



(45)授权公告日 2018.10.02

于尔根·迪克尔

代理人 刘慧 杨青

C08F 2/46(2006.01)

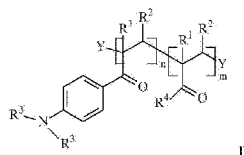
CN 101326250 A, 2008.12.17.

地址 美国新泽西州

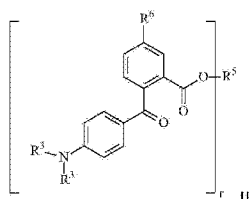
权利要求书1页 说明书18页 附图2页

低聚氨基酮及其作为光敏引发剂的用途

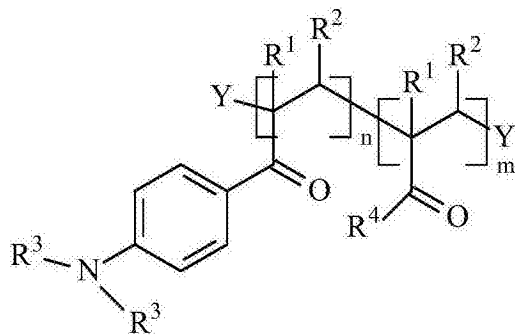
本发明涉及用于可用紫外线(UV)光固化的组合物和油墨的通式I和II的光活性低聚氨基酮。通式I的低聚氨基酮通过氨基酮与醛的缩合来制备,以及通式II的氨基酮通过芳香胺与邻苯二甲酸酐的酰化,接着与多元醇酯化来制备。该氨基酮提供能量可固化涂料和油墨在UV-A光下的良好可固化性,并且被提议用于低迁移油墨的



光敏引发剂系统。



1. 通式I的氨基酮:



式 I

其中

R^1 和 R^2 各自独立地选自H、支链或直链 C_{1-12} 烷基和 C_{3-12} 芳基;

每个 R^3 独立地选自支链或直链 C_{1-12} 烷基或 C_{3-12} 环烷基;其各自独立任选地经 R^7 取代;

R^4 选自支链或直链 C_{1-12} 烷基、 C_{3-12} 芳基和 C_{3-12} 环烷基;其各自独立任选地经 R^7 取代;

R^7 选自氧、氮和硫;

每个Y是链端基团,其独立地选自H或羟甲基;

n表示1-50的整数;并且

m表示0-50的整数,

其中通式I的氨基酮具有500-3,000的重均分子量。

2. UV可固化组合物,其包含权利要求1的一种或多种氨基酮和一种或多种丙烯酸酯。

3. 权利要求2所述的UV可固化组合物,其为UV可固化涂料或油墨。

4. 权利要求3所述的UV可固化组合物,其可用具有310-400nm波长的UV光固化。

5. 权利要求3或4所述的UV可固化组合物,其还包含着色剂。

6. 根据权利要求3或4所述的UV可固化组合物,其不包含裂解型光敏引发剂。

7. 低迁移印刷材料,其包含权利要求3或4所述的UV可固化组合物。

8. 固化材料,其通过用UV辐射固化权利要求3或4所述的UV可固化组合物来获得。

低聚氨基酮及其作为光敏引发剂的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年8月12日提交的美国临时专利申请序列号61/864,730的优先权,其在此通过引用以其全部并入。

技术领域

[0003] 本发明涉及在UV可固化涂料和油墨中用作光敏引发剂的低聚氨基酮。本发明的低聚氨基酮具体用于印刷或涂布材料使用的涂料和油墨,其中需要光敏引发剂的低迁移,诸如食品包装。

背景技术

[0004] 含有丙烯酸酯基的辐射可固化组合物可通过曝光于紫外线光(UV)固化。对于快速固化组合物,光敏引发剂是必需的,其在光子的照射下形成自由基并且引发丙烯酸酯基的自由基聚合,然后导致产品的硬化(固化)。US2009/0048363中描述醛-酮光敏引发剂。

[0005] 然而,含有光敏引发剂的辐射可固化组合物对于在包装,尤其食品包装中的多个应用而言可以是一种挑战(“Radiation curing in packaging”,Radtech Report,2006年3月/4月)。残余的光敏引发剂以及其分裂产物保留在涂料或油墨中并且可引起问题,诸如迁移、污染、臭味或异味。例如,光敏引发剂和分裂产物的残余物可迁移穿过衬底并且影响邻近的产品诸如食品或可通过胶印接触迁移(off set contact migration)污染食品。因此,对具有低迁移和臭味潜力的光敏引发剂系统存在持续的研究。

[0006] 如文献(L.L.Katan in “Migration of additive food contact”,Black Academical&Professional,第一版,London 1996,第97页,表5.3)中所描述,材料迁移的能力由其分子量而非其化学结构来控制。因此,对于低迁移UV可固化油墨或涂料,具有分子量>500-1,000道尔顿的光活性组分是优选的。

[0007] 低聚和聚合叔芳香胺在本领域中用于提高辐射可固化组合物的UV固化响应(“Industrial Photoinitiators”,CRC press London 2010,第106页)。连同酮一起,其可形成II型光敏引发剂。叔胺尤其用于UV油墨和UV涂料的表面固化,因为其能够将通过与氧反应而失活的非反应性氧自由基(oxo-radicals)转化成更具反应性的自由基,并且降低氧对油墨和涂料表面上的聚合的抑制作用(“Photoinitiators for free radical and cationic&anionic photo-polymerization”,Wiley&Sons 1998,第84页)。

[0008] 此外,不同于I型光敏引发剂,II型光敏引发剂通常并不形成小分子(裂解产物)并且因此尤其用于需要化学种类的低迁移的应用。

[0009] 提议用于低迁移应用的最具反应性的胺是低聚氨基苯甲酸酯。用于低迁移应用的低聚氨基苯甲酸酯的例子是例如Genopol AB-1和AB-2(瑞士Rahn Group的产品)和Omnipol ASA(荷兰IGM Resins的产品)。然而,氨基苯甲酸酯仍需要搭配物(partner)以形成有效的引发剂系统,诸如芳香酮或噻吨酮。

[0010] 相比之下,除叔氨基以外,芳香氨基酮已含有芳香酮,其可通过UV光激发并且另外

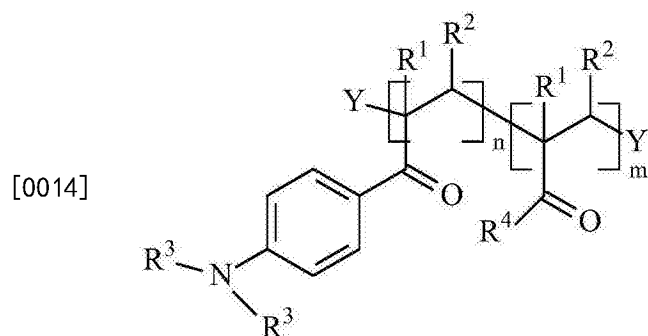
有助于UV固化。用于低迁移应用的低聚氨基酮的例子是Omnipol SZ (IGM Resins)。

[0011] 此外,由于主要在UV-A区域发射并且不产生臭氧且表现出低能量消耗的UV灯的最近发展,对于尤其用于UV-A固化以使UV技术关于迁移和处理安全性更加安全的光活性材料存在持续的研究。

发明内容

[0012] 本发明提供以下所示的根据通式I和II的新颖的低聚氨基酮。在某些实施方式中,低聚氨基酮用作UV可固化组合物中的光敏引发剂。在其它实施方式中,UV可固化组合物是UV可固化涂料或油墨。低聚氨基酮具体地用于印刷或涂布材料,其中需要化学种类的低迁移。

[0013] 在某个方面中,本发明提供通式I的新颖的氨基酮:



式 I

[0015] 其中

[0016] R^1 和 R^2 各自独立地选自H、支链或直链 C_{1-12} 烷基和 C_{3-12} 芳基;

[0017] 每个 R^3 独立地选自支链或直链 C_{1-12} 烷基或 C_{3-12} 环烷基;其各自独立任选地经 R^7 取代;

[0018] R^4 选自支链或直链 C_{1-12} 烷基、 C_{3-12} 芳基和 C_{3-12} 环烷基;其各自独立任选地经 R^7 取代;

