

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01804576.6

[51] Int. Cl.

*C09B 69/10 (2006.01)*

*C08L 33/04 (2006.01)*

*C08F 220/00 (2006.01)*

*C08F 290/14 (2006.01)*

*C09D 133/04 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006年1月4日

[11] 授权公告号 CN 1234778C

[22] 申请日 2001.7.30 [21] 申请号 01804576.6

[30] 优先权

[32] 2000.8.7 [33] US [31] 09/633,548

[32] 2001.7.24 [33] US [31] 09/911,789

[86] 国际申请 PCT/US2001/023705 2001.7.30

[87] 国际公布 WO2002/012401 英 2002.2.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.5

[71] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 M·J·西尔 M·A·韦弗

G·F·罗德斯 J·C·佩尔森

P·M·库克 J·S·德维特

L·K·约翰逊

审查员 宋琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 15 页 说明书 38 页

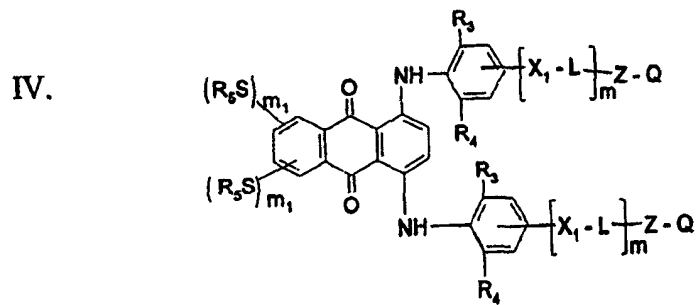
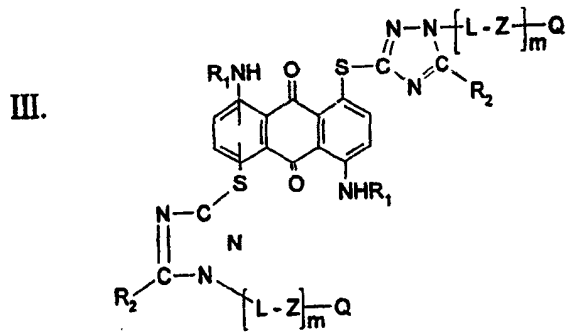
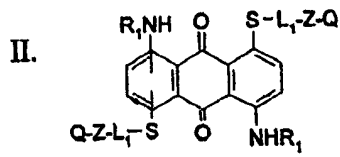
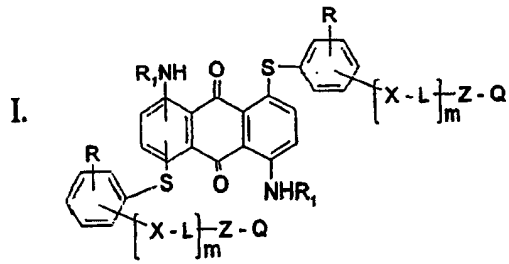
[54] 发明名称

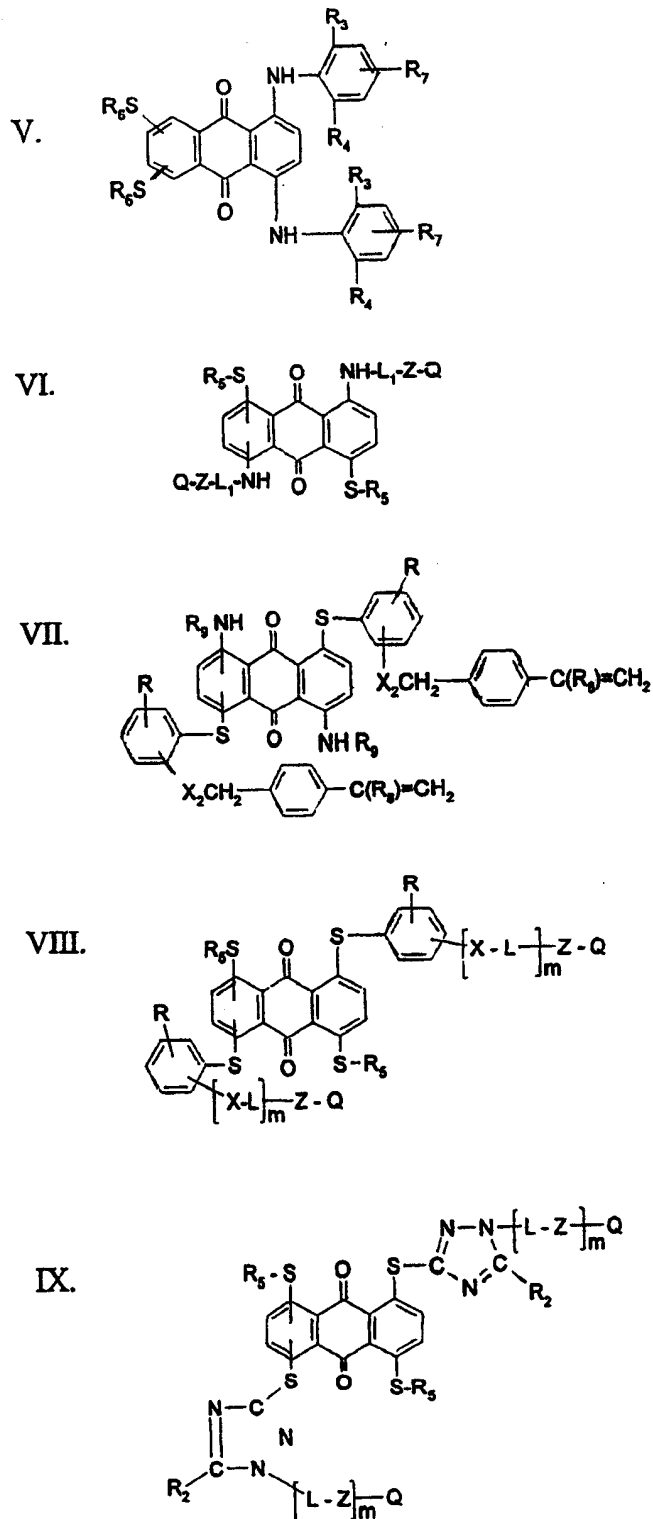
含可共聚乙烯基的热稳定蒽醌着色剂

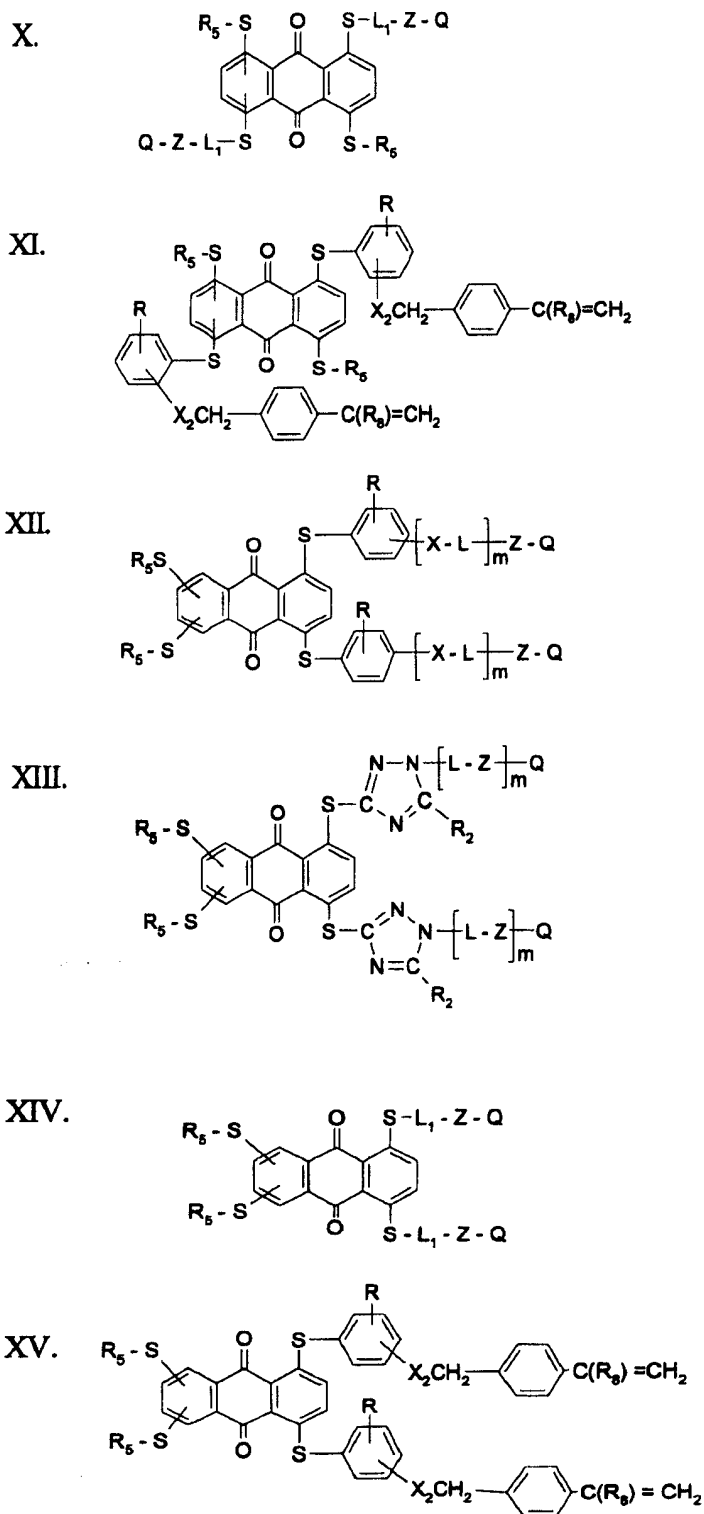
[57] 摘要

公开热稳定的蒽醌着色剂化合物(染料), 该化合物含有一个或多个乙烯基基团, 该基团使所述化合物与活性的乙烯基单体共聚产生有色的聚合组合物如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物。所述化合物对紫外光具有好的稳定性、在乙烯基单体中具有好的溶解性, 具有好的颜色强度和优良的热稳定性。还公开(1)涂料组合物, 它含有(i)一种或多种可聚合乙烯基化合物, (ii)一种或多种以上描述的染料化合物, 和(iii)一种光敏引发剂和(2)聚合物材料, 即由一个或多个丙烯酸酯、一个或多个甲基丙烯酸酯、一个或多个其它可聚合乙烯基化合物或它们的任意两种或多种的混合物衍生的聚合物, 在那里已经共聚了一个或多个所述的蒽醌着色剂化合物。

