚氰胺树脂,可酸交联的羟基亚甲基化合物和可酸交联的烷氧基-亚甲基化合物。本发明的可阳离子聚合的化合物包括基于环氧化合物和丙烯酸酯的混合物的杂化体系,例如环氧丙烯酸酯,聚酯丙烯酸酯,聚氨酯丙烯酸酯,聚醚丙烯酸酯,这在 UV 固化应用中是公知的。

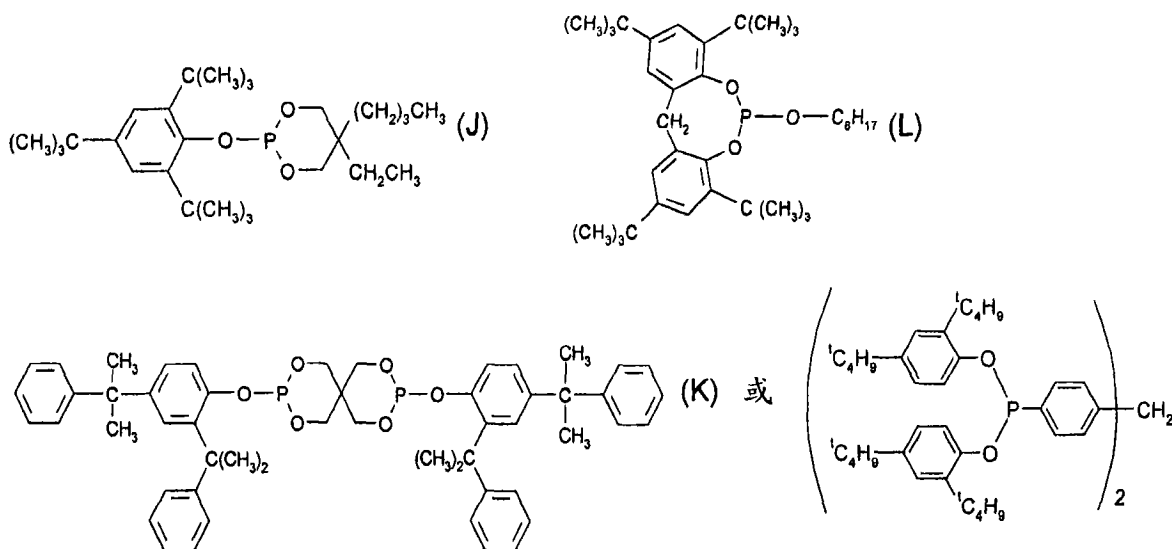
[0020] 合适的有机磷稳定剂的例子是公开在 WO 05/070989 或者公开在例如 US 6444733 中的那些,该公开以引用方式并入本文。有机磷稳定剂是已知的并且许多这类化合物是市售的。

[0021] 有机磷稳定剂具体的例子是亚磷酸三苯基酯,亚磷酸二苯基烷基酯,亚磷酸苯基二烷基酯,亚磷酸三(壬基苯基)酯,亚磷酸三月桂基酯,亚磷酸三(十八烷基)酯,二亚磷酸二硬脂酰季戊四醇酯,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯(D),二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯(E),二亚磷酸双异癸氧基季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯,三亚磷酸三硬脂酰山梨糖醇酯,二亚磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基酯(H),6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂七环(C),6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g][1,3,2]二氧磷杂八环(A),亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯或者亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯(G)。有机磷稳定剂是例如亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,亚磷酸三(壬基苯基)酯,

[0022]



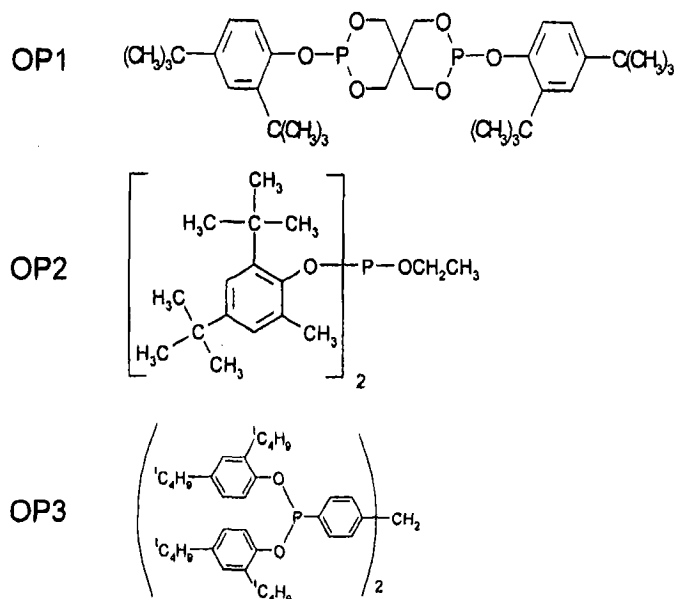
[0023]



[0024] 有机磷稳定剂是例如亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯(G),亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯(D),二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基酯(H),2,2',2''-次氨基[亚磷酸三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)酯](B),化合物(J),化合物(K)或者化合物(L)。

[0025] 特别优选的例子是：

[0026]



[0027] 受阻硝酰稳定剂或者受阻硝基氧是本领域公知的并且公开在例如 WO 05/070989, US 6337426 或者 US 5254760 中,其相关的公开内容以引用方式并入本文。