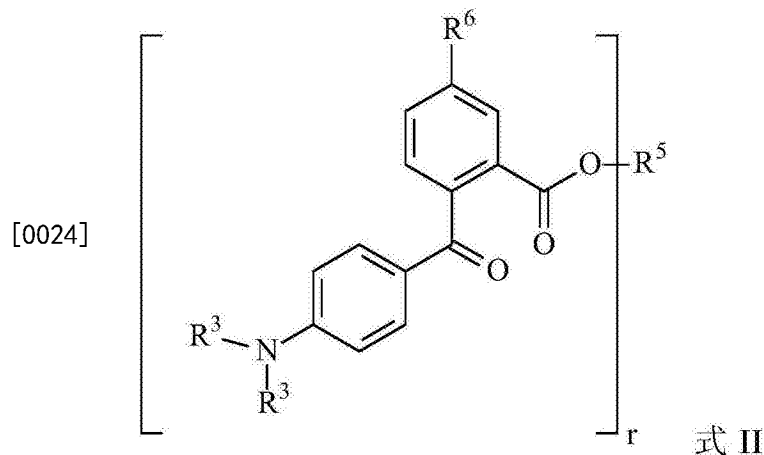
[0019] 每个 R^7 独立地选自氧、氮和硫;

[0020] 每个Y是链端基团,其独立地选自H或羟甲基;

[0021] n表示1-50的整数;并且

[0022] m表示0-50的整数。

[0023] 在另一个方面中,本发明提供通式II的新颖的氨基酮:



式 II

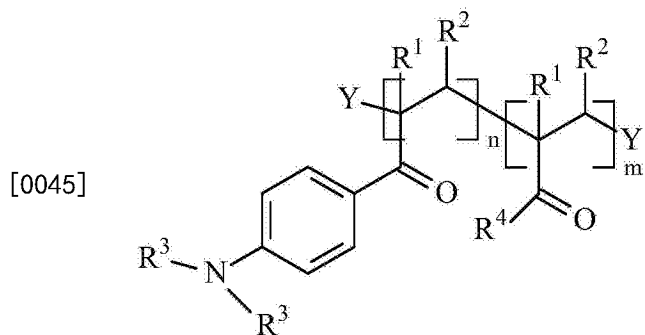
- [0025] 其中
- [0026] 每个 R^3 独立地选自支链或直链 C_{1-12} 烷基或 C_{3-12} 环烷基；其各自独立任选地经 R^7 取代；
- [0027] R^5 选自二-、三-、四-、五-和六价烷基，其任选地经氧取代；
- [0028] R^6 选自H、支链或直链 C_{1-12} 烷基和 C_{3-12} 芳基；
- [0029] 每个 R^7 独立地选自氧、氮和硫；并且
- [0030] r 表示2-6的整数。
- [0031] 在一个实施方式中，本发明提供新颖的组合物，其包含一种或多种通式I或II中任一个的氨基酮和一种或多种丙烯酸酯。
- [0032] 在一个实施方式中，本发明提供新颖的UV可固化涂料或油墨，其包含一种或多种通式I或II中任一个的氨基酮和一种或多种丙烯酸酯。
- [0033] 在另一个实施方式中，UV可固化涂料或油墨可用具有310-400nm波长的UV光固化。
- [0034] 在某些实施方式中，UV可固化涂料或油墨进一步包含着色剂。
- [0035] 在某些实施方式中，包含根据式II的氨基酮的UV可固化涂料或油墨能够通过发光二极管(LED)固化。
- [0036] 在另一个实施方式中，包含根据式I或II中任一个的氨基酮的UV可固化涂料或油墨不包含裂解型光敏引发剂。
- [0037] 在某个实施方式中，本发明提供低迁移印刷材料，其包含根据式I或II中任一个的UV可固化涂料或油墨。
- [0038] 在另一个实施方式中，通过以上所述的UV可固化涂料或油墨的UV辐射固化来固化而获得所固化的材料。

附图说明

- [0039] 图1显示实施例3的氨基酮组合物的UV吸收光谱。
- [0040] 图2显示实施例5的氨基酮组合物的UV吸收光谱。
- [0041] 图3显示实施例4和6的新颖氨基酮组合物和两种市售光敏引发剂OmniPol BP和GenoPol AB的比较性UV吸收光谱。

具体实施方式

- [0042] 本发明涉及用于可用紫外线(UV)光固化的光活性低聚氨基酮。更具体地，光活性低聚氨基酮适用于辐射可固化低迁移印刷油墨和涂料。
- [0043] 本发明的目标是提供有效的低聚氨基酮，其用于光敏引发剂系统中，尤其是低迁移涂料和油墨。
- [0044] 在某个方面，本发明提供通式I的新颖的氨基酮：



[0046] 其中

[0047] R^1 和 R^2 各自独立地选自H、支链或直链 C_{1-12} 烷基和 C_{3-12} 芳基；

[0048] 每个 R^3 独立地选自支链或直链 C_{1-12} 烷基或 C_{3-12} 环烷基；其各自独立任选地经 R^7 取代；

[0049] R^4 选自支链或直链 C_{1-12} 烷基、 C_{3-12} 芳基和 C_{3-12} 环烷基；其各自独立任选地经 R^7 取代；

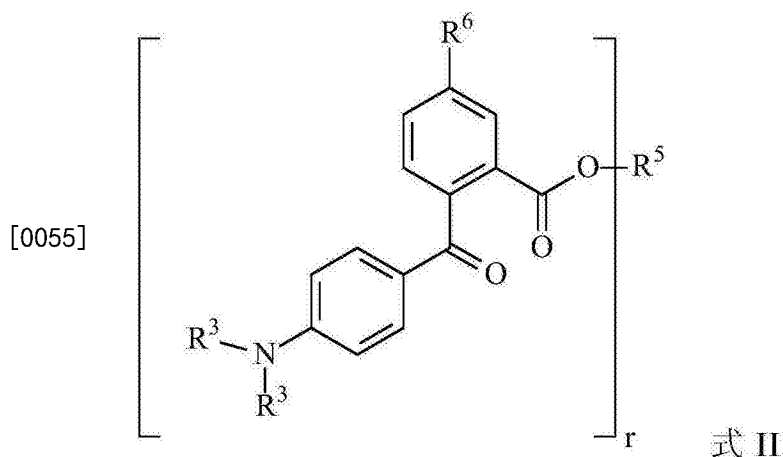
[0050] R^7 选自氧、氮和硫；

[0051] 每个Y是链端基团，其独立地选自H或羟甲基；

[0052] n表示1-50的整数；并且

[0053] m表示0-50的整数。

[0054] 在另一个方面中，本发明提供通式II的新颖的氨基酮：



[0056] 其中

[0057] 每个 R^3 独立地选自支链或直链 C_{1-12} 烷基或 C_{3-12} 环烷基；其各自独立任选地经 R^7 取代；

[0058] R^5 选自二-、三-、四-、五-和六价烷基，其任选地经氧取代；

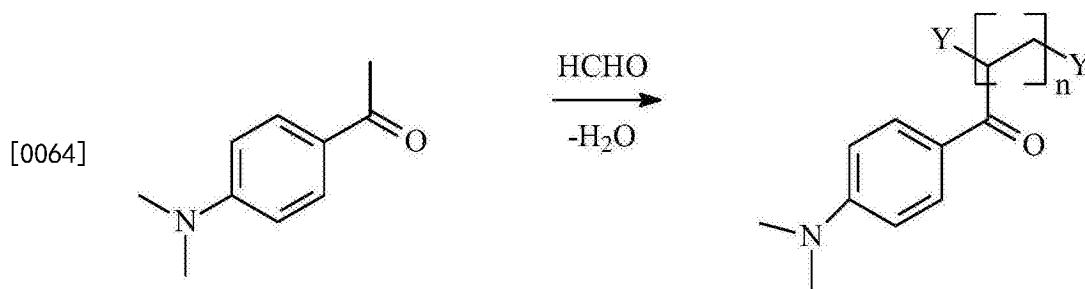
[0059] R^6 选自H、支链或直链 C_{1-12} 烷基和 C_{3-12} 芳基；

[0060] R^7 选自氧、氮和硫；并且

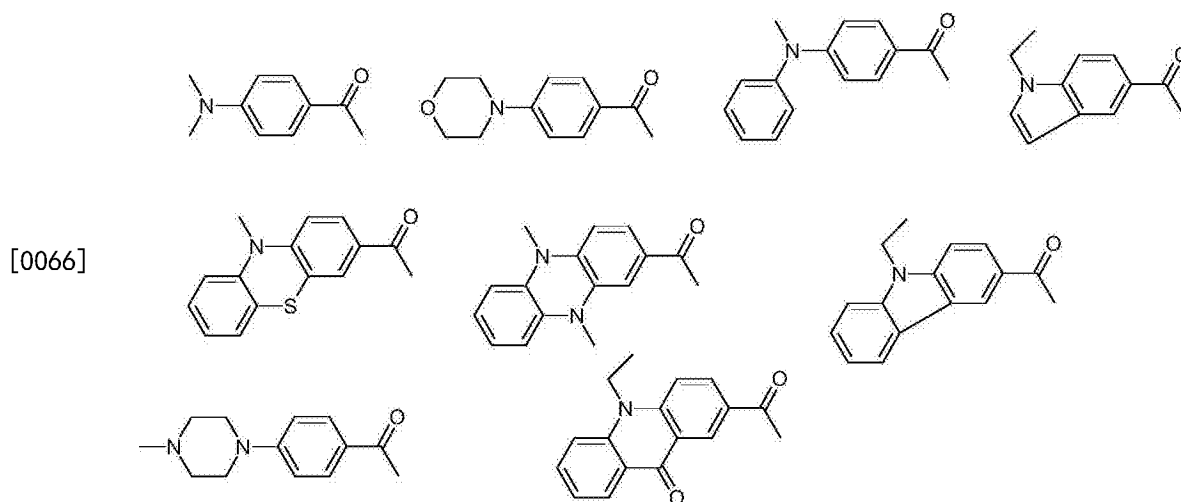
[0061] r表示2-6的整数。

[0062] 通式II的氨基酮优选地显示325nm至365nm的紫外线吸收最大值，并且在辐射可固化涂料和油墨中显示高反应性。式II的氨基酮进一步优选地可通过UV-A辐射固化。