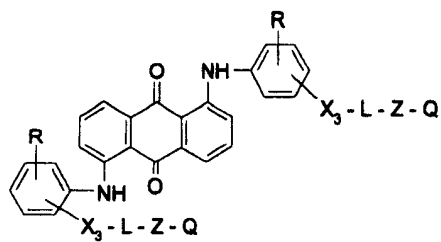
1. 具有以下结构的蒽醌染料化合物:



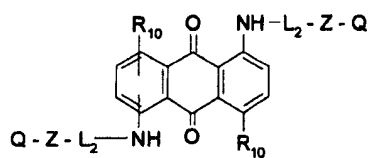




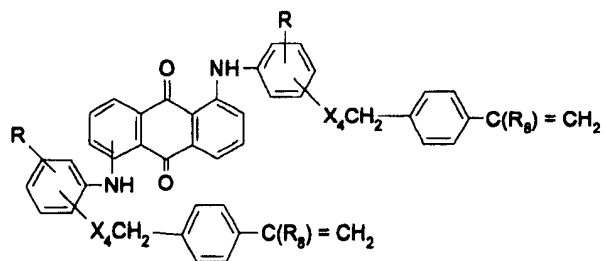
XVI.



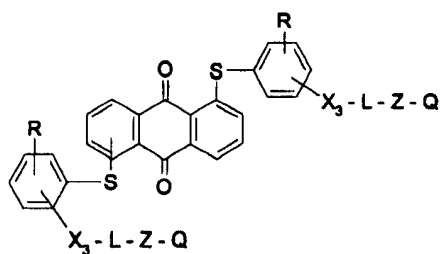
XVII.



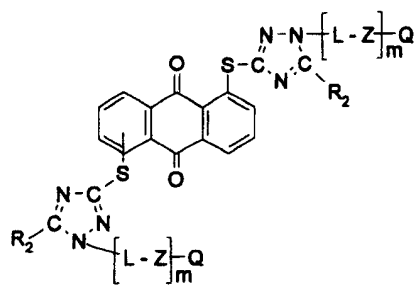
XVIII.

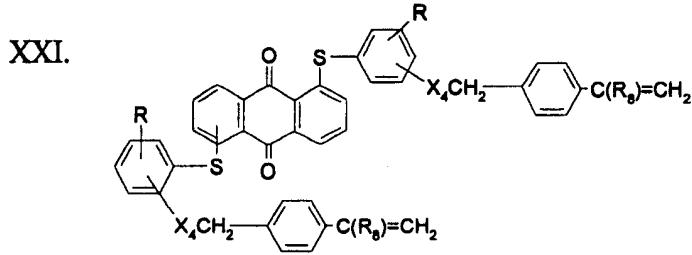


XIX.



XX.





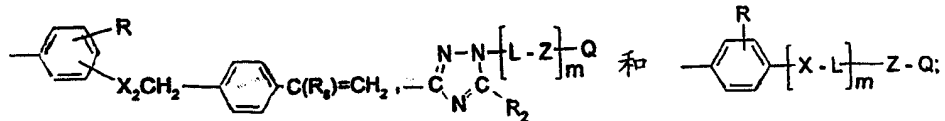
其中:

R 选自氢或为 1-3 个选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_1$ - $C_6$  烷氧基和卤素的基团;

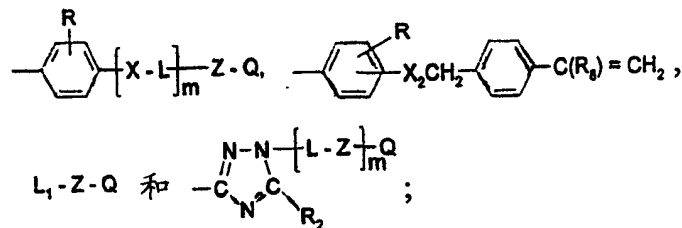
- 5  $R_1$  选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  链烯基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基、芳基和  $-L_1-Z-Q$ ;  $R_2$  选自氢、 $C_1$ - $C_6$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基和芳基;

$R_3$  和  $R_4$  独立选自  $C_1$ - $C_6$  烷基和溴;

- 10  $R_5$  选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基、芳基、杂芳基、 $-L_1-Z-Q$ 、



$R_6$  选自



- 15  $R_7$  选自氢、取代的或未取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_1$ - $C_6$  烷氧基、卤素、羟基、取代的或未取代的  $C_1$ - $C_6$  烷硫基、氨磺酰基和取代的氨磺酰基;

$R_8$  选自氢和  $C_1$ - $C_6$  烷基;

$R_9$  选自  $R_1$  所代表的基团和  $-L-Z-Q$ ;

$R_{10}$  选自氢和卤素;

X 为共价键或二价的连接基团, 选自-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO<sub>2</sub>-、-CON(Y)-和-SO<sub>2</sub>N(Y)-, 其中 Y 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>链烯基、芳基和-L-Z-Q;

X<sub>1</sub> 选自-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-和-SO<sub>2</sub>N(Y)-;

- 5 X<sub>2</sub> 选自-CO<sub>2</sub>-和-SO<sub>2</sub>N(Y<sub>1</sub>), 其中 Y<sub>1</sub> 为选自以下的基团: 氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>链烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环烷基、芳基、杂芳基和-CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(R<sub>8</sub>)=CH<sub>2</sub>;

X<sub>3</sub> 选自-CO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(Y)-;

X<sub>4</sub> 选自-CO<sub>2</sub>-、-O-和-SO<sub>2</sub>N(Y<sub>1</sub>)-;

- 10 L 为二价的连接基团, 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-亚芳基、亚芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-亚芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-Z<sub>1</sub>-亚芳基-Z<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-[-Z<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基]<sub>n</sub>-, 其中 Z<sub>1</sub> 选自-O-、-S-和-SO<sub>2</sub>-而 n 为 1-3;

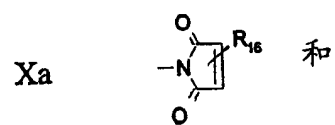
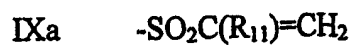
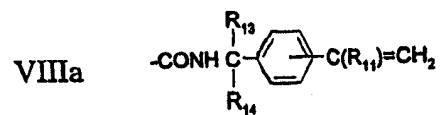
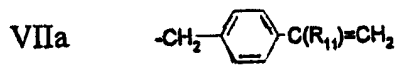
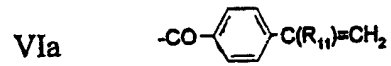
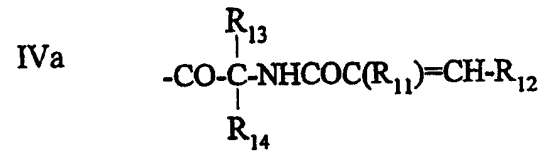
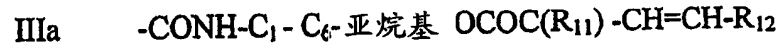
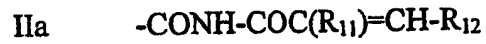
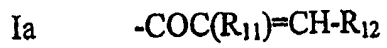
- 15 L<sub>1</sub> 为二价的连接基团, 选自 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-亚芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-[-Z<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-]<sub>n</sub>-;

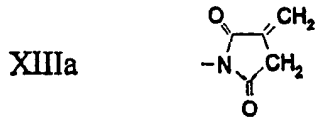
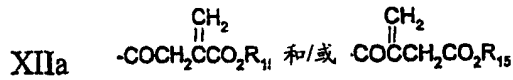
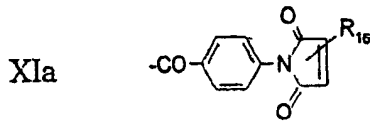
L<sub>2</sub> 选自 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-亚芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基和 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基;

- 20 Z 为二价基团, 选自-O-、-S-、-NH-、-N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)-、-N(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>链烯基)-、-N(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环烷基)-、-N(芳基)-、-N(SO<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)和-N(SO<sub>2</sub>芳基)-, 条件是当 Q 为光聚合的任选取代的顺丁烯二酰亚胺基时, Z 为共价键; Q 为一个烯键式不饱和的、光敏感的可聚合基团; 而

m 和 m<sub>1</sub> 每个为 0 或 1。

- 25 2. 按照权利要求 1 的蒽醌化合物, 其中由 Q 表示的所述烯键式不饱和的、光敏感的可聚合基团选自以下有机基团:





其中：

$\text{R}_{11}$  选自氢和  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基；

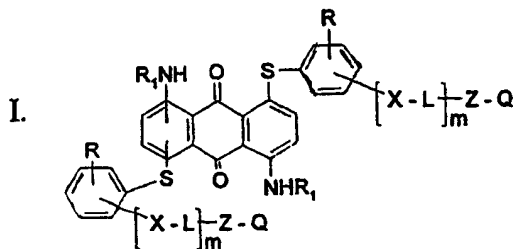
$\text{R}_{12}$  选自氢；  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基； 苯基和用一个或多个选自以下的基团  
5 取代的苯基： $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷氧基、 $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 烷基})$ 、硝基、氰基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷氧基羰基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  链烷酰氧基和卤素；可以用  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷氧基取代的 1-和 2-萘基；可以用  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基或卤素取代的 2-和 3-噻吩基；可以用  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基取代的 2-或 3-咪唑基；

$\text{R}_{13}$  和  $\text{R}_{14}$  选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、取代的  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、芳基或可以  
10 结合表示  $[-\text{CH}_2-]_{3-5}$ -基团；