[0028] 典型的硝酰稳定剂包括癸二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-乙氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-丙氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-乙酰胺基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮, 乙酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯, 己酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 2-乙基酯, 硬脂酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯, 苯甲酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯, 苯甲酸 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 4-叔丁基酯, 琥珀酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, 己二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, 丙二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)正丁基酯, 邻苯二甲酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, 间苯二甲酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, 对苯二甲酸双-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, 六氢对苯二甲酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, N, N'-双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酰二胺, N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺, N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基琥珀酰亚胺, 2,4,6-三-[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪, 4,4'-亚乙基双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮), 2-氧基-1,1,3,3-四甲基-2-异吲哚, 1-氧基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷, 和 N, N-双-(1,1,3,3-四甲基丁基)硝基氧。

[0029] 硝酰稳定剂是例如癸二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯, 4-羟基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-乙氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-丙氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-乙酰胺基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 和 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮。

[0030] 本发明一种特定具体实施方案是一种组合物, 其中稳定剂是立体受阻硝酰化合物, 特别是癸二酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯或者 4-羟基-1-氧基-2,

2,6,6-四甲基哌啶。

[0031] 立体受阻酚抗氧化剂是本领域公知的并且描述在文献中例如由 Gaechter-Mueller 公开在 Plastic Additives, 第 3 版第 40-44 页中。

[0032] 例子是 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单羟基-或者多羟基醇或者硫醇的酯。

[0033] 立体受阻酚的特定的例子是季戊四醇四[丙酸 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯], 硫代二亚乙基双[丙酸 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯], 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯, N, N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺], 3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸异辛基酯, 2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)酚, [[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸二乙酯, 3,3', 3'', 5,5', 5''-六叔丁基-a, a', a''-(三甲基苯-2,4,6-三基)三对甲酚-, 二乙基双[[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸]钙, 4,6-双(辛基硫甲基)-间甲酚, 亚乙基双(氧亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯], 六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯], 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, N-苯基苯胺与 2,4,4-三甲基戊烯的反应产物, 2,6-二叔丁基-4-(4,6-双(辛基硫代)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)酚, 丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)羟基苯基]丁酯, 1-[2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]乙基]-4-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]-2,2,6,6-四甲基哌啶和 4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0034] 这些化合物的市售产品的例子是 IRGANOX® 1010, 1010FP, 1010FF, 1035, 1035FF, 1076, 1076FF, 1076FD, 1098, 1135, 1141, 1222, 1330, 1425WL, 1520L, 1520LR, 245, 245FF, 259, 3114, 5057, 565, 565FL(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 制造)。

[0035] 在本发明一种优选具体实施方案中, 在上述的组合物中, 酚抗氧化剂选自 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与单羟基醇或者多羟基醇或者硫醇的酯。

[0036] 镱盐光引发剂的例子是例如公开在 US 6306555 和 US 6235807 中的碘镱盐化合物, 其所公开的内容以引用方式并入本文。

[0037] 令人感兴趣的是式 (I) 的碘镱盐光引发剂:

[0038] $(R_1-I-R_2)^+A^-$ (I), 其中

[0039] R_1 和 R_2 彼此独立的是用 C_1 - C_{24} 烷基或者 C_1 - C_{24} 烷氧基取代的苯基; 和

[0040] A^- 是阴离子, 例如其选自 SbF_6^- , PF_6^- , $(B(C_6F_5))_4^-$ 和磺酸根阴离子, 例如诸如甲苯磺酸盐, 五氟乙基磺酸盐, 全氟丁基磺酸盐, 4-甲氧基苯基磺酸盐, 4-氯苯基磺酸盐, 4-氟苯基磺酸盐, 2,4,6-三甲基-苯基磺酸盐, 2,4,6-(三异丙基)-苯基磺酸盐, 4-十二烷基苯基磺酸盐, 樟脑-10-磺酸盐, 4-三氟-甲基苯基磺酸盐和九氟丁基磺酸盐。

[0041] 碘镱盐化合物示例性的例子是双(4-己基苯基)碘镱六氟锑酸盐; 双(4-己基苯基)碘镱六氟磷酸盐; (4-己基苯基)苯基碘镱六氟锑酸盐; (4-己基苯基)苯基碘镱六氟磷酸盐; 双(4-辛基苯基)碘镱六氟锑酸盐; (4-仲丁基苯基)-(4'-甲基苯基)碘镱六氟磷酸盐; (4-异丙基苯基)-(4'-甲基苯基)碘镱六氟磷酸盐; [4-(2-羟基十四烷氧基)苯基]苯基碘镱六氟锑酸盐; [4-(2-羟基十二烷氧基)苯基]苯基碘镱六氟锑酸盐; 双(4-辛基苯基)碘镱六氟磷酸盐; (4-辛基苯基)苯基碘镱六氟锑酸盐; (4-辛基苯基)苯基碘镱

六氟磷酸盐;双(4-癸基苯基)碘鎗六氟铟酸盐;双(4-癸基苯基)碘鎗六氟磷酸盐;(4-癸基-苯基)苯基碘鎗六氟铟酸盐;(4-癸基苯基)苯基碘鎗六氟磷酸盐;(4-辛氧基苯基)苯基碘鎗六氟铟酸盐;(4-辛氧基苯基)苯基碘鎗六氟磷酸盐;(2-羟基十二烷氧基苯基)苯基碘鎗六氟铟酸盐;(2-羟基十二烷氧基苯基)苯基碘鎗六氟磷酸盐;双(4-己基苯基)碘鎗四氟硼酸盐;(4-己基苯基)苯基碘鎗四氟硼酸盐;双(4-辛基苯基)碘鎗四氟硼酸盐;(4-辛基苯基)苯基碘鎗四氟硼酸盐;双(4-癸基苯基)碘鎗四氟硼酸盐;双(4-(混合的C8-C14烷基)苯基)碘鎗六氟铟酸盐;(4-癸基苯基)苯基碘鎗四氟硼酸盐;(4-辛氧基苯基)苯基碘鎗四氟硼酸盐;(2-羟基十二烷氧基苯基)苯基碘鎗四氟硼酸盐;联亚苯基碘鎗四氟硼酸盐;联亚苯基碘鎗六氟磷酸盐;联亚苯基碘鎗六氟铟酸盐。