[0063] 通式I的氨基酮可通过芳香氨基酮单体与脂族醛尤其是甲醛的简单缩合反应来制备，如下所述。



[0065] 用于制备通式I的化合物的合适的酮的例子是N,N-二甲基氨基-苯乙酮、N,N-二乙基氨基-苯乙酮、N,N-二丙基氨基-苯乙酮、N,N-二丁基氨基-苯乙酮、4-哌啶基-苯乙酮、4-吗啉基-苯乙酮、N-甲基-N-苯基氨基苯乙酮、乙酰基-N-甲基咪唑、乙酰基-N-乙基咪唑、乙酰基-N-烷基吡咯、乙酰基-N-烷基脱氢吡咯、3-乙酰基-N-乙基-咪唑和N-乙基-3-乙酰基咪唑,优选的是N,N-二甲基-4-氨基苯乙酮、4-吗啉基-苯乙酮、N-甲基-N-苯基-4-氨基苯乙酮。该类酮单体的示例性结构包括但不限于:



[0067] 合适的酮单体是市售的或如文献 (Organikum, Wiley-VHC, 第22版, 第380页) 中所述, 可通过芳香族化合物与乙酸酐或乙酰氯的弗瑞德-克来福特酰化反应来制备。

[0068] 合适的酮共聚单体的例子包括丙酮、甲基乙基酮、庚-2-酮、戊-3-酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙基苯乙酮、苯丙酮、叔丁基苯乙酮、环己基-苯乙酮、苯基苯乙酮、乙酰基苄、甲基萘基酮、羟基萘基酮, 优选的是苯乙酮和4-苯基苯乙酮。

[0069] 共聚单体不是必需的, 但其提供诸如溶解性和相容性的特性, 并且如本文所描述的在一些情况下可提供UV-反应性的额外增加。

[0070] 醛和酮的缩合通常在碱性条件下发生。强碱性碱, 例如氢氧化钾或氢氧化钠或甲醇钾或甲醇钠和类似物是最常见的。季铵盐尤其应用于高熔点树脂。缩合优选地在25-100℃之间的温度下发生并且文献 (参见例如, Journal of Applied Polymer Science, 第50卷 (1996), 第577页及其后页数; 以及Journal of Applied Polymer Science, 第60卷 (1996), 第465页及其后页数) 中另有描述。

[0071] 所需要的甲醛通常以甲醛的约30重量%水溶液的形式或以固体低聚甲醛的形式使用。在合成之后, 优选地通过用热水洗涤或用蒸气处理来纯化聚合物以移除未反应的单

体及碱和甲醛的残余物,并且最后将其干燥。

[0072] 所获得的通式I的化合物是无色至黄色固体,并且显示出重均分子量(Mw)在500-3,000的范围内、优选地在1,000-1,500的范围内,并且可溶于最常见的有机溶剂中。氨基酮优选地在325-365nm的范围内具有紫外线吸收最大值,摩尔消光系数为12,000-30,000升·mol⁻¹·cm⁻¹,并且和与用于UV-A光固化的典型UV灯的发射具有良好配合。

[0073] 如之前所描述的,氨基酮能够引发光聚合,然而单独的氨基苯甲酸酯是UV无效的。通过在略高的温度(30-45℃)下搅拌,并且允许冷却至室温将来自实施例2的比较性氨基苯甲酸酯和实施例3的本发明氨基酮溶解于三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(来自Sartomer company USA的SR 351)中来制备三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的比较性氨基苯甲酸酯(实施例2)和通式I的氨基酮(实施例3)的UV可固化组合物。使用K-控制式涂布机(Erichsen)以约10g/m²的涂料重量将涂料涂覆至Byko-charts“Opacity Chart PA-2810”(Byk)上。通过用功率为160W/cm的铁掺杂的汞灯,以20米/分钟的带速和50%的功率对组合物进行UV固化。两遍之后,含有氨基酮的UV可固化组合物固化为不粘抛光层(tack-free finish),然而氨基苯甲酸酯组合物在两遍之后保持未固化并且有粘性,如表1中所示。

[0074] 穿透固化和表面固化的评估:

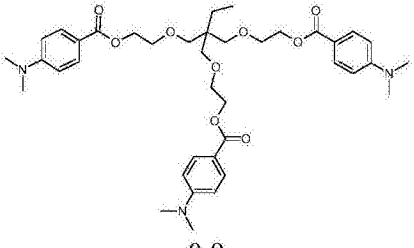
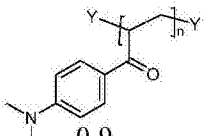
[0075] 穿透固化评估-使用标准拇指扭转测试来确认充分固化,其中将拇指稳固地施加至固化膜并且扭转。膜的任何变形、膜的粘合性或膜至拇指的转移被归类为失效。该测试在本领域中是熟知的,例如Test Methods for UV and EB Curable Systems,C.Lowe&P.K.T Oldring,SITA Technology,1994,ISBN 0947798072的第74页上所描述的。

[0076] 表面固化评估-术语“不粘”或“干燥”意味着涂覆至固化膜的滑石或其它粉末在吹扫或轻刷或摇动以移除任何滑石时不粘附至表面。将粘附至来自实施例3的本发明涂料2表面的滑石的百分数与粘附至已知具有优异表面固化的可固化组合物表面的滑石的百分数进行比较。含有二苯甲酮和胺协作剂的可固化组合物已知具有优异的表面固化。除添加0.6g二苯甲酮之外,根据实施例2制备已知具有优异表面固化的可固化组合物。当用功率为160W/cm的铁掺杂的汞灯,以20米/分钟的带速和50%的功率UV固化两遍时,此组合物显示出优异的表面固化。如果粘附至实验可固化组合物(例如来自实施例3的本发明组合物2,或实施例2的比较性氨基苯甲酸酯)的滑石的百分数超过粘附至已知具有优异表面固化的可固化组合物的滑石的量,则结果为阴性。测试描述在Test Methods for UV and EB Curable Systems,C.Lowe&P.K.T Oldring,SITA Technology,1994,ISBN 0947798072的第75页上。

[0077] 当印记是干燥的并且在测试之后无拇指印记或表面标记留下时,该印记被认为完全固化。

[0078] 表1:组合物和UV固化结果

[0079]

组合物	SR351 [g]	低聚胺 [g]	穿透固化	表面固化
1 (比较性)	10	实施例 2 比较性氨基苯甲酸酯  0.9	不合格	粘性的
2 (本发明)	10	实施例 3  0.9	良好	不粘

[0080] SR 351=来自Sartomer company, USA的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

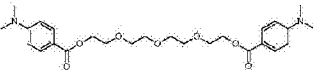
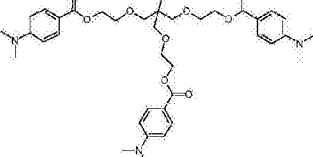
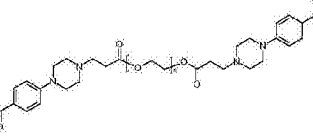
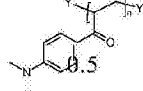
[0081] 图1显示通式I (实施例3) 的化合物的吸收光谱。明显可见, 实施例3的氨基酮相比市售的氨基苯甲酸酯和氨基酮能够捕捉更多的来自铁掺杂的汞灯的UV-A (310-400nm) 光。此外, 实施例3能够捕捉来自在365nm下的很重要的UV灯辐射发射的光, 相比之下市售的氨基苯甲酸酯Genopol AB-1和市售的氨基酮Omnipol SZ不能吸收在365nm下的光。如表1中所示, 实施例3的组合物的增加的UV-A光吸收导致改良的穿透固化和表面固化。