$\text{R}_{15}$  选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、取代的  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_8$  链烯基、 $\text{C}_3\text{-C}_8$  环烷基和芳基；

$\text{R}_{16}$  选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基和芳基。

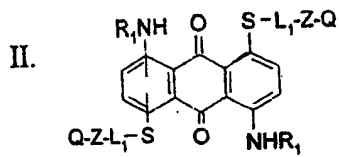
3. 按照权利要求 2 的葱醌化合物，它们具有下式：



15

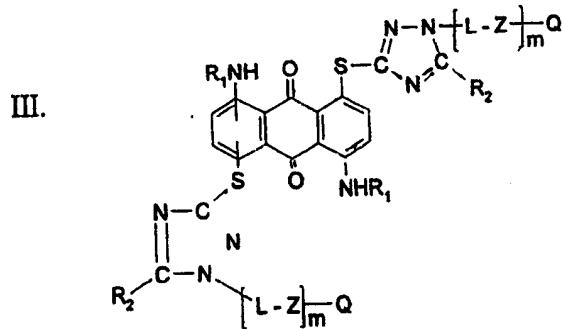
其中 Z 为  $-\text{O}-$ 。

4. 按照权利要求 2 的葱醌化合物，它们具有下式：



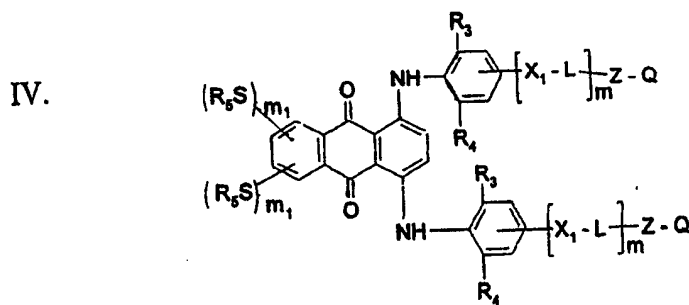
其中 Z 为 -O-。

5. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：



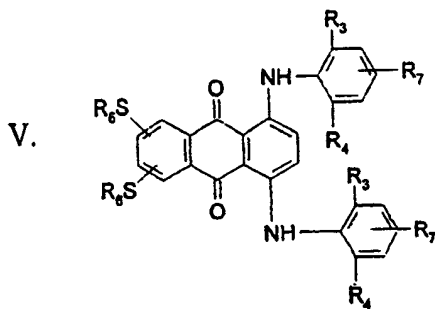
5 其中 Z 为 -O-。

6. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：



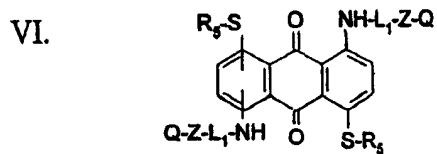
其中 Z 为 -O-。

7. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：



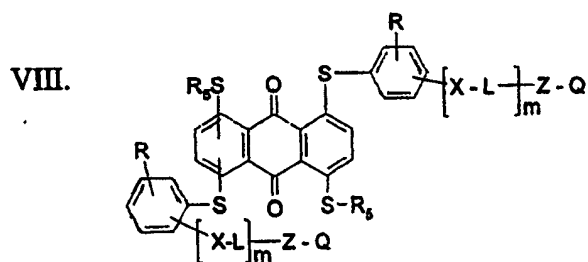
其中 Z 为-O-。

8. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：



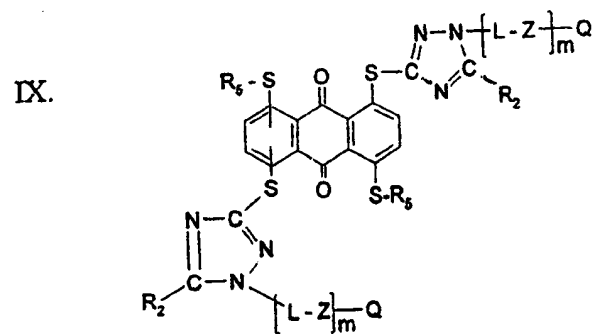
其中 Z 为-O-。

5 9. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：



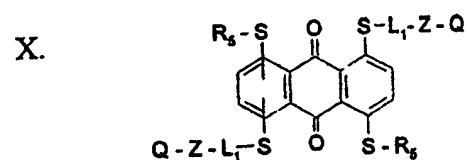
其中 Z 为-O-。

10. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：



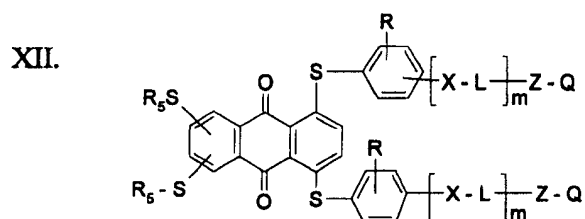
10 其中 Z 为-O-。

11. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：



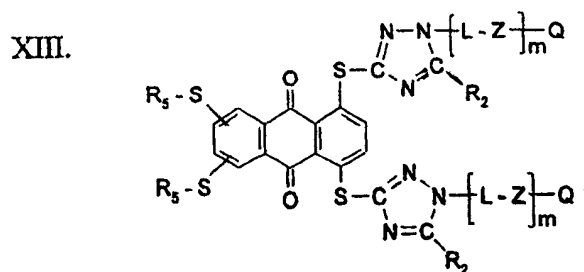
其中 Z 为-O-。

12. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物, 它们具有下式:



其中 Z 为-O-。

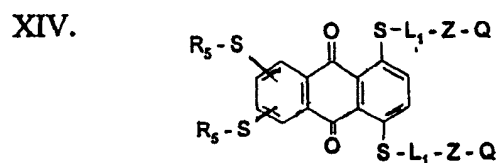
13. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物, 它们具有下式:



5

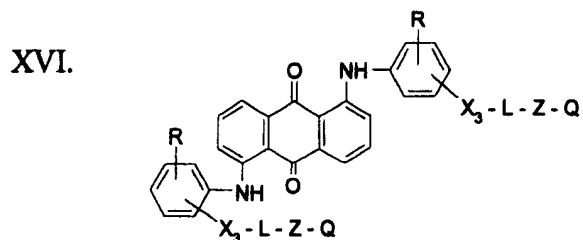
其中 Z 为-O-。

14. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物, 它们具有下式:



其中 Z 为-O-。

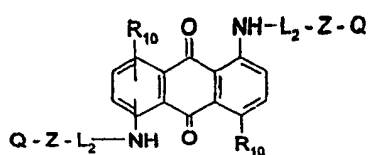
10 15. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物, 它们具有下式:



其中 Z 为-O-。

16. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物, 它们具有下式:

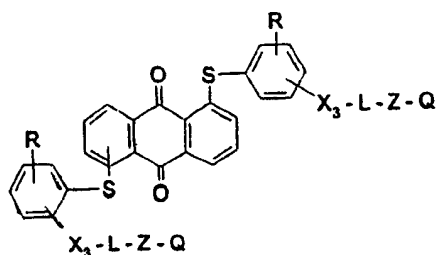
XVII.



其中 Z 为 -O-。

17. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：

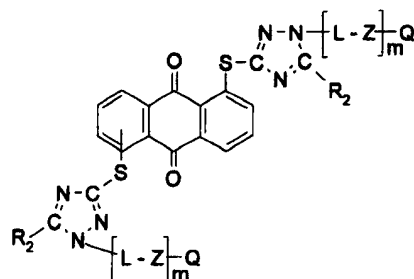
XIX.



5 其中 Z 为 -O-。

18. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，它们具有下式：

XX.



其中 Z 为 -O-。

19. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，其中 Q 为有机基团 Ia。

10 20. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，其中 Q 为有机基团 Ia，其中  $R_{11}$  为氢或甲基而  $R_{12}$  为氢。

21. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，其中 Q 为有机基团 VIIa。

22. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，其中 Q 为有机基团 VIIa，其中  $R_{11}$  为氢。

15 23. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，其中 Q 为有机基团 VIIIa。

24. 按照权利要求 2 的蒽醌化合物，其中 Q 为有机基团 VIIIa。

其中  $R_{11}$  为氢或甲基而  $R_{13}$  和  $R_{14}$  为甲基。

25. 按照权利要求 3 的蒽醌化合物, 其中 X 为  $-\text{CO}_2-$ , L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 而 m 为 1。

5 26. 按照权利要求 5 的蒽醌化合物, 其中 L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , m 为 1, 而  $R_2$  为氢。

27. 按照权利要求 8 的蒽醌化合物, 其中  $L_1$  为  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  而  $R_5$  为芳基。

28. 按照权利要求 9 的蒽醌化合物, 其中 X 为  $-\text{CO}_2-$ , L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 而 m 为 1。

10 29. 按照权利要求 10 的蒽醌化合物, 其中 L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $R_2$  为氢而 m 为 1。

30. 按照权利要求 12 的蒽醌化合物, 其中 X 为  $-\text{CO}_2-$ , L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 而 m 为 1。

15 31. 按照权利要求 13 的蒽醌化合物, 其中 L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $R_2$  为氢而 m 为 1。

32. 按照权利要求 15 的蒽醌化合物, 其中  $X_3$  为  $-\text{CO}_2-$ , L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 而 R 为氢或溴。

20 33. 按照权利要求 15 的蒽醌化合物, 其中  $X_3$  为  $-\text{CO}_2-$ , L 为亚丙基、1,4-亚环己基二亚甲基或 2,2-二甲基-1,3-亚丙基, R 为氢, Z 为  $-\text{O}-$  而 Q 为具有结构  $-\text{COC}(\text{R}_{11})=\text{CH}_2$  的有机基团, 其中  $R_{11}$  为氢、甲基或乙基。

25 34. 按照权利要求 15 的蒽醌化合物, 其中  $X_3$  为  $-\text{CO}_2-$ , L 为亚丙基、1,4-亚环己基二亚甲基或 2,2-二甲基-1,3-亚丙基, R 为氢, Z 为  $-\text{O}-$  而 Q 为具有结构 VIIIa 的有机基团, 其中  $R_{11}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  每个为甲基。