[0042] 其它示例性的碘鎗光引发剂的例子是 4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗五氟乙基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗甲苯磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗全氟丁基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗甲苯磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基-苯基碘鎗 4-甲氧基苯基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗 4-氯苯基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗 4-氟苯基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗 2,4,6-三甲基苯基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗 2,4,6-(三异丙基)-苯基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基-苯基碘鎗 4-十二烷基苯基磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗樟脑-10-磺酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗四(五氟苯基)-硼酸盐;4-异丙基苯基-4'-甲基苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗五氟乙基磺酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗五氟乙基磺酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基-苯基碘鎗全氟丁基磺酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗 4-三氟-甲基苯基磺酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗甲苯磺酸盐;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗樟脑-10-磺酸盐;4-环己基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐;4-环己基-4'-甲基苯基碘鎗五氟乙基磺酸盐;4-环己基-4'-甲基苯基碘鎗樟脑-10-磺酸盐;4-环己基-4'-甲基苯基-碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐;4-环己基-4'-甲基-苯基碘鎗甲苯磺酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗五氟乙基磺酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗樟脑-10-磺酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗 4-氯-苯基磺酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗 4-氟苯基磺酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗 4-甲氧基苯基磺酸盐;4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐;4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗九氟丁基磺酸酯;4-环己基-4'-甲基苯基碘鎗六氟铟酸酯;4-(2-甲基丁-2-基)苯基-4'-甲基苯基碘鎗九氟丁基磺酸盐;4-异丁基-苯基-2'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐;4-异丁基苯基-4'-乙基苯基-碘鎗六氟磷酸盐;和 4-(分支的十二烷基)-4-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐。

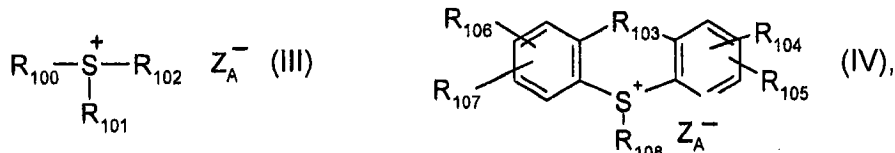
[0043] 优选的是 4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸盐和 4-异丙基苯基-4'-甲基苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐。

[0044] 碘鎓光引发剂化合物的制备是本领域技术人员已知的并且在文献中描述。一种相应的公开例如可以在 US 5468902, US 4399071, US 4329300 和 US 4151175 中找到,其所公开的内容以引用方式并入本文。

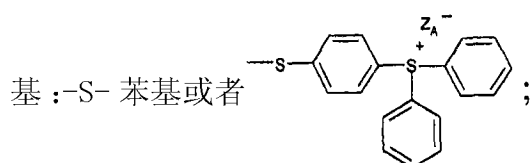
[0045] 在本发明上下文中另外的合适的鎓盐光引发剂是例如鎓盐化合物,其公开在例如 WO 03/008404 或者 WO 03/072567 中,其所公开的内容以引用方式并入本文。

[0046] 例子是式 (III) 或者 (IV) 的化合物:

[0047]



[0048] 其中 R_{100} , R_{101} 和 R_{102} 彼此独立的是未被取代的苯基,或者是用下面的基团取代的苯基: $-\text{S}-$ 苯基或者

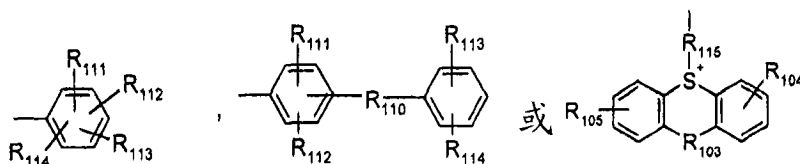


[0049] R_{103} 是直键, S, O, CH_2 , $(\text{CH}_2)_2$, CO 或者 NR_{109} ;

[0050] R_{104} , R_{105} , R_{106} 和 R_{107} 彼此独立的是 H, C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_8 环烷基, C_1-C_{20} 烷氧基, C_2-C_{20} 链烯基, CN, OH, 卤素, C_1-C_6 烷基硫基, 苯基, 萘基, 苯基- C_1-C_7 烷基, 萘基- C_1-C_3 烷基, 苯氧基, 萘氧基, 苯基- C_1-C_7 烷氧基, 萘基- C_1-C_3 烷氧基, 苯基- C_2-C_6 链烯基, 萘基- C_2-C_4 链烯基, S-苯基, $(\text{CO})\text{R}_{109}$, $\text{O}(\text{CO})\text{R}_{109}$, $(\text{CO})\text{OR}_{109}$, $\text{SO}_2\text{R}_{109}$ 或者 $\text{OSO}_2\text{R}_{109}$;

[0051] R_{108} 是 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 羟烷基, 或者

[0052]



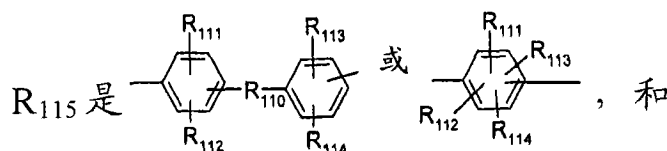
[0053] R_{109} 是 H, C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 羟烷基, 苯基, 萘基或者联苯基;