[0082] 将通式I的低聚氨基酮的性能与低聚氨基苯甲酸酯和市售的低聚氨基酮相比较。用具有160W/cm的铁掺杂的汞灯, 以50%功率和30米/分钟的带速将组合物固化一遍。涂料重量为约10g/m²。衬底为Byko-chart纸板“Opacity Chart PA-2810” (Byk)。结果显示在表2中。

[0083] 表2中的组合物的制备和测试类似于表1中的组合物的制备和测试。但是由于组合物含有二苯甲酮, 为了见效, 降低所施用的UV剂量 (较高的带速并且仅一遍)。

[0084] 表2: 组合物和UV固化结果

[0085]

组合物	SR351 [g]	低聚胺[g]	Omnipol BP [g]	穿透固化	表面固 化
3 (比较性)	10	实施例 1 比较性氨基苯甲酸酯  0.5	0.5	良好	粘性的
4 (比较性)	10	实施例 2 比较性氨基苯甲酸酯  0.5	0.5	良好	轻微 (slt.)粘 性的
5 (比较性)	10	Omnipol SZ (IGM) 比较性氨基 酮  0.5	0.5	良好	粘性的
6 (本发明)	10	实施例 3  0.5	0.5	良好	不粘

[0086] SR 351=来自Sartomer company,USA的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

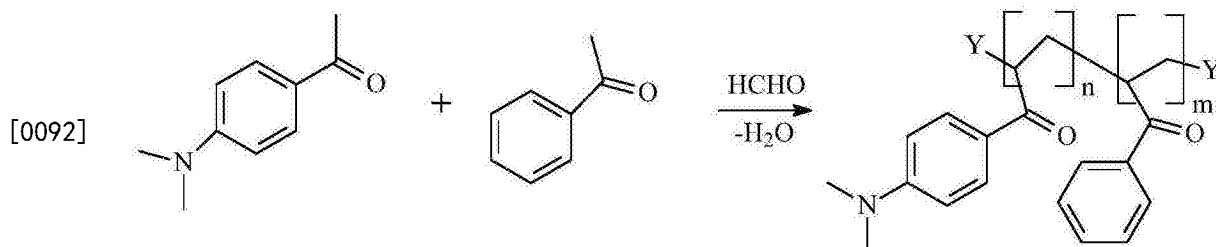
[0087] Omnipol BP=来自荷兰IGM resins的低聚二苯甲酮衍生物

[0088] Omnipol SZ=来自荷兰IGM resins的低聚氨基酮衍生物

[0089] 来自表2的结果表明具有本发明氨基酮(实施例3)的组合物6相比市售氨基酮 Omnipol SZ以及来自实施例1和2的二-和三官能氨基苯甲酸酯具有改良的表面固化。

[0090] 出乎意料地,虽然市售Omnipol SZ也是氨基酮,其在UV-A区域中吸收,但乙酰基和低胺官能度的存在明显使该材料未能优于所测试的低聚氨基苯甲酸酯。

[0091] 此外,出乎意料地发现如果将适用于制备通式I的材料的前述氨基酮与芳香酮诸如苯乙酮、甲氧基苯乙酮、4-苯氧基苯乙酮或4-苯基苯乙酮共缩聚,则UV反应性很大程度上提高,如以下所描述。



[0093] 为证明这些低聚引发剂的反应性,制备实验UV-可固化黑低迁移油墨。黑油墨是最难以UV固化的油墨,因为黑颜料在任何波长下均吸收UV光,并且UV光则不可用于活化引发剂系统。

[0094] 为制备适用于食品包装的低迁移油墨,必须将油墨组分迁移至食物的风险最小

化。化学品迁移的趋势是移动性和分子量的函数,这在现有技术中是公认并且经过描述的。

[0095] 因此,在低迁移油墨中,通过低聚或多聚光敏引发剂最小化或完全置换迁移的低分子量单体光敏引发剂。

[0096] 此外,为最小化丙烯酸酯单体迁移的风险,甚至在不完全固化的情况下,具有最高丙烯酸酯官能度和分子量的单体是优选的,诸如二-三羟甲基丙烷六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯和乙氧基化二季戊四醇六丙烯酸酯,其可从诸如Cytec和Arkema Company的供应商获得。因此,即使四或六个丙烯酸酯基中仅一个发生聚合,整个分子锚定在交联的丙烯酸酯基质中并且不可再迁移。

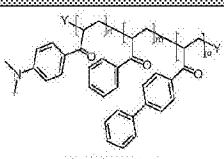
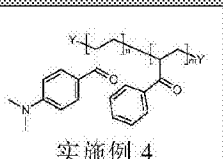
[0097] 通过“背印(set-off)”测试测量来自实施例8的低迁移黑油墨的UV固化性能。用白色抗衡纸(counter paper)覆盖以可比的密度印刷的UV固化样本的黑印记。然后,用10吨的压力将印刷后的衬底和抗衡纸按压在一起。然后,将抗衡纸从印记移除并且通过密度计测量抗衡纸上的转移的油墨的量。通常,转移的油墨的量越低,密度计上的读数越低,固化越好。结果显示在表3中。为清楚起见,表3中仅给出改性光敏引发剂掺合物和其对UV固化的影响。实施例8中给出完全的配方。

[0098] 利用IGT C5打样机将油墨印刷至Byko-charts“Uncoated Chart PA2831”(Byk)上以达到1.75至1.85(黑)的密度,并且利用具有33mJ/cm²的Fusion UV H灯将其固化(多达4遍)。

[0099] 通过UV固化测试的可比数值的结果,表3中的数据表明包含通式I的氨基酮的黑低迁移油墨(具有实施例4和5的本发明氨基酮的油墨2和3)能够在不用Irgacure 369(其已知是其中用于黑油墨的最具反应性的光敏引发剂)的情况下以及此外还在氨基苯甲酸酯不存在的情况下进行UV固化。该氨基酮的290-360nm的强烈和广泛的吸收在实施例5的UV吸收光谱中同样可见(参见图2)。

[0100] 表3:低迁移黑油墨的固化(实施例8中给出完全配方)

[0101]

	油墨 1 (STD)	油墨 2	油墨 3
光敏引发剂掺合物	Wt. %	Wt. %	Wt. %
低聚氨基酮	--	 实施例 5 14.0	 实施例 4 23.0
基于氨基苯甲酸酯、二苯甲酮和噻吨酮的低聚衍生物的低迁移光敏引发剂掺合物 (Sun Chemical)	9.1	--	--
Irgacure 369 (BASF)	2.1	--	--
低聚敏化剂(IGM)	4.8	4.8	4.8
UV 固化测试能量	背印的量, 以光密度单位计		
33mJ/cm ²	0.85	0.83	0.77
67mJ/cm ²	0.50	0.72	0.95
100mJ/cm ²	0.12	0.11	0.32
133mJ/cm ²	0.08	0.07	0.08

[0102] 因此,本发明也提供能量可固化油墨,其不含有裂解I型光敏引发剂。表3中的实验黑油墨2和3中不存在裂解I型光敏引发剂,例如2-苄基-2-二甲氨基-2-(4-吗啉基苯基)-丁

烷-1-酮 (Irgacure 369, BASF) 具有在自由基聚合的引发过程中不形成小分子的优势。这相当地减少迁移的风险。

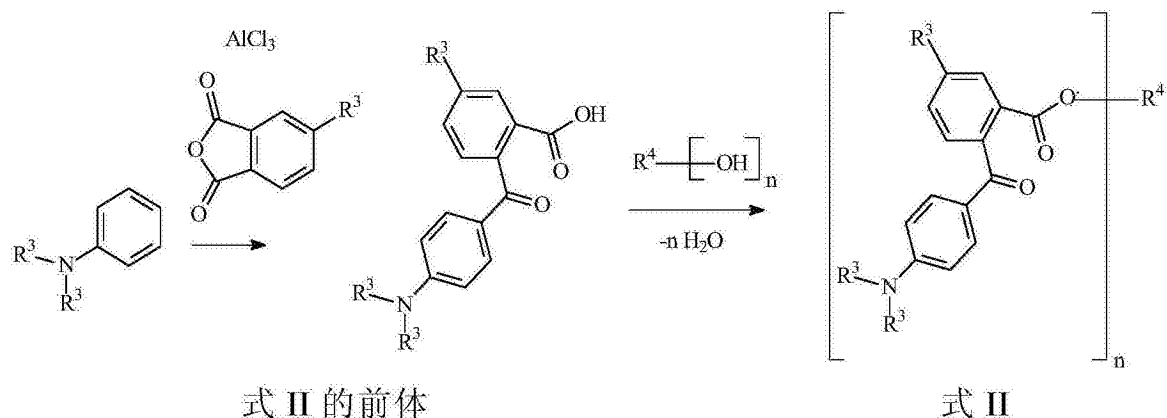
[0103] 在过去的几年里, 由于在310-400nm下的UV-A区域内以较长的波长发射的掺杂的UV光灯的发展和在365-395nm下发射的高功率发光二极管(LED)的发展, 商业上使用该光源已变得越来越有吸引力, 因为无臭氧形成和较低的能量消耗, 致使该技术被认为是“更绿色的”的方案。