35. 按照权利要求 16 的蒽醌化合物, 其中  $L_2$  为  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  而  $R_{10}$  为氢。

36. 按照权利要求 17 的蒽醌化合物, 其中  $X_3$  为  $-\text{CO}_2-$ , L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , 而 R 为氢。

37. 按照权利要求 17 的蒽醌化合物, 其中  $X_3$  为  $-\text{CO}_2-$ , L 为亚丙基、1,4-亚环己基二亚甲基或 2,2-二甲基-1,3-亚丙基, R 为氢, Z 为  $-\text{O}-$  而 Q 为具有结构  $-\text{COC}(\text{R}_{11})=\text{CH}_2$  的有机基团, 其中  $\text{R}_{11}$  为氢、甲基或乙基。
- 5 38. 按照权利要求 17 的蒽醌化合物, 其中  $X_3$  为  $-\text{CO}_2-$ , L 为亚丙基、1,4-亚环己基二亚甲基或 2,2-二甲基-1,3-亚丙基, R 为氢, Z 为  $-\text{O}-$  而 Q 为具有结构 VIIIa 的有机基团, 其中  $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{13}$  和  $\text{R}_{14}$  每个为甲基。
39. 按照权利要求 18 的蒽醌化合物, 其中 L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{R}_2$  为  
10 氢而 m 为 1。
40. 按照权利要求 6 的蒽醌化合物, 其中 X 为  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Y})$ , L 为  $\text{C}_2-\text{C}_6$  亚烷基,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  为甲基或乙基, Y 为氢, m 为 1 而  $m_1$  为 0。
41. 按照权利要求 6 的蒽醌化合物, 其中 X 为  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Y})-$ , L 为  $\text{C}_2-\text{C}_6$  亚烷基,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  为甲基或乙基, Y 为氢, m 为 1 而  $m_1$  为 1。
- 15 42. 按照权利要求 1 的蒽醌化合物, 它们具有式 VII, 其中  $X_2$  为  $-\text{CO}_2-$ , 而 R 和  $\text{R}_8$  为氢。
43. 按照权利要求 1 的蒽醌化合物, 它们具有式 XI, 其中  $X_2$  为  $-\text{CO}_2-$ , 而  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_8$  为氢。
44. 按照权利要求 1 的蒽醌化合物, 它们具有式 XVII, 其中  $X_4$   
20 为  $-\text{CO}_2-$ , 而 R 和  $\text{R}_8$  为氢。
45. 按照权利要求 1 的蒽醌化合物, 它们具有式 XXI, 其中  $X_4$  为  $-\text{CO}_2-$ , 而 R 和  $\text{R}_8$  为氢。
46. 按照权利要求 1 的蒽醌化合物, 它们具有式 IV, 其中  $X_1$  为  $-\text{O}-$ , Z 为  $-\text{O}-$ , L 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  为甲基或乙基, m 为 1 而  $m_1$   
25 为 0。
47. 一种涂料组合物, 该组合物包含(i)一种或多种可聚合的乙烯基化合物, (ii)一种或多种权利要求 1 的染料化合物, 和(iii)一种光敏引发剂。
48. 一种按照权利要求 47 的涂料组合物, 该组合物包含(i)一种  
30 或多种可聚合的乙烯基化合物, (ii)一种或多种权利要求 2 的染料化

合物,基于组分(i)的重量计,所述染料化合物的存在浓度为 0.05 ~ 15% 重量,和(iii)一种光敏引发剂,基于存在于所述涂料组合物中的可聚合乙烯基化合物的重量计,光敏引发剂的存在浓度为 1 ~ 15%重量。

49. 一种按照权利要求 48 的涂料组合物,其中所述可聚合乙烯基化合物包含一种聚合的、可聚合乙烯基化合物在选自单体丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的稀释剂中的溶液,所述聚合的、可聚合乙烯基化合物选自丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的聚酯、丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的聚醚、丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的环氧聚合物、丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的尿烷,及它们的混合物。

50. 一种聚合涂料组合物,该组合物包括一种聚合物,为一种或多种丙烯酸酯、一种或多种甲基丙烯酸酯和/或其它可共聚的乙烯基化合物的聚合物,在所述聚合物中已经共聚了一种或多种在权利要求 1 中定义的染料化合物。

51. 一种按照权利要求 50 的聚合组合物,该组合物包含丙烯酸聚合物的涂料,该聚合物为一种或多种丙烯酸酯、一种或多种甲基丙烯酸酯或其混合物的丙烯酸聚合物,在所述聚合物中已经共聚了一种或多种在权利要求 2 中定义的染料化合物。

52. 一种按照权利要求 50 的聚合组合物,该组合物包括一种不饱和聚酯涂料,该聚酯含有一个或多个顺丁烯二酸/反丁烯二酸残基;一个或多个单体,所述单体含有一个或多个乙烯基醚基团、一个或多个乙烯基酯基团或其组合和任选一个或多个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;或它们的混合,在所述聚合物中已经共聚了一个或多个在权利要求 2 中定义的染料化合物。

53. 一种按照权利要求 51 的聚合涂料,基于所述涂料的重量计,该涂料含有 0.05 ~ 15.0%重量的权利要求 2 的一个或多个染料化合物的残基。

## 含可共聚乙烯基的热稳定蒽醌着色剂

### 5 相关申请的相互参照

本申请为2000年8月7日提交的同时待审的部分继续申请顺序号09/633,548。

### 发明领域

10 本发明属于某些热稳定的、蒽醌着色剂化合物(染料),所述化合物含有一个或多个乙烯基,致使所述化合物可与活性乙烯基单体共聚产生染色的,聚合组合物如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合材料。所述化合物对紫外(UV)光具有好的不褪色性,在乙烯基单体中具有好的溶解性,具有好的颜色强度和良好的热稳定性。本发明包括丙烯酸聚合  
15 物材料,即由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和/或其它可共聚的乙烯基化合物衍生的聚合物,在这些聚合物中已经共聚了本发明的一个或多个染料化合物。

### 背景和现有技术

20 已知(J.S.D.C., 1977年4月, 114-125页)通过将活性聚合物,如具有环氧基团的 terpolymers 或聚丙烯酰氨,与含有亲核活性基团如氨基或羟基基团的蒽醌染料结合制备有色聚合物材料;接枝丙烯酰基氨基蒽醌染料到乙烯基或二乙烯基聚合物的骨架上;并聚合含有某些烯属基团的蒽醌染料制备聚合染料/色素。美国专利4,115,056描述蓝色的、  
25 含有一个丙烯酰氧基基团的取代1,4-二氨基蒽醌染料的制备以及该染料在各种纤维制品,特别是聚酰胺纤维制品的着色中的用途。美国专利4,943,617公开含有某些蓝色的、取代1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌染料的液晶共聚物,所述染料含有一个共聚的烯属基团以便提供具有高

二色性的液晶共聚物。美国专利 5,055,602 描述某些含有可聚合的丙烯酰基和甲基丙烯酰基基团的取代 1,4-二氨基蒽醌染料的制备以及它们在通过共聚使聚丙烯酸酯接触镜片材料着色中的用途。

5 美国专利 5,362,812 公开各种将染料类, 包括蒽醌, 转化为聚合染料的下列方法, (a)通过聚合 2-链烯基二氢唑酮并使该聚合物与含有亲核基团的染料反应和(b)通过使亲核染料与链烯基二氢唑酮反应, 然后使如此产生的完全游离的可聚合染料聚合。据报道该聚合染料用于光致抗蚀剂体系和彩色校样(colorproofing)。美国专利 5,367,039 公开一种通过使乙烯基单体与活性蒽醌染料进行乳液聚合, 制备适宜用于墨水、油漆、调色剂等有色乙烯基聚合物的方法, 所述活性蒽醌染料  
10 通过用甲基丙烯酰基基团使某些蒽醌染料官能化来制备。

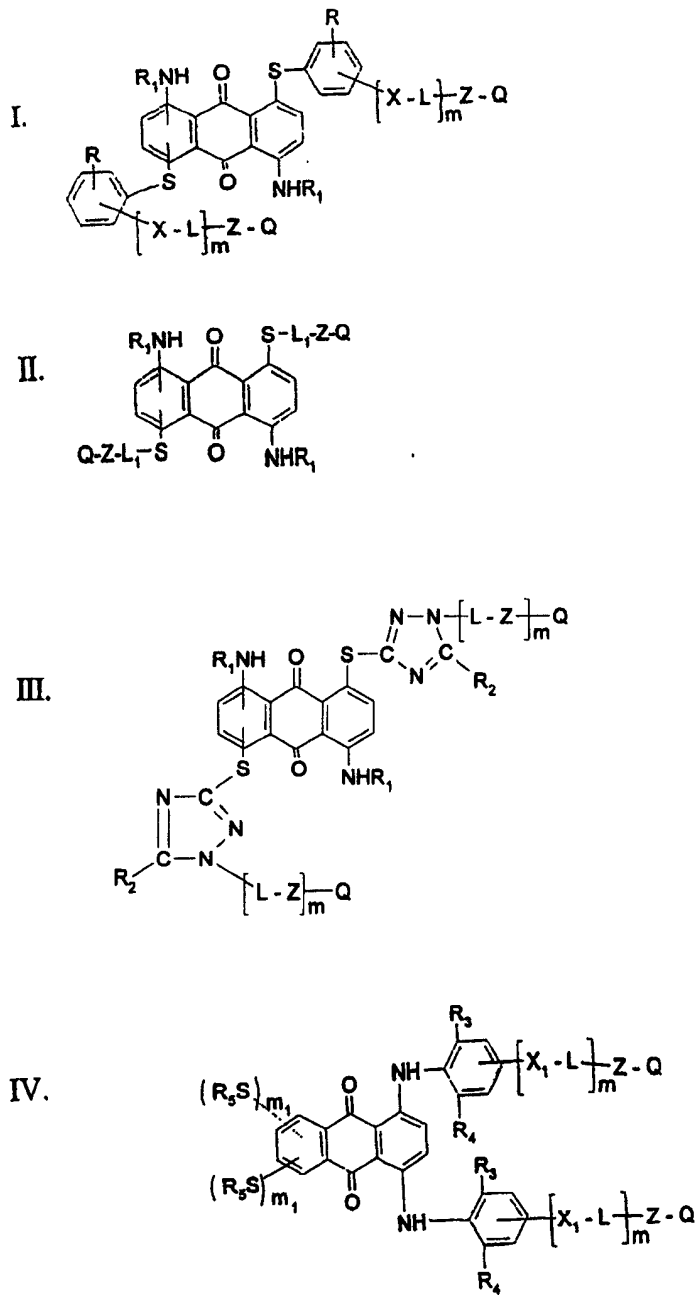
在美国专利 5,578,419 中描述了各种染料, 包括一些含有光聚合基团的蒽醌的制备, 以及它们对于彩色滤光片的用途, 所述滤光片适宜用于液晶电视机、彩色复印机、抗感光树脂组合物等。