[0054] R_{110} 是直键, S, O 或者 CH_2 ;

[0055] R_{111} , R_{112} , R_{113} 和 R_{114} 彼此独立的具有 R_{104} 所给出的一个含义;

[0056] 或者 R_{111} 和 R_{113} 被连接,从而与它们连接到其上的苯环形成稠环体系;

[0057]



[0058] Z_A 是阴离子,特别是 PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$, Cl⁻, Br⁻, HSO_4^- , $\text{CF}_3-\text{SO}_3^-$, $\text{F}-\text{SO}_3^-$,

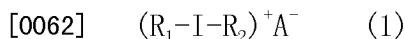
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$, $\text{CH}_3-\text{SO}_3^-$, ClO_4^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{CH}_3-\text{SO}_4^-$ 或者 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_4^-$ 。

[0059] 具体的鎓盐是例如以商标名 Cyracure® UVI-6990, Cyracure® UVI-6974 (DOW Chemical Company), Degacure® K1 85 (Degussa), SP-55, SP-150, SP-170 (Asahi Denka),

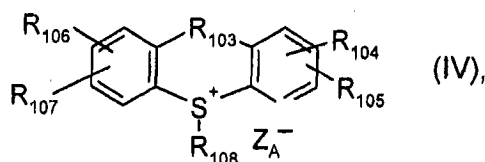
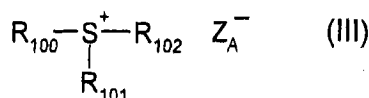
GE UVE1014(General Electric), SarCat® KI-85(=三芳基硫六氟磷酸盐;Sartomer), SarCat® CD 1010(=混合的三芳基硫六氟铈酸盐;Sartomer);SarCat® CD 1011(=混合的三芳基硫六氟磷酸盐;Sartomer)获得。

[0060] 在本发明的组合物和光引发剂组合物中,优选的鎇盐光引发剂是碘鎇盐化合物,特别是 4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎇六氟磷酸盐和 4-异丙基苯基-4'-甲基苯基碘鎇四(五氟苯基)硼酸盐。

[0061] 根据本发明的组合物或者光引发剂组合物特别包含式(I),(III)或者(IV)的鎇盐光引发剂:



[0063]

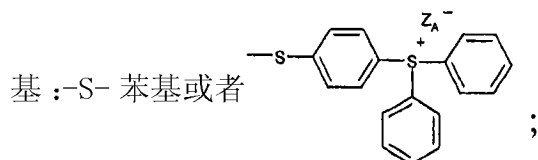


[0064] 其中

[0065] R_1 和 R_2 彼此独立的是用 C_1 - C_{24} 烷基或者 C_1 - C_{24} 烷氧基取代的苯基;

[0066] A^- 是阴离子;

[0067] R_{100} , R_{101} 和 R_{102} 彼此独立的是未被取代的苯基,或者是用下面的基团取代的苯基:

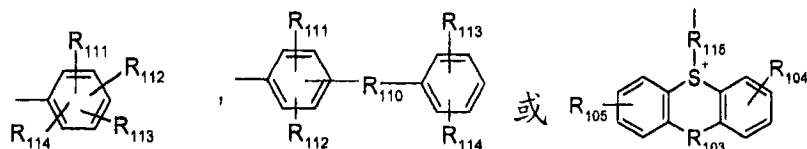


[0068] R_{103} 是直键, S, O, CH_2 , $(CH_2)_2$, CO 或者 NR_{109} ;

[0069] R_{104} , R_{105} , R_{106} 和 R_{107} 彼此独立的是 H, C_1 - C_{20} 烷基, C_3 - C_8 环烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, C_2 - C_{20} 链烯基, CN, OH, 卤素, C_1 - C_6 烷基硫基, 苯基, 萘基, 苯基- C_1 - C_7 烷基, 萘基- C_1 - C_3 烷基, 苯氧基, 萘氧基, 苯基- C_1 - C_7 烷氧基, 萘基- C_1 - C_3 烷氧基, 苯基- C_2 - C_6 链烯基, 萘基- C_2 - C_4 链烯基, S-苯基, $(CO)R_{109}$, $O(CO)R_{109}$, $(CO)OR_{109}$, SO_2R_{109} 或者 OSO_2R_{109} ;

[0070] R_{108} 是 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 羟烷基, 或者

[0071]

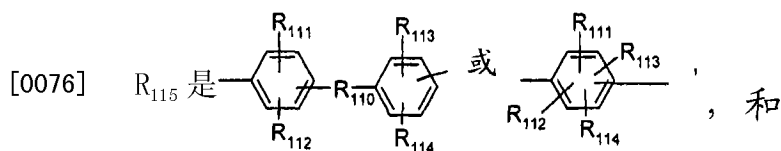


[0072] R_{109} 是 H, C_1 - C_{12} 烷基, C_1 - C_{12} 羟烷基, 苯基, 萘基或者联苯基;

[0073] R_{110} 是直键, S, O 或者 CH_2 ;

[0074] R_{111} , R_{112} , R_{113} 和 R_{114} 彼此独立的具有 R_{104} 所给出的一个含义

[0075] 或者 R_{111} 和 R_{113} 被连接,从而与它们连接到其上的苯环形成稠环体系;



[0077] Z_A 是阴离子, 特别是 PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $(C_6F_5)_4B^-$, Cl^- , Br^- , HSO_4^- , $CF_3SO_3^-$, FSO_3^- , $H_3C-C_6H_4-SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, ClO_4^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $CH_3SO_4^-$ 或者 $H_3C-C_6H_4-SO_4^-$ 。