[0104] 然而, 在UV-A区域, 尤其发光二极管(LED)的365-395nm区域内具有光吸收的低聚光活性材料的来源是有限的。

[0105] 因此, 本发明也提供通式II的低聚氨基酮, 其具有大于340nm的较长波长吸收最大值并且与LED灯的发射重叠。

[0106] 通式II的低聚氨基酮可例如通过芳香胺与邻苯二甲酸酐或酰基氯的弗瑞德-克来福特酰化反应, 然后通过与多官能醇的酯化制备。

[0107]



[0108] 通用的酰化方法描述在文献 (Organikum, Wiley-VHC, 第22版, 第380页) 中。通常, 将胺和酐以及任选的溶剂彼此溶解, 并且添加三氯化铝, 使温度不超过30℃。然后, 使反应完成, 并且将混合物倒入酸化水中。然后, 收集、过滤、洗涤并且干燥所沉淀的固体。中间体酸是无色至轻微浅黄色至浅绿色固体, 其可溶于常见溶剂和碱性水。这也提供通过溶解于碱性水中并且通过用诸如稀硫酸的酸进行酸化而沉淀来纯化中间体酸的可能性。

[0109] 图3显示通式II的前体化合物(实施例6)的吸收光谱。显然, 氨基酮能够捕捉来自在310-400nm的UV-A光区域中具有强发射的掺杂的汞灯的光。包含氨基酮的组合物因此将具有改良的穿透固化和表面固化的特性。

[0110] 然后, 在最后的步骤中, 用醇, 优选地用以下的醇将酸酯化: 二-、三-、四-、五-和六价多元醇, 诸如乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二丙二醇、新戊二醇、乙氧基化新戊二醇、丙氧基化新戊二醇、三丙二醇、乙氧基化双酚-A、聚(乙)二醇、三羟甲基丙烷、乙氧基化三羟甲基丙烷、丙氧基化三羟甲基丙烷、丙氧基化丙三醇、季戊四醇、乙氧基化季戊四醇、丙氧基化季戊四醇、烷氧基化季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、二季戊四醇或其混合物, 优选的是乙氧基化三羟甲基丙烷、乙氧基化季戊四醇和丙氧基化季戊四醇以及类似物。

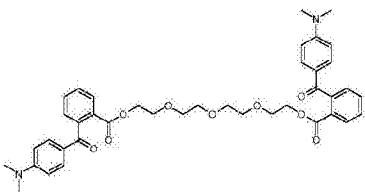
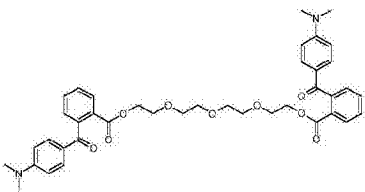
[0111] 通常, 酸催化剂诸如甲磺酸或硫酸, 或金属催化剂诸如四丁醇钛或丁基羟基氧化锡是合适的。可借助于夹带剂诸如甲苯、氮气流、真空物理地或通过与吸水化学品诸如碳二亚胺的反应化学地去除所形成的水。

[0112] 或者,酯化也可用多官能环氧化物诸如双酚A-二缩水甘油醚在三苯基磷或铵盐诸如四乙基溴化铵的催化下进行。产物为高粘性、糊状至固体黄色至棕色材料,其具有500至2000道尔顿的分子量,340-375nm的吸收最大值和10,000-35,000升 $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$ 的摩尔消光系数。

[0113] 作为通式II的低聚氨基酮的光活性的例子,用实施例7的化合物制备两种组合物。不用Omnipol BP制备组合物7,而组合物8包括Omnipol BP。通过在高温(50-60℃)下将低聚氨基酮溶解于三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中直到获得澄清溶液来制备组合物。以约10g/m²的涂料重量将组合物涂覆至Byko-chart“Opacity Chart PA-2810”(Byk)纸板上。用具有160W/cm的铁掺杂的汞灯以50%功率和20m/分钟的带速固化组合物。组合物和UV固化结果显示在表4中。

[0114] 表4:组合物和UV固化结果

[0115]

组合物	SR351 [g]	低聚氨基酮 [g]	Omnipol BP [g]	穿透固化	表面固化
7	10	实施例 7 0.8 	--	良好	良好
8	10	实施例 7 0.5 	0.4	良好	良好

[0116] 用组合物7获得的结果显示通式II的材料(实施例7)作为单独的引发剂能够开始并且继续光聚合。通常,在市售的光敏引发剂掺合物中,氨基化合物与二苯甲酮衍生物混合以促进固化。该实例用组合物8显示,其中低聚氨基酮与低聚二苯甲酮Omnipol BP组合使用,尽管使用较少的氨基酮,但仍保持良好的固化特性。

[0117] 通式I和II的氨基酮用于辐射可固化组合物,辐射可固化组合物可通过光化光源,诸如UV光进行UV固化,UV光由高压汞灯、中压汞灯、氙灯、炭弧灯、金属卤化物灯、UV-LED灯或阳光提供。所施加的照射波长在310至500nm,优选地为320至395nm的范围内。

[0118] 由于通式I和II的氨基酮的高摩尔消光系数,它们尤其适用于辐射可固化印刷油墨,例如UV苯胺油墨、UV喷射油墨、UV凹版油墨或UV胶版油墨。高消光系数还允许在高度着色系统中进行UV固化,其中颜料和光敏引发剂是针对可用UV辐射的竞争剂。根据本领域中的已知方法制备油墨,例如用珠磨机或三辊式研磨机将颜料分散在本发明的辐射可固化组合物中,直到达到期望的粒径和颜色强度。

[0119] 能量可固化油墨可含有一种或多种着色剂,其呈分散在其中的染料或颜料的形

式。适用于本发明的颜料包括传统有机或无机颜料。代表性颜料可例如选自颜料黄1、颜料黄3、颜料黄12、颜料黄13、颜料黄14、颜料黄17、颜料黄63、颜料黄65、颜料黄73、颜料黄74、颜料黄75、颜料黄83、颜料黄97、颜料黄98、颜料黄106、颜料黄111、颜料黄114、颜料黄121、颜料黄126、颜料黄127、颜料黄136、颜料黄138、颜料黄139、颜料黄174、颜料黄176、颜料黄188、颜料黄194、颜料橙5、颜料橙13、颜料橙16、颜料橙34、颜料橙36、颜料橙61、颜料橙62、颜料橙64、颜料红2、颜料红9、颜料红14、颜料红17、颜料红22、颜料红23、颜料红37、颜料红38、颜料红41、颜料红42、颜料红48:2、颜料红53:1、颜料红57:1、颜料红81:1、颜料红112、颜料红122、颜料红170、颜料红184、颜料红210、颜料红238、颜料红266、颜料蓝15、颜料蓝15:1、颜料蓝15:2、颜料蓝15:3、颜料蓝15:4、颜料蓝61、颜料绿7、颜料绿36、颜料紫1、颜料紫19、颜料紫23、颜料黑7和类似物。

[0120] 本发明的辐射可固化组合物和油墨可含有常用添加剂以改进所固化的涂料或所印刷的油墨的流动性、表面张力、光泽和耐磨性。

[0121] 油墨或涂料中所含的该类添加剂通常是表面活性剂、蜡或其组合。这些添加剂起匀化剂、湿润剂、增滑剂、分散剂和脱氧剂的作用。优选的添加剂包括氟碳表面活性剂、硅酮、有机聚合物表面活性剂和无机材料,诸如滑石。例子包括Tegorad™产品系列(可从Tego Chemie, Essen, Germany商购)和Solsperse™产品系列(来自Lubrizol Company的商购产品)。

[0122] 本发明的辐射可固化组合物可任选地含有少量额外的I型和II型光敏引发剂,例如二苯甲酮、苄基缩酮、二烷氧基苯乙酮、羟基烷基苯乙酮、氨基烷基苯基酮、酰基氧化膦和噻吨酮,例如二苯甲酮、甲基二苯甲酮、4-苄基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)-二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)-二苯甲酮、2,2-二甲氧基-2-苄基苯乙酮、二甲氧基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苄基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁-1-酮、2-甲基-1-[4(甲氧基硫基)-苄基]-2-吗啉基丙-2-酮、二苄基酰基苯基氧化膦、二苄基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦、2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮和其低聚对应物。

[0123] 待印刷的衬底可由任何典型的衬底材料组成,诸如纸、塑料、金属和复合材料。衬底可以是典型地用于出版的印刷纸张,或者可以是片材、诸如瓶或罐的容器或类似物形式的包装材料。在大多情况下,包装材料是聚烯烃,诸如聚乙烯或聚丙烯、聚酯,诸如聚对苯二甲酸乙二酯、或金属,诸如铝箔、金属化聚酯或金属容器。