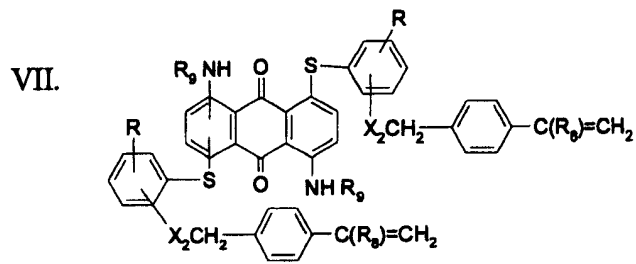
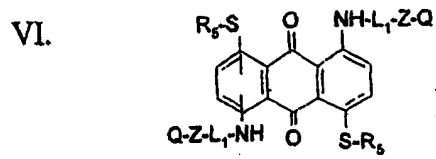
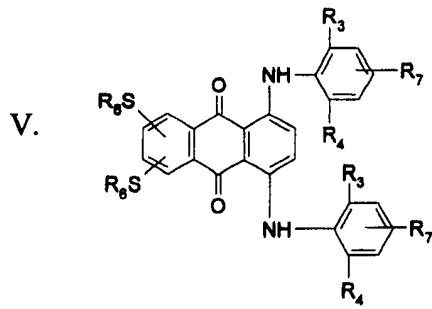
15

### 发明概述

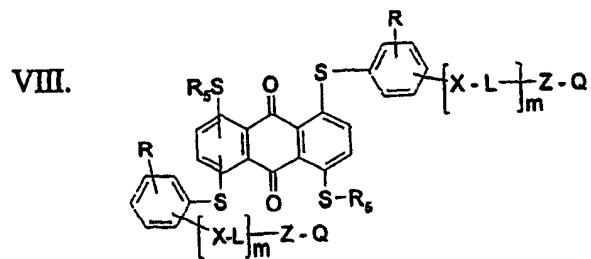
本发明的一个实施方案涉及以下阐明的通式 I-XXI 表示的蒽醌染料或着色剂化合物。具有式 I-VII 的染料为蓝色-蓝绿色的着色剂, 具有式 VIII-XVIII 的染料为红色-品红色的着色剂, 而具有式 XIX-XXI  
20 的染料为黄色的着色剂。

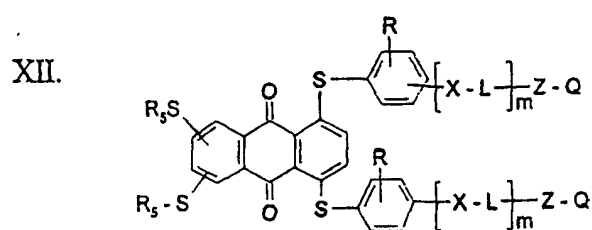
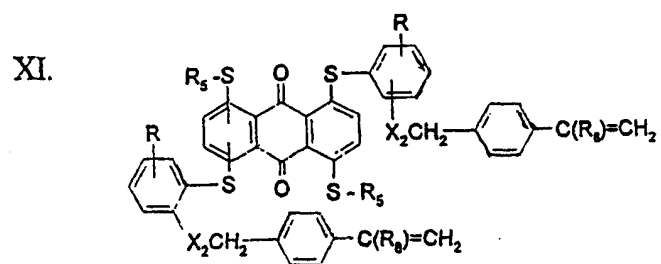
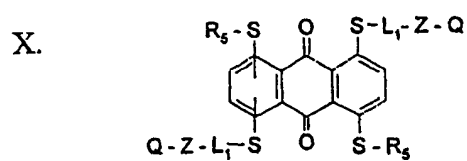
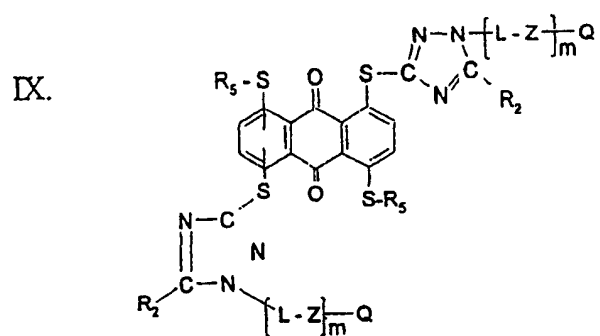
## 蓝色-蓝绿色染料



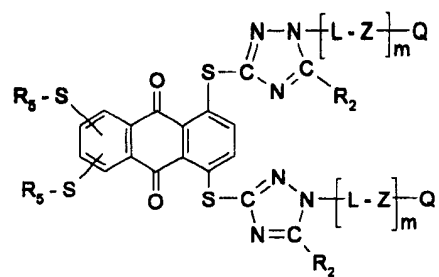


5 红色-品红色染料

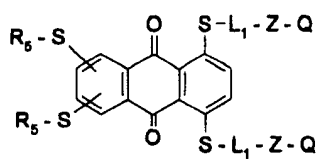




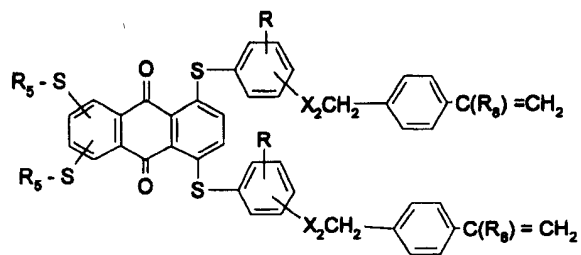
XIII.



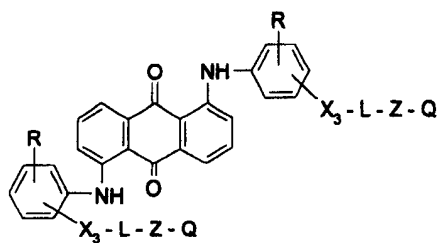
XIV.



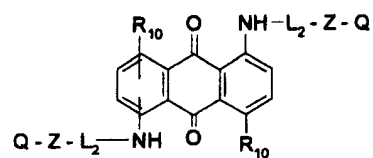
XV.

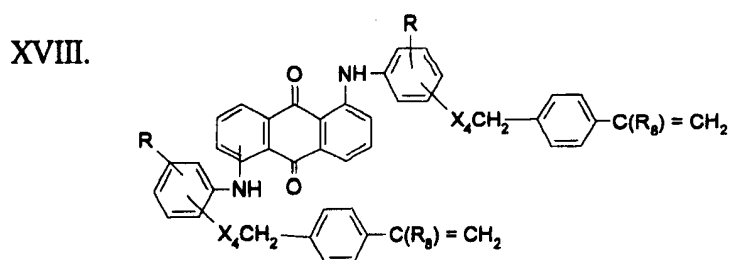


XVI.

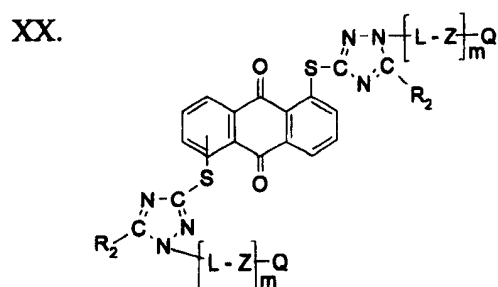
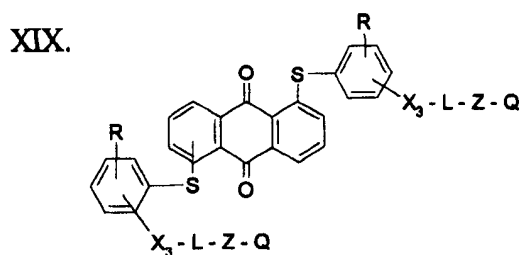


XVII.