[0078] 优选的是上述的组合物, 其中鎇盐光引发剂是式 (I)。

[0079] 优选的阴离子 A^- 是 SbF_6^- , PF_6^- 和 $(B(C_6F_5)_4)^-$ 。

[0080] 本发明的组合物可包含一种或多种不同的鎇盐的混合物, 例如一种或多种不同的碘鎇盐的混合物, 一种或多种不同的铈盐的混合物以及一种或多种不同的碘鎇盐和铈盐的混合物。

[0081] 本发明的组合物中的除湿剂含量是例如 0.01wt% - 10wt% 或者 0.1wt% - 10wt%, 优选是 0.5wt% - 10wt%, 特别是 0.1wt% - 5wt% 或者 0.5wt% - 5wt%, 基于总组合物。(wt% 指的是重量百分比)

[0082] 在本发明组合物中的稳定剂的含量是例如 10^{-4} wt% - 2wt%, 优选是 10^{-4} wt% - 1wt%, 特别是 10^{-4} wt% - 0.5wt% 或者 10^{-4} wt% - 0.1wt%, 所述稳定剂选自立体受阻硝酰稳定剂, 立体受阻酚抗氧化剂, 有机磷稳定剂或其混合物。

[0083] 除湿剂与稳定剂的重量比是例如 100-0.1 至 100-10。

[0084] 在本发明的组合物中, 鎇盐光引发剂的存在量是例如大约 0.05% - 大约 15 重量% 或者大约 0.1% - 大约 10 重量%, 优选大约 0.5% - 大约 5 重量%, 基于组合物的重量。

[0085] 此外, 所述的可光固化组合物例如用选自下面的另外的稳定剂而稳定: 受阻硝酰稳定剂, 立体受阻酚抗氧化剂和 / 或有机磷稳定剂。

[0086] 除湿剂和另外的稳定剂的混合物是例如通过首先制备 1-50 重量份的稳定剂在无水溶剂中的溶液而制得。在固体稳定剂溶解之后, 在搅拌下加入期望量的 10-500 重量份的沸石。在接下来的步骤中, 溶剂在 20-150°C 的温度下蒸发。这种方法确保了稳定剂在粉末中的均匀分布。溶剂是例如醋酸丁酯。

[0087] 除湿剂与稳定剂一起用来为所配制的可阳离子光固化组合物提供保存期稳定性, 或者同样的, 将除湿剂直接加入鎇盐光引发剂中, 并由此为随后所配制的可固化组合物提供保存期稳定性。

[0088] 因此, 本发明另一个主题是一种阳离子光引发剂组合物, 其包含

[0089] 至少一种鎇盐光引发剂;

[0090] 至少一种除湿剂; 和

[0091] 至少一种稳定剂, 该稳定剂选自立体受阻硝酰稳定剂, 立体受阻酚抗氧化剂, 有机磷稳定剂及其混合物。

[0092] 敏化剂任选存在于本发明的组合物中。例子是芳烃类 (通常是蒽及其衍生物) 化合物, 咕吨酮、苯甲酮及其衍生物的化合物, 例如米蚩酮, 曼尼奇碱或者双 (对 N, N-二甲基氨基亚苄基) 丙酮。硫代咕吨酮及其衍生物也是合适的, 通常是异丙基硫代咕吨酮; 或者染料, 例如吡啶, 三芳基甲烷, 例如孔雀石绿, 吡啶, 噻嗪, 例如亚甲基蓝, 噻嗪, 吩嗪, 通常是番红精, 或者若丹明。芳族羰基化合物是特别合适的, 例如苯甲酮, 硫代咕吨酮, 蒽醌和

3- 酰基香豆素衍生物, 以及 3-(芳酰基亚甲基) 噻唑啉, 以及曙红, 绕丹宁和赤藓红染料。

[0093] 优选的敏化剂是选自蒽, 咕吨酮, 苯甲酮和硫代咕吨酮的那些, 优选异丙基硫代咕吨酮。

[0094] 敏化剂在待固化的组合物中的存在量是例如大约 0.05- 大约 10 重量%, 例如大约 0.1-5 重量%, 优选大约 0.1-2 重量%, 基于组合物的重量。

[0095] 本发明的组合物任选地另外包含额外的光引发剂, 例如诸如阳离子光引发剂, 光酸前体, 其量是 0.01-15 重量%, 例如 0.1-5 重量%, 基于组合物的重量。

[0096] 此外, 额外的本领域常规的添加剂也可以存在于本发明的可固化组合物中。这样的添加剂以本领域常规的并且本领域技术人员通常已知的量加入该组合物中。这样的添加剂典型的例子是光稳定剂, 例如 UV 吸收剂, 通常是羟苯基苯并三唑, 羟苯基苯甲酮, 草酸酰胺或者羟苯基-s- 三嗪类。

[0097] 其它常规的添加剂包括例如热抑制剂, 荧光增白剂, 填料和颜料, 防腐蚀颜料, 导电颜料, 以及白色和彩色颜料, 染料, 抗静电剂, 增粘剂, 润湿剂, 流动辅助剂, 润滑剂, 蜡, 防粘剂, 分散剂, 乳化剂, 抗氧化剂, 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, 增稠剂, 消光剂, 消泡剂和其它例如在油漆和涂料工艺中常规的辅助剂。

[0098] 本发明的组合物可以包含染料和 / 或白色或者彩色颜料。

[0099] 本发明的组合物还可以包含可热固化组分。

[0100] 本发明的可固化组合物还可以包含可自由基聚合的组分, 例如烯键式不饱和单体、低聚物或者聚合物。合适的材料包含至少一种烯键式不饱和双键并且能够进行加成聚合。