[0124] 本发明的辐射可固化组合物尤其适用于该类应用,其中不存在具有迁移趋势或怀疑引起健康风险的小分子。该类应用是例如(食品)包装物品的涂料,其中尤其小光敏引发剂分子是不期望的。

[0125] 将能量可固化组合物涂覆至包装材料之后,包装材料可用于盛装任何种类的液体或固体材料,诸如食物、饮料、化妆品、生物材料或样本、药品等。

[0126] 实施例

[0127] 以下实例说明本发明的具体方面,并且不意欲在任何方面限制其范围并且不应如此理解。

[0128] 分子量测定:

[0129] 通过凝胶渗透层析(GPC)使用三个GPC柱(由PSS(Polymer Standards Service-

USA, Inc. 制造), SDV 5 μ m 1000Å、SDV 5 μ m 500Å、SDV 5 μ m 100Å 以1.0ml/min的流速,用四氢呋喃(THF)洗脱,并且在40℃的柱温下,单分散聚苯乙烯当量分子量校准下,测量分子量。使用示差折光率检测器(RI)和UV检测器(254nm)。由测量结果计算分散性(Mw/Mn)。

[0130] UV光谱测量:

[0131] 使用Unicam UV-2UV/VIS分光光度计获取光谱。所有吸收光谱均使用1cm吸收池,在200-800nm的范围内扫描获得。在100ml容量瓶中制备溶液,并且如果需要,随后稀释以获得小于2的最大吸光度。由吸收值计算单位为升 $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$ 的摩尔消光系数。

[0132] FTIR光谱测量:

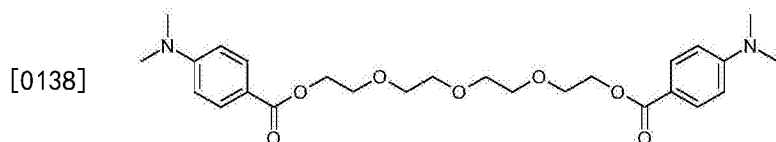
[0133] 使用表面反射比法(固体样品,Golden Gate单反射菱形衰减全反射比附件(Golden Gate single reflection diamond attenuated total reflectance accessory)),在Bio-Rad Excalibur FTS 3000分光光度计上记录傅立叶变换红外(FTIR)光谱。

[0134] 熔点:

[0135] 通过校准的Büchi熔点装置测定熔点。

[0136] 实施例1(比较性):低聚双官能氨基苯甲酸酯的合成

[0137] 在80-100℃下,将20.4g(0.105mol)四乙二醇溶解于38.6(0.20mol)N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯(EDB)中。接着,添加1.0ml异丙醇钛并且在氮下将反应混合物加热至170℃,持续三小时。接着,施加真空(20hPa)30分钟。留下棕色澄清液体。数天后,液体结晶成浅琥珀色固体。



[0139] 产率:47.2g(96%)

[0140] 表征:

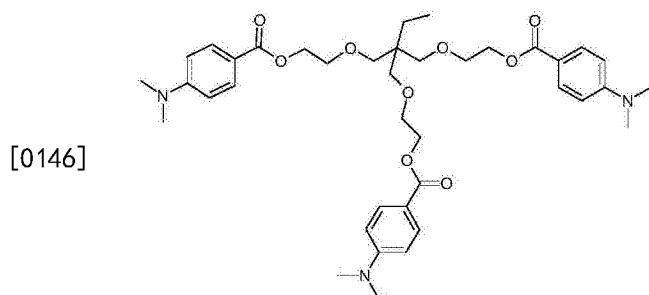
[0141] 分子量:数均:478;重均:492

[0142] 纯度:98面积%(GPC)

[0143] 熔点:48-52℃

[0144] 吸收最大值:308nm

[0145] 实施例2(比较性):低聚三官能氨基苯甲酸酯的合成



[0147] 将55.0g N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯(EDB)和45.0g乙氧基化三羟甲基丙烷(Mw平均值:约450)充入装有温度计、机械搅拌器、氮入口管、冷凝器和接收器的250ml烧瓶中。将

氮以三个气泡/秒的速率引入。接着将混合物加热至60℃,直至EDB完全进入溶液中。接着添加1.5g异丙醇钛(Tyzor TPT),将混合物加热至150-170℃,并且蒸馏出乙醇。在乙醇形成停止之后,在170℃下再继续反应3-5小时以最小化EDB的残余量。

[0148] 产率:87.8g.

[0149] 表征:

[0150] 残余:EDB 0.1%,通过定量GC测定

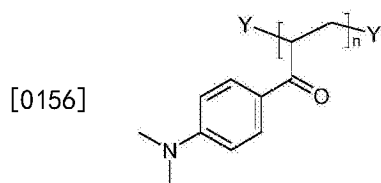
[0151] 分子量:数均:943;重均:973

[0152] 纯度:96面积%(GPC)

[0153] 粘度:20.5Pas@25℃ (D=501/s)

[0154] 吸收最大值:310nm

[0155] 实施例3:通式I的氨基酮的合成



[0157] 其中n和Y如以上所限定。

[0158] 将40.8g (0.25mol) 4-二甲基氨基苯乙酮、175ml (4.3mol) 甲醇和6.7ml (7.3g; 0.09mol) 福尔马林(水中37%浓度(strength))引入四颈烧瓶并且在搅拌和氮氛围下加热至60-65℃。添加8.0g氢氧化钠溶液(水中25%浓度),并且将反应混合物加热至高达67℃。经30分钟添加12.3ml (13.4g, 0.165mol) 福尔马林(水中37%浓度),并且将反应混合物加热至69-75℃,并且在回流下保持5小时。接着,蒸馏出甲醇和水。通过强力搅拌用温水(200ml, 80℃)洗涤所获得的混合物,并且在冷却至45℃时,倾析出洗涤介质。将该洗涤程序重复三次。在真空中干燥所获得的黄色树脂。

[0159] 任选地,通过向甲醇中逐滴添加乙酸乙酯中的20%树脂溶液来再次沉淀树脂,得到淡黄色沉淀物。将所获得的固体过滤,用甲醇洗涤并且干燥。

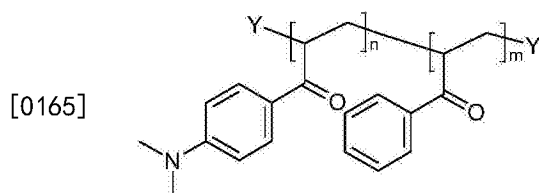
[0160] 表征:

[0161] 分子量:数均:469;重均:580

[0162] IR: (cm⁻¹): 2893、2867、2809、1653、1587 (vs)、1547、1525、1482 (w)、1432、1364、1277、1230、1182、1163 (s)、1117、1063、1005、942、819、762、691 (w)

[0163] 吸收最大值:325nm

[0164] 实施例4:通式I的氨基酮的合成



[0166] 其中n、m和Y如以上所定义;并且

[0167] n和m之间的摩尔比是1:1。

[0168] 将245.0g (1.5mol) 4-(二甲基氨基)苯乙酮、180g (1.5mol) 苯乙酮、600ml

(14.8mol) 甲醇和88.0g (0.18mol) 甲醛溶液 (水中37%浓度) 置于四颈烧瓶中, 并且在搅拌和氮氛围下加热至60-65℃, 得到澄清溶液。

[0169] 添加96g 25wt.%浓度的氢氧化钠溶液 (0.6mol), 并且将反应混合物加热至67-70℃。在45分钟的时间段内, 添加148ml (161g, 1.98mol) 甲醛溶液 (水中37%浓度), 并且接着将反应混合物加热至69-75℃并且在回流下保持5小时。通过冷凝直至回流介质的81℃的内部温度来移除甲醇/水 (收集到约540ml)。

[0170] 用沸水 (1000ml) 洗涤所获得的树脂, 并且在冷却至65℃时, 倾析出洗涤介质。重复该洗涤程序直至洗涤水为中性。将所获得的固体干燥并且制成粉末。

[0171] 对于任选的进一步的纯化, 将所干燥的树脂溶解于少量适宜的溶剂例如乙酸乙酯中。过滤浑浊的黄色溶液。通过向甲醇逐滴添加溶液来沉淀澄清滤液 (1000ml 甲醇用于100g), 得到浅黄色沉淀物。过滤并且干燥所获得的固体, 得到350g浅黄色澄清且脆性的树脂。

[0172] 表征:

[0173] 分子量: 数均: 714; 重均: 921

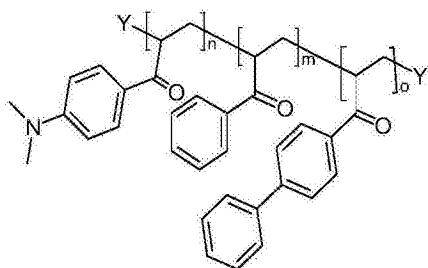
[0174] 颜色: 2加德纳 (Gardner) (甲苯中50%)

[0175] IR光谱: (cm^{-1}): IR: (cm^{-1}): 3058、2911、2857、2814、1661 (s)、1590 (vs)、1547、1527、1482 (w)、1441、1368、1320、1233、1182 (sh)、1167 (s)、1105、1001、941、821、789、762、696 (vs)

[0176] 吸收最大值: 328nm (THF中)

[0177] 实施例5: 通式I的氨基酮的合成

[0178]



[0179] 其中n、m和Y如以上所定义;

[0180] o是1-50的整数; 并且

[0181] n:m:o的摩尔比是1:1:1。

[0182] 将49.1g (0.25mol) 4-乙酰基联苯、30.0g (0.25mol) 苯乙酮、40.8g (0.25mol) 4-二甲氨基苯乙酮、35ml 乙醇、0.25g 苄基三乙基氯化铵和11.2ml 37wt.%甲醛水溶液置于装有机械搅拌器、内部温度计、滴液漏斗 (氢氧化钠溶液和随后的甲醛溶液) 和装有使回流分开的蒸馏控制器的回流冷凝器的四颈烧瓶中。在惰性氮氛围下, 将其中的物质在搅拌下加热至约80℃, 得到黄色澄清溶液。在70℃下, 将18.8g (0.19mol) 氢氧化钠溶液 (水中40重量%) 逐滴添加至反应混合物。放热反应开始, 从而将混合物加热至约78℃, 得到黄色、稍微混浊的反应混合物。经20分钟, 在75-80℃下添加45ml (0.6mol) 福尔马林 (水中37%浓度)。接着, 将反应混合物加热至回流, 持续2h。通过使用使回流分开的蒸馏控制器 (每两秒移除一滴) 来冷凝直至90℃的内部温度来移除溶剂。回流2h后, 移除约42ml 溶剂, 得到较高粘度的反应混合物。为完全反应, 在约94℃的内部温度下添加第三部分的福尔马林。回流继续约

20分钟,直至107℃的内部温度。不进一步蒸发溶剂。总计收集到57ml溶剂。停止加热并且将树脂冷却至97℃。为进行中和,将51.3g 22wt%乙酸水溶液(11.25g;0.1875mol;10.7ml100%乙酸在40ml水中)在搅拌下缓慢添加至熔融树脂。在90℃下,树脂开始凝固。洗涤“水”的pH值经测定为6至7。通过倾析分离水。将树脂加热至85-95℃并且用300ml水洗涤两次。每次通过倾析分离水并且pH值经测量为约5。通过从甲醇(1.1l)再次沉淀所溶解的树脂(120g在120ml乙酸乙酯中)移除残余物。使用孔径(D2)的玻璃粉烧结粗产物,并且在真空中干燥。

[0183] 产率:125g,再次沉淀后:90g灰色固体

[0184] 表征:

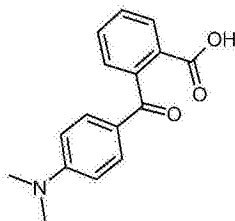
[0185] 分子量:数均:1150;重均:1770

[0186] IR光谱:(cm^{-1}):3048、2928、1666(s)、1589(vs)、1543、1439、1367、1229、1180、946、820、741(s)、691(vs);

[0187] UV光谱:浓度=27.5mg低聚物/升

[0188] 实施例6:用于合成通式II的氨基酮的前体

[0189]



[0190] 将29.0g N,N-二甲基苯胺、29.6g邻苯二甲酸酐和100ml苯分散,并且用52.0g三氯化铝按多份进行处理以使温度不超过25℃。接着,将混合物在室温下搅拌一小时,接着在55-60℃下搅拌30分钟。接着,将混合物冷却至室温并且用60ml 20%硫酸进行处理。从沉淀物倾析出溶剂,并且将沉淀物分散在1l水中。用6g氢氧化钠溶液(6g氢氧化钠在60ml中)处理水。通过过滤收集所沉淀的绿色固体,得到27g粗制产物。

[0191] 纯化:将粗制产物分散在500ml水中并且将pH调整至8-9。接着,当少量绿色固体副产物沉淀时,过滤水溶液并且酸化至pH6-7,将该绿色固体副产物丢弃。接着将溶液酸化至pH3-4,此时沉淀出白色固体,将其过滤,用水洗涤并且干燥。

[0192] 产率:23.5g

[0193] 表征:

[0194] 熔点:209-211℃

[0195] 纯度(气相层析):99%(三甲基硅烷基衍生化)

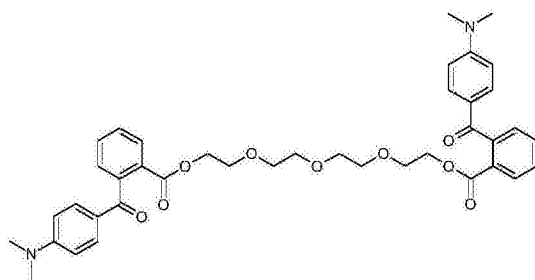
[0196] 纯度(GPC)99%

[0197] 吸收最大值:342nm

[0198] 摩尔消光系数:33,800[升·mol⁻¹·cm⁻¹]

[0199] 实施例7:通式II的氨基酮的合成

[0200]



[0201] 将13.5g (0.05mol) 实施例6的产物和9.65g (0.0245mol) 四乙二醇和50mg丁基氢氧化氧化锡混合。接着,在氮流下在190℃将反应混合物加热5小时。留下暗棕色澄清液体。

[0202] 产率:21.5g

[0203] 表征:

[0204] GPC:85面积%双官能 (UV检测器) ;12面积%单官能 (UV检测器)

[0205] 实施例8:平版UV可固化黑油墨

[0206] 清漆:

[0207] 由来自实施例4和5的氨基酮树脂制备两种清漆(清漆2和3),并且由酮树脂制备一种清漆(清漆1)。将所有清漆均溶解于乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯并且用聚合抑制剂稳定。清漆的组成和粘度显示在表5中。

[0208] 油墨:

[0209] 在30℃下以1.5MPa压力在Buehler三辊式研磨机上由清漆1-3制备黑平版油墨1-3两遍。

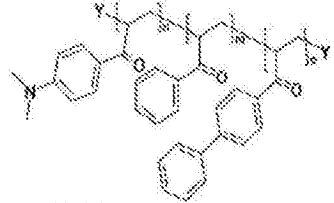
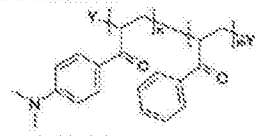
[0210] UV固化测试方法(背印测试):在UV固化后直接将板衬底(incada exel或silk-3x 3cm²)的反面施加在固化的油墨样品上。将两者引导在印刷机上并且施加10t压力。一达到压力就释放印记。用密度计测量板衬底上的背印材料并且将其与标准比较。结果显示在表6中。

[0211] 粘度:在25℃下用Cone&Plate Physika 300流变仪测量粘度(D=2-1001/s)。

[0212] 粘性:用经校准的“Tack-o-scope”测量粘性(在30℃下将1ml油墨以50rpm保持90秒,然后以300rpm保持30秒)。然后,在150rpm下取粘性值。

[0213] 表5:清漆的组成和特性

[0214]

原材料	油漆1 (组成) [%]	油漆2 [%]	油漆3 [%]
四-和六官能丙烯酸酯的混合物 (3:1)	53.0	53.0	51.0
稳定剂 (Rahn)	1.0	1.0	1.0
酮树脂 (Leuna)	46.0	--	--
 实施例4	--	--	48.0
 实施例5	--	46.0	--
总计:	100.0	100.0	100.0
粘度 (P.a.s.) @50 1/s	21.08	25.14	105.2

[0215] 表6:油墨的组成和特性

[0216]

原材料	油墨1 [%]	油墨2 [%]	油墨3 [%]
油漆1 (比较性)	46.4		20.0
油漆2		50.0	
油漆3			30.0
四-和六官能丙烯酸酯的混合物 (3:1) (Sun)	13.3	20.9	20.9
稳定剂 (Kromachem)	1.0	1.0	1.0
匀化剂 (Tego)	0.5	0.5	0.5
蓝色添加剂 (Sun)	0.7	0.7	0.7
无机填料 (Emerys)	3.0	3.0	3.0
基于氨基苯甲酰胺、二苯甲酮和噻吨酮的低聚衍生物的低迁移光敏引发剂混合物	9.1	--	--
Irgacure 369 (BASF)	2.1	--	--
低聚敏化剂 (IGM)	4.8	4.8	4.8
颜料科混合物 (Sun)	19.1	19.1	19.1
总计:	100.0	100.0	100.0
粘度 (@50s ⁻¹) (P.a.s.)	28.94	42.29	23.63
粘性 150	248	316	221