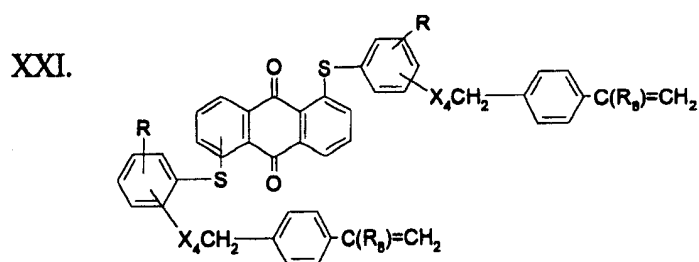




黄色染料



5



其中:

R 选自氢或为 1-3 个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基和卤素的基团;

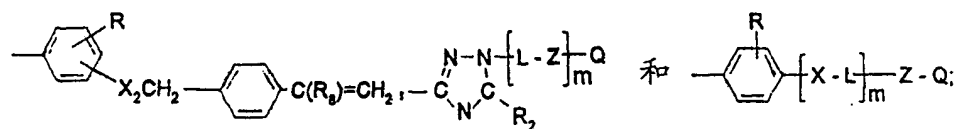
R<sub>1</sub> 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 链烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、芳基和 -L<sub>1</sub>-Z-Q; R<sub>2</sub> 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>

10

环烷基和芳基;

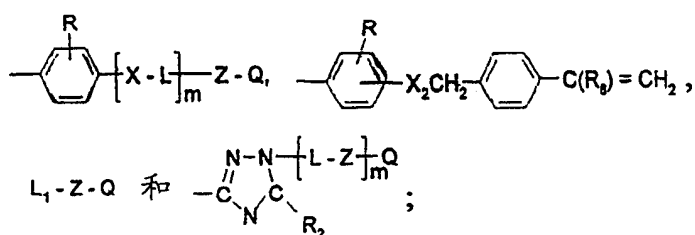
$R_3$  和  $R_4$  独立选自  $C_1$ - $C_6$  烷基和溴;

$R_5$  选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基、芳基、杂芳基、 $-L_1-Z-Q$ 、



5

$R_6$  选自



$R_7$  选自氢、取代的或未取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_1$ - $C_6$  烷氧基、卤素、羟基、取代的或未取代的  $C_1$ - $C_6$  烷硫基、氨磺酰基和取代的氨磺酰基;

10

$R_8$  选自氢和  $C_1$ - $C_6$  烷基;

$R_9$  选自  $R_1$  所代表的基团和  $-L-Z-Q$ ;

$R_{10}$  选自氢和卤素;

X 为一个共价键或一个二价的连接基团, 选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CON(Y)-$  和  $-SO_2N(Y)-$ , 其中 Y 选自氢、 $C_1$ - $C_6$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基、 $C_3$ - $C_8$  链烯基、芳基和  $-L-Z-Q$ ;

15

$X_1$  选自  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  和  $-SO_2N(Y)-$ ;

$X_2$  选自  $-CO_2-$  和  $-SO_2N(Y_1)-$ , 其中  $Y_1$  为一个选自以下的基团: 氢、 $C_1$ - $C_6$  烷基、取代的  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  链烯基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基、芳基杂芳基和  $-\text{CH}_2\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{R}_8)=\text{CH}_2$ ;

20

$X_3$  选自  $-CO_2-$ 、 $-SO_2N(Y)-$ ;

$X_4$  选自  $-CO_2-$ 、 $-O-$  和  $-SO_2N(Y_1)-$ ;

L 为一个二价的连接基团, 选自  $C_1$ - $C_8$  亚烷基、 $C_1$ - $C_6$  亚烷基、亚

芳基、亚芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-亚芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-Z<sub>1</sub>-亚芳基-Z<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-[-Z<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-]<sub>n</sub>，其中 Z<sub>1</sub> 选自-O-、-S-和-SO<sub>2</sub>-而 n 为 1-3；

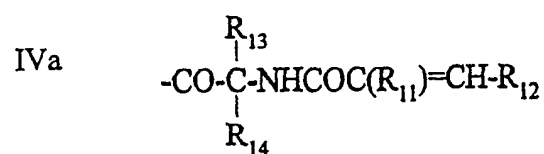
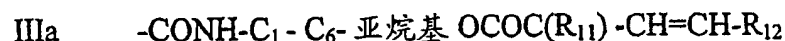
5 L<sub>1</sub> 为一个二价的连接基团，选自 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-亚芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-[-Z<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-]<sub>n</sub>；

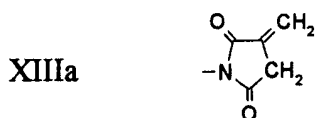
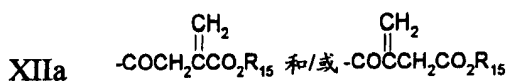
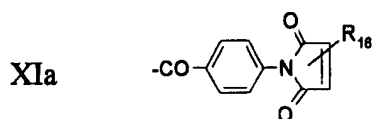
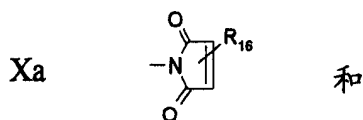
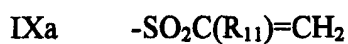
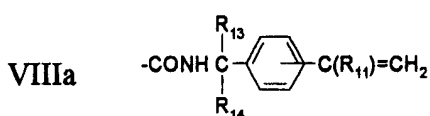
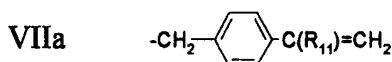
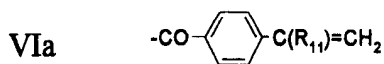
L<sub>2</sub> 选自 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-亚芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基和 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基；

10 Z 为一个二价基团，选自-O-、-S-、-NH-、-N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)-、-N(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>链烯基)-、-N(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环烷基)-、-N(芳基)-、-N(SO<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)和-N(SO<sub>2</sub>芳基)-，条件是当 Q 为一个光聚合的任选取代的顺丁烯二酰亚胺基时，Z 为一个共价键；Q 为一个烯键式不饱和的、光敏感的可聚合基团；而

15 m 和 m<sub>1</sub> 每个为 0 或 1。

由 Q 表示的烯键式不饱和的、光敏感的可聚合基团选自以下有机基团：





其中:

5  $\text{R}_{11}$  选自氢和  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

$\text{R}_{12}$  选自氢;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基; 苯基和用一个或多个选自以下的基团取代的苯基:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基、 $-\text{N}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_6\text{ 烷基})$ 、硝基、氰基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基羰基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  链烷酰氧基和卤素; 可以用  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$

烷氧基取代的 1-和 2-萘基；可以用 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或卤素取代的 2-和 3-噻吩基；可以用 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基取代的 2-或 3-咪喃基；

R<sub>13</sub> 和 R<sub>14</sub> 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、芳基或可以结合表示  $[-\text{CH}_2-]_{3-5}$ -基团；

5 R<sub>15</sub> 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 链烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基和芳基；

R<sub>16</sub> 选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基和芳基。

术语“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基”在此使用表示一个含有 1-6 个碳原子的直链或支链的、饱和的脂肪烃基团。术语“取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基”用于表示被一个或多个基团，优选 1-3 个基团取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基基团，所述取代基选自羟基、卤素、氰基、芳基、芳氧基、芳硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷硫基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰氧基和  $[-\text{O}-\text{R}_{17}-]\text{-R}_{18}$ ，其中 R<sub>17</sub> 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基-亚芳基、亚环己基、亚芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基-亚环己基和 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基-亚环己基-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基；

15 R<sub>18</sub> 选自以下基团：氢、羟基、羧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基羰基、芳基和 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基；而 p 为 1、2 或 3。

本发明的第二个实施方案属于涂料组合物，该涂料组合物包括(i)一种或多种可聚合乙烯基化合物、(ii)一种或多种以上描述的染料化合物和(iii)一种光敏引发剂。本发明的第三个实施方案属于一种聚合组合物，具体地说是一种涂料，该组合物包括一种或多种丙烯酸酯、一种或多种甲基丙烯酸酯的聚合物和/或其它的可聚合乙烯基化合物，在其中已经共聚了一个或多个以上描述的染料化合物。

### 详细描述

25 使用术语“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基”和“C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基”分别表示含有一个到六个和一个到八个碳原子的直链或支链的、二价脂肪烃基团，并且这些基团由一个到三个选自以下的基团取代：C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰氧基、羟基、芳基和卤素。类似地，使用术语

“C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基”表示一个直链或支链的、二价烃基，如在本段中对 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基和 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基基团的描述，所述烃基可以被取代或未取代。

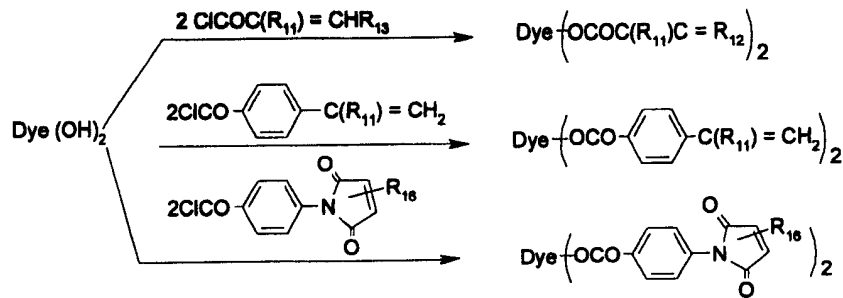
使用术语“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基”、“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基羰基”、“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰氧基”和“C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰基氨基”分别表示对应于以下结构的基团：  
5 -OR<sub>19</sub>、-CO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>、-OCOR<sub>19</sub>和 NHCOR<sub>19</sub>，其中 R<sub>19</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基。使用术语“C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 链烯基”表示含有至少一个双键的脂肪烃基团。使用术语“C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基”表示一个含有三个到八个碳原子的饱和碳环烃基，该基团可以未取代或由一到三个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基基团取  
10 代。使用术语“C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 亚环烷基”表示一个含有三到八个碳原子，优选五或六个碳原子的碳环二价烃基。

当在此使用时术语“芳基”表示苯基和由一到三个选自以下的取代基取代的苯基：C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、卤素、羧基、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基磺酰基、  
15 三氟甲基、羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰基氨基和 -O-R<sub>20</sub>、-S-R<sub>20</sub>、-SO<sub>2</sub>-R<sub>20</sub>、-NHSO<sub>2</sub>R<sub>20</sub> 和 -NHCO<sub>2</sub>R<sub>20</sub>，其中 R<sub>20</sub> 为苯基或由一到三个选自以下的基团所取代的苯基：C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基和卤素。当在此使用时术语“亚芳基”表示包括 1,2-、1,3-和 1,4-亚苯基并且此类二价基团由一到三个选自以下的基团所取代：C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷  
20 氧基和卤素。当在此使用时术语“杂芳基”表示一个含有一到三个选自氧、硫和氮的杂原子的 5-或 6-元芳香环。此类杂芳基基团的实例为噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、异噻唑基、噁唑基、异噁唑基、三唑基、噻二唑基、噁二唑基、四唑基、吡啶基、嘧啶基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吲哚基等。所述杂  
25 芳基基团可以由一到三个选自以下的基团取代：C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷硫基、芳基、芳硫基、芳氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基羰基和 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷酰基氨基。