[0101] 当将可自由基聚合的组分加入本发明的组合物中时, 加入一种或多种合适的自由基光引发剂, 例如苯甲酮及其衍生物, 苯乙酮及其衍生物或者单- 或者双- 酰基氧化膦是有利的。

[0102] 另外可以使用的可自由基固化的化合物和自由基光引发剂例如公开在 US 6306555 中, 其公开的内容以引用方式并入本文。

[0103] 本发明的组合物可以用于多种用途中, 例如用于制备表面涂料组合物, 例如液体工业涂料, 线圈涂料, 罐头涂料, 粉末涂料组合物, 印刷油墨, 印刷板, 牙齿化合物, 快速成型树脂, 粘接剂, 抗粘涂料, 彩色滤光片, 抗蚀剂材料或者图像记录材料。

[0104] 本发明的主题因此还是上述的组合物的用途, 其用于制备表面涂料, 液体工业涂料, 线圈涂料, 罐头涂料, 粉末涂料, 印刷油墨, 印刷板, 牙齿组合物, 快速成型树脂, 粘接剂, 抗粘涂料, 彩色滤光片, 抗蚀剂材料或者图像记录材料。

[0105] 对于在上述应用中 (例如在涂料中) 的制剂的用途, 制剂的足够的保存期稳定性是至关重要的。足够的保存期稳定性的特征在于例如稳定的流变属性, 恒定的固化速度和例如耐溶剂性, 附着力, 颜色稳定性和耐候稳定性的干膜性能。

[0106] 另外对于该组合物重要的是在施用到基底之前和施用过程中以及交联之前保持恒定的粘度以确保用于涂料应用的组合物恒定的流动性。

[0107] 所加工的 (所生产或者所使用的) 液体涂料在 0°C -80°C 的温度的粘度是例如大约 1mPas-20000mPas, 例如 10mPas-12000mPas, 优选 10mPas-8000mPas。无论粘度的绝对值如何, 必需保持组合物的初始粘度值, 该值是在本发明的组合物中达到的。

[0108] 涂层厚度范围通常包括大约 $0.1\ \mu\text{m}$ – 大于 $100\ \mu\text{m}$, 例如从 $1\ \mu\text{m}$ 高到 $500\ \mu\text{m}$, 优选 $0.5\ \mu\text{m}$ – $50\ \mu\text{m}$ 的值。

[0109] 在涂料应用中其它相关的性能是例如固化涂层的光泽和雾度。本发明所请求保护的组合物提供了所述的良好雾度和光泽性能。

[0110] 基底的涂覆是例如通过施涂液体组合物、溶液或者悬浮液至该基底完成。

[0111] 在固化本发明组合物的方法中, 紫外线 (UV) 照射通常用 200nm – 600nm 范围波长的光进行。合适的辐射包括例如日光或者来自人造光源的光。待使用的光源包括大量的极广范围的类型。合适的光源是点光源以及反射灯阵列 (灯毯)。典型的例子是: 碳弧灯, 氙弧灯, 水银灯 (中压、高压和低压), 需要时用金属卤化物掺杂 (金属卤化物灯), 微波激励的金属蒸汽灯, 准分子灯, 超光化霓虹灯, 荧光灯, 氙气白炽灯, 镁光灯, 照相泛光灯, 发光二极管 (LED), 电子束和 X 射线。灯与待照射基底的距离随最终用途的需要和灯的类型或者灯亮度而变化, 例如是大约 2cm – 大约 150cm 。激光光源也是合适的, 例如准分子激光器。还可以使用可见光范围内的激光。

[0112] 照射时间 (曝光时间) 通常是例如大约半秒到一或者几分钟, 例如 0.5s – 60s 或者 1s – 20s 等等。

[0113] 通常在施用到基底之前将本发明的组合物溶解在合适的溶剂中。这样的溶剂的例子包括二氯甲烷, 环己酮, 环戊酮, 2-庚酮, γ -丁内酯, 甲乙酮, 乙二醇单甲醚, 乙二醇单乙醚, 2-甲氧基乙酸乙酯, 2-乙氧基乙酸乙酯, 2-乙氧基乙醇, 二甘醇二甲醚, 乙二醇单乙醚乙酸酯, 丙二醇单甲醚, 丙二醇单甲醚乙酸酯, 甲苯, 乙酸乙酯, 乳酸甲酯, 乳酸乙酯, 丙酸甲氧基酯, 丙酸乙基乙氧基酯, 丙酮酸甲酯, 丙酮酸乙酯, 丙酮酸丙酯, N, N-二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷, N-甲基吡咯烷酮和四氢呋喃。这样的溶剂可以例如单独使用或者组合使用。优选的溶剂的例子包括酯, 例如 2-甲氧基乙酸乙酯, 乙二醇单乙醚乙酸酯, 丙二醇单甲醚乙酸酯, 丙酸甲氧基酯, 丙酸乙基乙氧基酯和乳酸乙酯。