[0217] 目前已详细描述本发明,包括其优选的实施方式。然而,应理解的是本领域技术人员在考虑本发明内容之后可对本发明做出落入发明范围 and 精神的修改和/或改进。

实施例3的UV吸收光谱（在THF中）

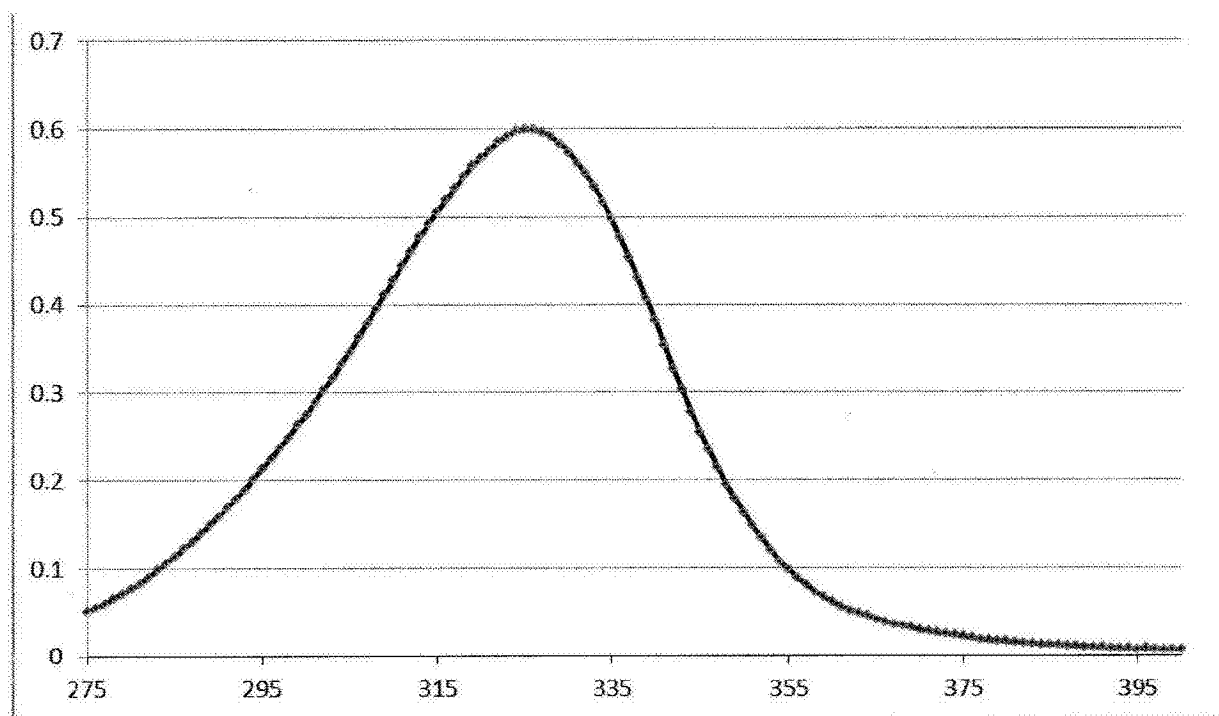


图1

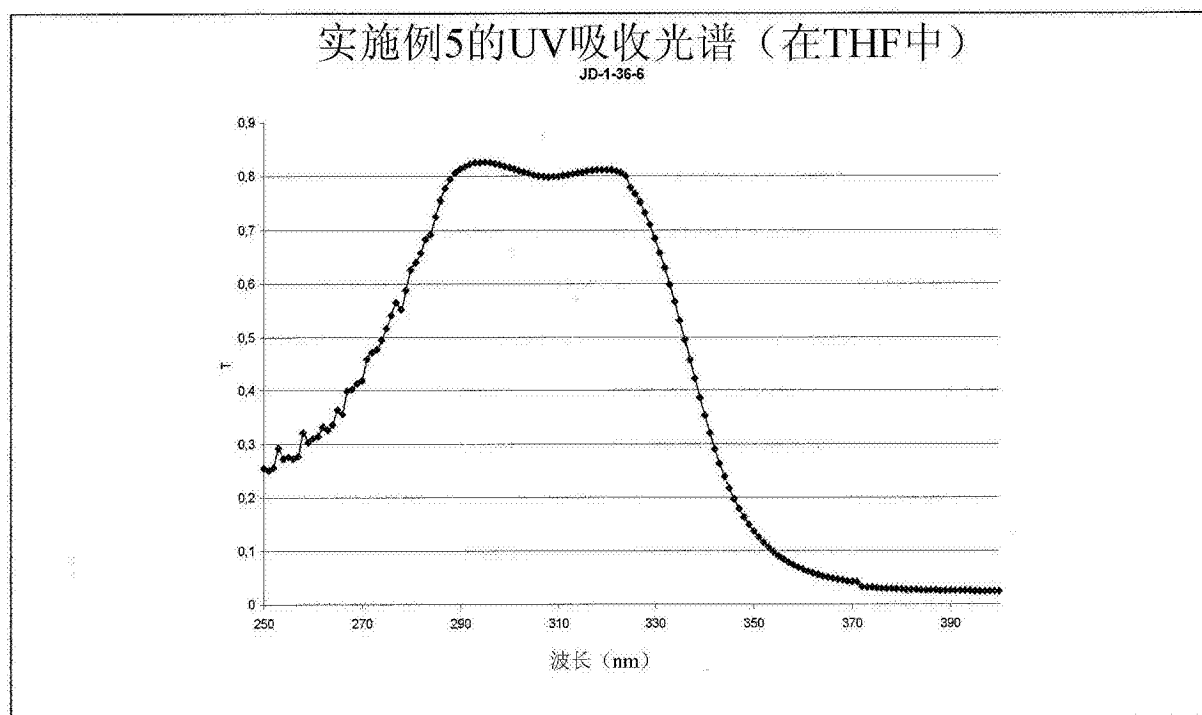


图2

UV吸收光谱

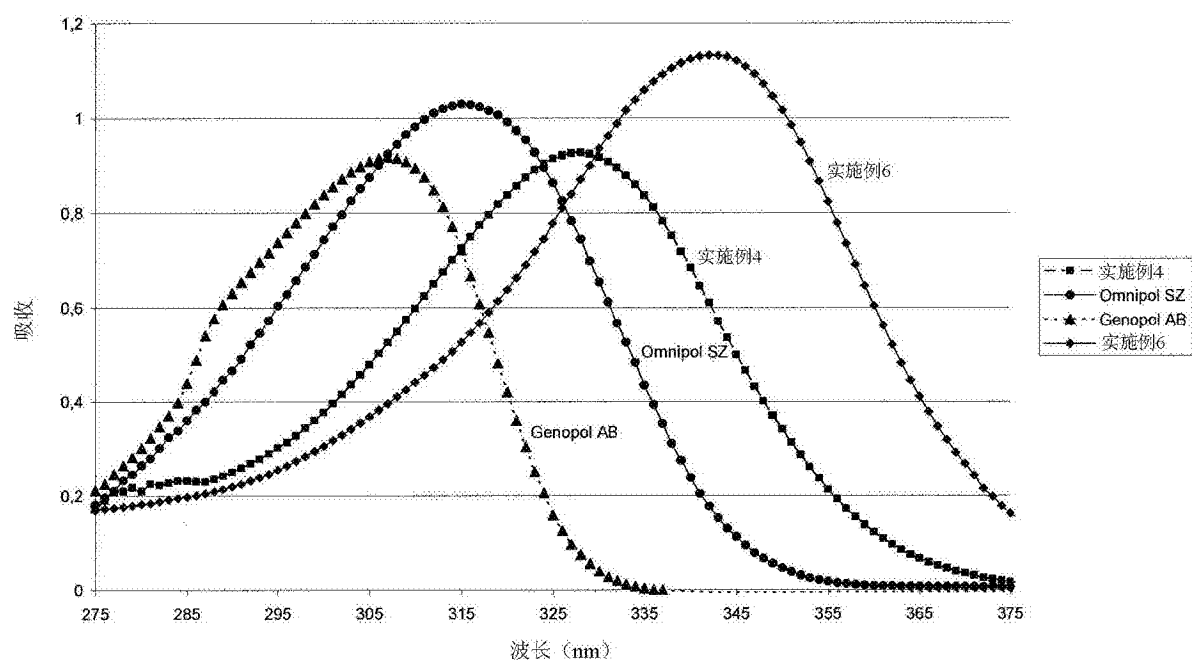


图3