[0114] 任选地将表面活性剂加入溶剂中。合适的表面活性剂的例子是非离子性表面活性剂, 例如聚氧乙烯烷基醚, 例如聚氧乙烯月桂基醚, 聚氧乙烯硬脂酰醚, 聚氧乙烯乙酰基醚和聚氧乙烯油基醚; 聚氧乙烯烷基芳基醚, 例如聚氧乙烯辛基酚醚和聚氧乙烯壬基酚醚; 聚环氧乙烷 / 聚环氧丙烷嵌段共聚物, 山梨糖醇 / 脂肪酸酯, 例如单月桂酸山梨糖醇酯, 单棕榈酸山梨糖醇酯, 单硬脂酸山梨糖醇酯, 单油酸山梨糖醇酯, 三油酸山梨糖醇酯; 含氟化学表面活性剂, 例如 F-top EF301, EF303 和 EF352 (New Akita Chemical Company, 日本), Megafac F171 和 F17.3 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 日本), Fluorad FC430 和 FC431 (Sumitomo #M Ltd., 日本), Asahi Guard AG710 和 Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 和 SC106 (Asahi Glass Co. Ltd., 日本); 有机硅氧烷聚合物 KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 日本); 和丙烯酸或者甲基丙烯酸 (共) 聚合物 Poly-flow Now. 75 和 N0. 95 (Kyo-eisha Chemical Co., Ltd., 日本)。通常表面活性剂在所述组合物中的比例是例如大约 2 重量份或更低, 例如 0.1 重量份或者更低, 基于每 100 重量份的组合物中的固体成分。表面活性剂可以单独使用或者组合使用。

[0115] 本发明组合物的溶液是通过上述的通常已知的方法而均匀施涂至基底上。合适的涂层厚度也已经在上面描述。

[0116] 本发明另外涉及一种光聚合或者交联一种组合物的方法, 该组合物包含

[0117] 至少一种可阳离子聚合的化合物,

[0118] 至少一种鎔盐光引发剂,

[0119] 至少一种除湿剂,和

[0120] 至少一种稳定剂,该稳定剂选自立体受阻硝酰稳定剂,立体受阻酚抗氧化剂,有机磷稳定剂及其混合物,

[0121] 所述方法的特征在于使所述的组合物经受 200nm-600nm 波长的辐射;以及涉及一种方法,其用于制备表面涂料,液体工业涂料,线圈涂料,罐头涂料,粉末涂料,印刷油墨,印刷板,牙齿组合物,快速成型树脂,粘接剂,抗粘涂料,彩色滤光片,抗蚀剂材料或者图像记录材料。

[0122] 本发明另外一个目标是一种涂覆的基底,其在至少一个表面上涂覆有上述组合物。

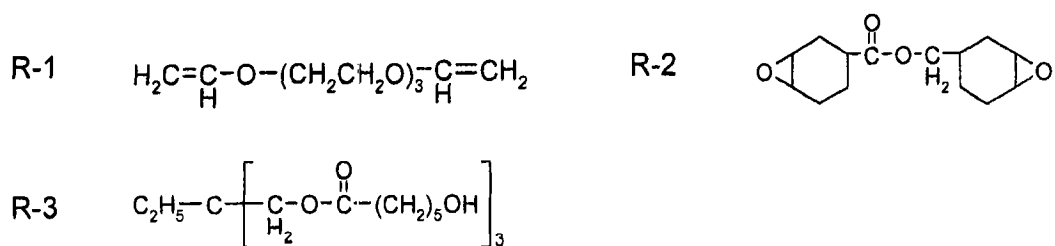
[0123] 在本说明书及其下面的权利要求书中,除非上下文另有要求,措词“包含”或者其变化例如“包含”或者“包含着”应理解为表示包括所述的整数或者步骤或者整数或者步骤的组,但是不排除任何的其它整数或者步骤或者整数或者步骤的组。

[0124] 下面的实施例用于更详细的说明本发明。除非另有说明,与说明书和权利要求书的其它部分相同,份数和百分比以重量计。

[0125] 将下面的化合物用于工作实施例中。

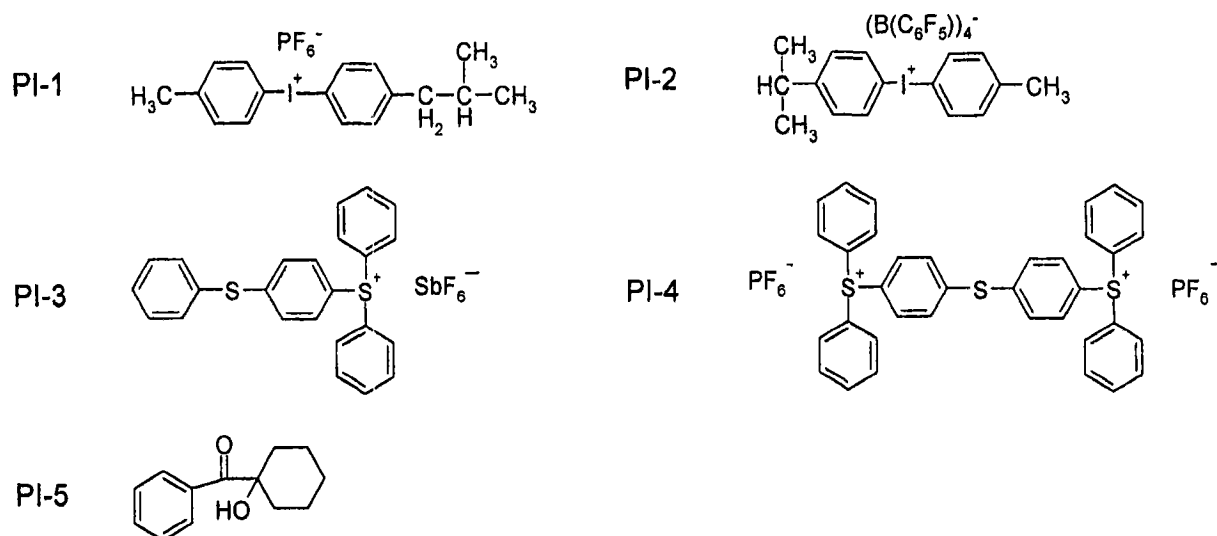
[0126] 阳离子可固化组分:

[0127]



[0128] 光引发剂:

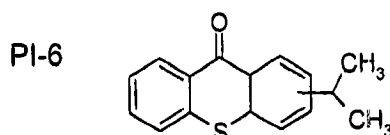
[0129]



[0130] 光敏剂:

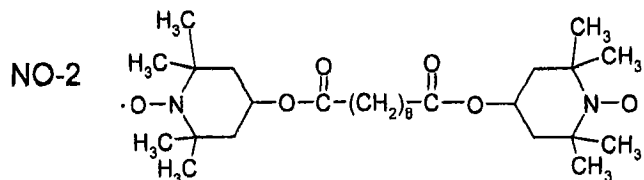
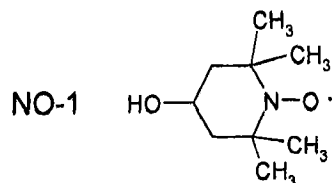
[0131] (异丙基硫代咕吨酮)

[0132]



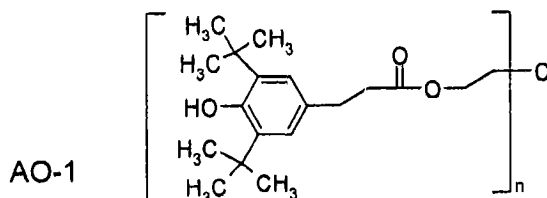
[0133] 受阻硝酰稳定剂：

[0134]

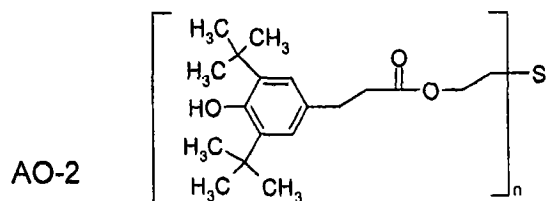


[0135] 立体受阻酚抗氧化剂：

[0136]

[0137] $n = 4$ [0138] IRGANOX[®] 1010 (Ciba Specialty Chemicals)

[0139]

[0140] $n = 2$ [0141] IRGANOX[®] 1035 (Ciba Specialty Chemicals)

[0142] [PI-1, PI-5 和 PI-6 可以商标名 IRGACURE[®] 250, IRGACURE[®] 184 和 DAROCUR[®] ITX 购自 Ciba Specialty Chemicals]

[0143] 在下面的实施例 1 和 2 中的基于沸石和受阻硝酰稳定剂或者立体受阻酚抗氧化剂的稳定剂混合物的制备如下进行：

[0144] 该方法基于已经制得的 50 份有机溶剂（醋酸丁酯）和 0.5 份受阻硝酰稳定剂（或者分别是酚抗氧化剂）的溶液。在固体稳定剂溶解之后将 50 份沸石在搅拌下加入。在接下来的步骤中溶剂在 50℃ 的温度下蒸发。该方法确保稳定剂在粉末中的均匀分布。

[0145] 实施例 1

[0146] 一种可光固化组合物用 56.5 : 36.9 重量的树脂 R-2 : R-3 的混合物以及 4 重量 pph 的阳离子光引发剂 PI-1, 2 重量 pph 的自由基光引发剂 PI-5, 0.5 重量 pph 的敏化剂 PI-6 和作为流平剂的 0.1pph 的 Byk 306（由 Byk 提供）制备。

[0147] 新制组合物的粘度是 600mPas。在 40℃ 下 84 天之后，未稳定化的制剂的粘度是

5000mPas ;用 2pph 的基于 99 份沸石 (SYLOSIV A300,来自 Grace Davison) 和 1 份硝酰稳定剂 N0-1 的混合物进行稳定化的制剂的粘度是 790mPas,用 2pph 的基于 95 份沸石和 5 份立体受阻酚抗氧化剂 A0-1 的混合物进行稳定化的制剂的粘度是 840mPas,用 2pph 沸石稳定化的制剂的粘度是 1200mPas。总结在下表 1 中给出。

[0148] 表 1

[0149]

样品 - 稳定剂	0 天之后的 粘度	84 天 (40℃) 之后 的粘度
无稳定剂	600mPas	5000mPas
2pph (99%沸石 /1%硝酰稳定剂 N0-1)	600mPas	790mPas
2pph (95%沸石 /5%酚抗氧化剂 A0-1)	600mPas	840mPas
2pph 沸石	600mPas	1200mPas
1. 50pph A0-1	600mPas	2730mPas

[0150] 实施例 2

[0151] 一种可光固化组合物用 57.9 : 37.9 重量比的树脂 R-2 : R-3 和 4.1 重量 pph 的阳离子光引发剂 PI-3 和 0.1pph 的流平剂制备。

[0152] 新制组合物的粘度是 540mPas。

[0153] 在 40℃下 84 天之后,未稳定化的制剂的粘度是 3800mPas ;用 2pph 的基于 99 份沸石和 1 份硝酰稳定剂 N0-1 的混合物进行稳定化的制剂的粘度是 660mPas,用 2pph 沸石稳定化的制剂的粘度是 670mPas。结果汇总在表 2 中给出。

[0154] 表 2

[0155]

样品 - 稳定剂	0 天之后的 粘度	84 天 (40℃) 之后 的粘度
无稳定剂	540mPas	3800mPas
2pph (99%沸石 /1%硝酰稳定剂 N0-1)	540mPas	660mPas
2pph 沸石	540mPas	670mPas