术语“卤素”用于包括氟、氯、溴和碘。术语“氨基磺酰基和取代

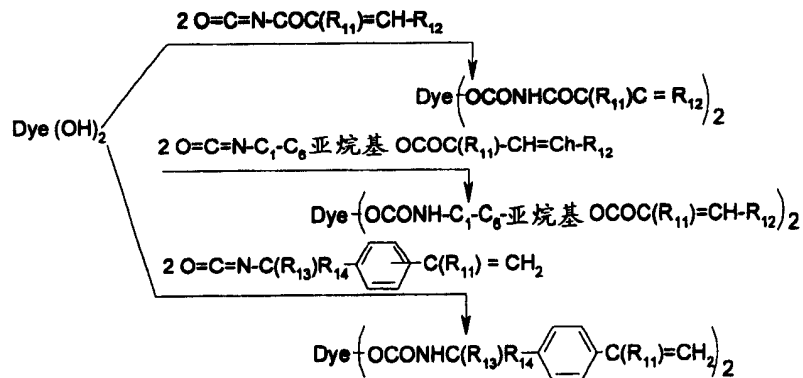
的氨磺酰基”表示具有结构-SO<sub>2</sub>N(R<sub>21</sub>)R<sub>22</sub>的基团，其中 R<sub>21</sub> 和 R<sub>22</sub> 独立选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>链烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环烷基、芳基和杂芳基。

式 I、II、III、IV、V、VI、VIII、IX、X、XII、XIII、XIV、XVI、XVII、XIX 和 XX 的优选染料化合物是那些其中 Z 为-O-的化合物。通过使对应的二羟基染料[Dye(OH)<sub>2</sub>]与一种引入活性乙烯基官能度的试剂反应制备这些染料。例如，如下所示，通过使二羟基染料与对应的酰氯和/或酸酐反应制备其中 Q 分别对应于结构 Ia、VIa、XIa 的染料：



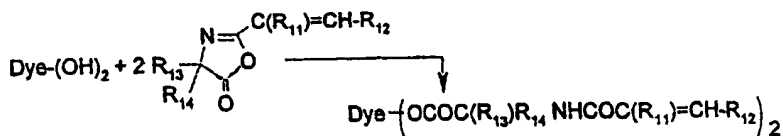
10

通过使所述二羟基染料与对应的异氰酸酯反应制备其中 Z 为-O-而 Q 对应于结构 IIa、IIIa 和 VIIIa 的染料：

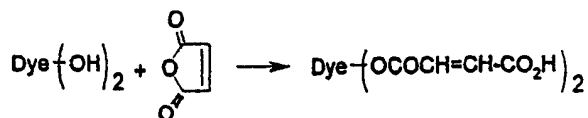


如在 Encyclopedia of Polymer Science and Eng., Second Ed., Vol.11, John Wiley & Sons, 558-571 页中所概述的，通过使所述二羟基染料与 2-链烯基二氢唑酮反应，制备其中 Z 为-O-而 Q 对应于结构 IVa 的染料：

15



通过使所述二羟基染料与顺丁烯二酸酐反应得到单顺丁烯二酸酯制备其中 Z 为 -O- 而 Q 对应于结构 Va 的染料:



- 5 剩余的酸基团可以通过通常的典型酯化反应酯化, 如在酸催化剂的存在下在醇中加热并使该酸的碱金属盐与如烷基卤化物、硫酸烷基酯和磺酸烷基酯(如 4-甲苯磺酸甲酯)的烷基化试剂反应, 以制备甲酯。反丁烯二酸和其衍生物也可以用于制备其中 Q 为基团 Va 的所述染料。衣康酸酐(亚甲基丁二酸酐)可以用于与二羟基染料反应, 以制备其中 Z 为 -O- 而 Q 对应于结构 XIIa(R<sub>15</sub>=H) 的官能化染料。这些酸性化合物可以按照以上制备其中 Q 对应于结构 Va 的染料中所述进行酯化。
- 10

用于如上所述的反应以制备含有活性 Q 基团的染料的含有脂族羟基基团的蒽醌染料公开于美国专利 4,267,306, 4,359,570, 4,403,092, 4,804,719, 4,999,418, 5,032,670, 5,194,463, 5,372,864, 5,955,564 和 5,962,557 中。用于制备式 III、IX、XIII 和 XX 染料的含有 1(H)-1,2,4-三唑-3-基硫代基的蒽醌染料公开于美国专利 3,689,501, 4,267,306, 5,962,557 和美国专利 6,197,223 中。含有羧基基团并用于本发明实践的蒽醌染料公开于美国专利 4,359,570, 4,403,092, 4,999,418, 5,372,864, 5,955,564, 5,962,557 和美国专利 6,197,223。通过用羟基烷基卤化物或亚烷基碳酸酯使所述酸烷基化可以将羟基烷基基团引入这些化合物, 得到羟基烷基衍生物, 如本文所示, 将其用于进一步反应以引入活性 Q 基团。

15

20

为制备其中 Z 为 -S-、-NH-、-N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)-、-N(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 链烯基)-、-N(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基)-、-N(芳基)-、-N(SO<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基)-和 -N(SO<sub>2</sub> 芳基)- 的染

料,使含有两个下列亲核 ZH 基团的对应的蒽醌染料分别与上面制备染料(其中 Z=-O-、-SH-、-NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)、-NH(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>链烯基)、-NH(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环烷基)、-NH(芳基)、-NH(SO<sub>2</sub>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)和-NH(SO<sub>2</sub>芳基))所提到的试剂反应。上述含有两个 ZH 基团的所有染料可以与乙烯基磺酰基卤化物反应,以制备其中 Q=-SO<sub>2</sub>C(R<sub>11</sub>)=CH<sub>2</sub> (结构 IXa)的染料。当 Q 对应于结构 IXa 时, Z 基团优选为-NH-。通过使含有两个伯胺基团的染料分别与如顺丁烯二酸酐和衣康酸酐反应制备其中 Q 对应于结构 Xa 和 XIIIa 而 Z 为一个共价键的染料。

通过用一种具有 ClCH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(R<sub>8</sub>)=CH<sub>2</sub> 结构,特别优选具有 4-乙烯基苄基氯(R<sub>8</sub>=H)结构的烷基化试剂使含有两个羧基基团的中间体染料烷基化制备其中 X<sub>2</sub> 和 X<sub>4</sub> 为-CO<sub>2</sub>-的式 VII、XI、XV、XVIII 和 XXI 的官能化染料。在作为碱的碱金属碳酸盐和三烷基胺存在下很容易完成该反应。在碱如碱金属碳酸盐或三烷基胺的存在下,通过使含有两个 1(H)-1,2,4-三唑-3-基硫代基的中间体染料与具有 ClCH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(R<sub>8</sub>)=CH<sub>2</sub> 结构,优选具有 4-乙烯基苄基氯(R<sub>8</sub>=H)结构的烷基化试剂反应制备其中 m 为 0 的对应于式 III、IX、XIII 和 XX 的官能化染料。

一组优选的蒽醌化合物包括具有结构 XVI 和 XIX 的化合物,其中 X<sub>3</sub> 为-CO<sub>2</sub>-, L 为亚丙基、1,4-亚环己基二亚甲基或 2,2-二甲基三亚甲基, R 为氢, Z 为-O-而 Q 为具有结构-COC(R<sub>11</sub>)=CH<sub>2</sub> 的有机基团,其中 R<sub>11</sub> 为氢、甲基或乙基,或 Q 为具有结构 VIIIa 的有机基团,其中 R<sub>11</sub>、R<sub>13</sub> 和 R<sub>14</sub> 每个为甲基。

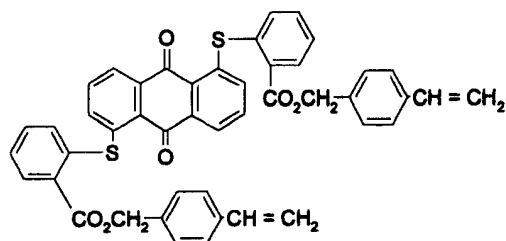
本发明的黄色、红色-品红色、蓝色-蓝绿色染料特别用于调制作成减色的合成色调(combination shades)。因为它们对于通过游离基团聚合共聚成为丙烯酸聚合物材料有特殊价值,比先有技术的染料具有一个或多个优点如热稳定性、在所使用的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚用单体中的溶解性、对 UV 光的不褪色性、颜色强度、制备的容易程度等。本发明的染料特别用于提供玻璃光纤的丙烯酸聚合物彩色涂层,所述玻璃光纤需要具有好的热稳定性的染料。

### 着色剂实施例

通过下列实施例进一步阐明本发明提供的可共聚染料化合物及其制备方法。

#### 5 实施例 1

搅拌 1,5-双-(2-羧基苯硫基)蒽醌(美国专利 4,359,570, 实施例 1) (5.13 g, 0.01 mol)、碳酸钾(2.84 g, 0.02 mol)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 100ml)的混合物并加热到约 100℃。向该搅拌的混合物中加入 4-乙烯基苄基氯(Aldrich, 3.76 g, 0.022m)。在约 105℃加热该反应混合物 30 分钟  
10 后, 用 50/50 的四氢呋喃(THF)/环己烷混合物进行薄层色谱(TCL), 显示只有一个没有原料的斑点或观察到单-反应产物(mono-reaction product)。加热该反应混合物另外 20 分钟并且通过加入甲醇和水的混合物使黄色染料沉淀。通过过滤收集该固体染料, 用水然后用少量的甲醇洗涤。风干产物的产量为 6.85 g(理论产量的 92%)。场解吸质谱  
15 (FDMS)支持下面的结构:



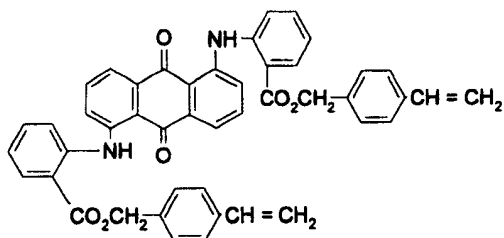
在 DMF 中的紫外(UV)-可见吸收光谱在 447nm 处观察到最大吸收。

20

#### 实施例 2

搅拌 1,5-双-(2-羧基苯胺基)蒽醌(美国专利 4,359,570, 实施例 2) (4.78 g, 0.01 mol)、碳酸钾(2.76 g, 0.02 mol)和 DMF(100ml)的混合物并加热到约 90℃, 加入 4-乙烯基苄基氯(Aldrich, 3.76 g, 0.022mol)并加热  
25 热, 在约 100℃继续搅拌 60 分钟。TCL (50/50 THF/环己烷)显示反应

完成。搅拌下逐渐地加入甲醇(120 ml)以便沉淀红色产物,通过过滤收集该产物,用水洗涤,然后在空气中干燥(产量- 6.18 g, 理论产量的87%)。FDMS 支持下面的结构:

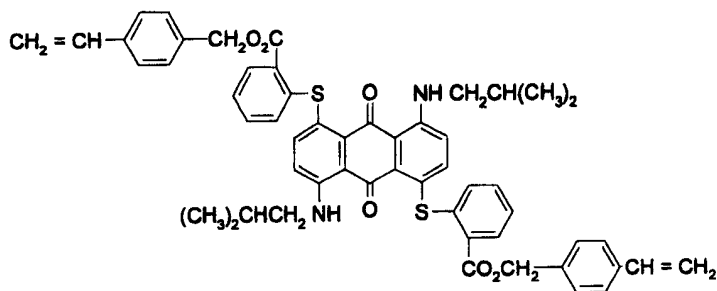


5

### 实施例 3

搅拌 1,5-双-(异丁基氨基)-4,8-双-(2-羧基苯硫基)蒽醌(美国专利 6,197,223, 实施例 2) (6.54 g, 0.01 mol)、碳酸钾(2.76 g, 0.02 mol)和 DMF(150ml)的混合物并加热到约 100℃。向该搅拌的反应混合物中加入 4-乙烯基苄基氯(3.76 g, 0.022mol)。在 95-100℃加热该反应混合物约 60 分钟。冷却该反应混合物并加入甲醇/水淹没胶状产物。倾出所述液体并用甲醇研磨该产物。通过过滤收集所产生的深蓝色固体,用甲醇洗涤并在空气中干燥(产量- 6.95 g, 理论产量的 78%)。FDMS 支持下面的结构:

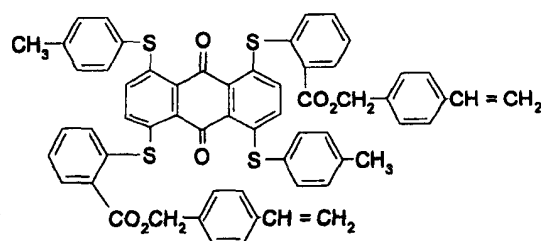
15



在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱中在 600nm 和 645nm 处观察到最大吸收。

#### 实施例 4

5 搅拌 1,5-双-(2-羧基苯硫基)-4,8-双-(4-甲苯硫基)-蒽醌(美国专利 6,197,223) (7.56 g, 0.01 mol)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)和 DMF(300ml)的混合物并加热到约 100℃, 然后加入 4-乙烯基苄基氯(3.84 g, 0.025mol)。加热该反应混合物并在约 100℃搅拌 60 分钟。TLC (50/50 THF/环己醇)显示反应完成。冷却后, 通过用甲醇/水淹没该反应混合物获得粘性产物。红色产物与甲醇接触后静置固化并通过过滤收集, 在空气中干燥(产量-7.67 g, 理论产量的 78%)。FDMS 支持下面的结构:



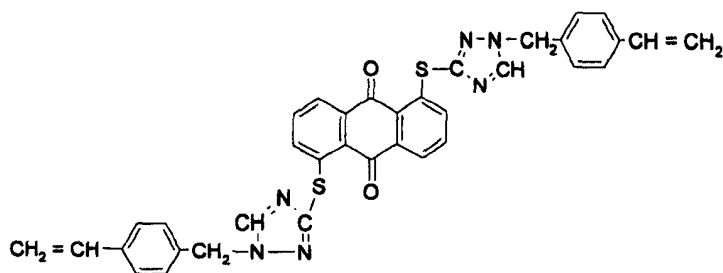
10

在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱中在 520nm 处观察到最大吸收。

#### 实施例 5

15 搅拌 1,5-双-[(1H)-1,2,4-三唑-3-基硫代基]蒽醌(美国专利 3,689,501) (4.06 g, 0.01 mol)、碳酸钾(2.76 g, 0.02 mol)和 DMF(100ml)的混合物并加热到约 100℃, 加入 4-乙烯基苄基氯(3.76 g, 0.022mol)。在加热该反应混合物 2 小时后 TCL (50/50 THF/环己烷)仍显示一些单-取代产物。加入另外量的 4-乙烯基苄基氯(4.14 g)和氯化钾(1.38 g)并继续加热另外一小时以便完成反应。通过用水淹没冷却的反应混合物产生一种粘性的黄色固体。用水顷析洗涤该产物, 然后将其溶解于 DMF 中。在充分搅拌下, 将该 DMF 溶液逐渐地倾入冷水中并通过过滤收集黄色固体, 在空气中干燥(3.46 g, 理论产量的 54%)。FDMS 支持下面的结构:

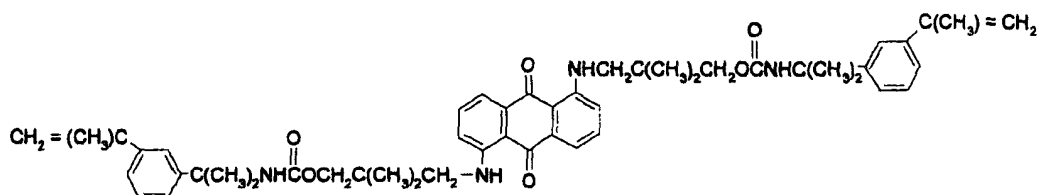
20



在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱中在 420nm 处观察到最大吸收。

### 实施例 6

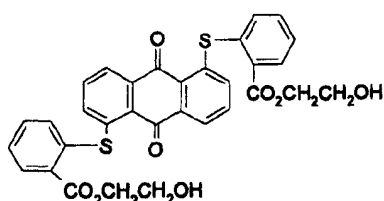
- 5 加热 1,5-双-(2,2-二甲基-3-羟基丙基氨基)蒽醌(美国专利 4,999,418, 实施例 1) (4.10 g, 0.01 mol)、DMF(25ml)和 3-异丙烯基- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯(Aldrich, 5 ml, 0.025mol)的混合物并在约 75°C 搅拌 48 小时。TCL (50/50-THF/环己烷)显示待反应的所有原料以及所需产物加上单-反应产物的混合物。在加入另外量(1ml)的 3-异丙烯基-
- 10  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯后, 加热该反应混合物并在约 90°C 搅拌 12 小时。加入三乙胺(0.5ml)并在约 100°C 搅拌该反应混合物另外 24 小时。将冷却的反应混合物淹没在水(200ml)中以便产生一种放置下变硬的粘性固体。倾去水并通过在蒸气浴上加热将该固体重新溶解在 DMF(200ml)中。逐渐地将水(50ml)加入到搅拌的热 DMF 中。在放置过
- 15 夜后形成一种红色的固体。加入额外的水(150ml), 通过过滤收集该产物, 用水洗涤并在空气中干燥。基本获得定量产量的下面的产物:



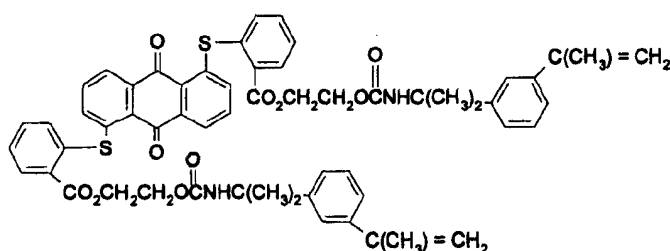
该产物可溶于甲醇、二氯甲烷和微溶于己烷中。

实施例 7a

5 加热 1,5-双-(2-羧基苯硫基)蒽醌(美国专利 4,359,570, 实施例 1) (30.6 g, 0.06 mol)、碳酸亚乙酯(88.0 g, 1.0 mol)、乙二醇(50ml)、粉状碘化钾(5.2 g)的混合物并在约 125℃ 搅拌约 2 小时, 然后让其冷却。将该反应混合物浸没在搅拌的冷水(150ml)中。通过过滤收集黄色固体, 用温水洗涤并在空气中干燥(产量- 35.2 g, 理论产量的 97.8%)。FDMS 支持下面的结构:

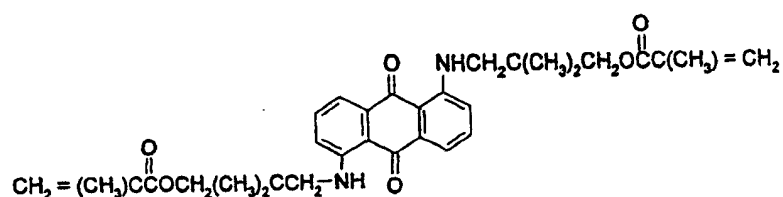
10 实施例 7b

在 95-100℃、氮气下, 加热并搅拌实施例 7a 产物(6.0 g, 0.01 mol)、DMF(25ml)和 3-异丙烯基- $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯(6 ml, 0.03mol)的混合物约 48 小时。加入三乙胺(0.5ml)并继续加热另外 48 小时。搅拌下将水(60ml)滴加到热的反应混合物中。在让其冷却到室温后, 通过  
15 过滤收集该黄色产物, 用水洗涤并在空气中干燥。基本获得定量产量的下面的产物:

实施例 8

20 制备 1,5-双-(2,2-二甲基-3-羟基丙基氨基)蒽醌(美国专利

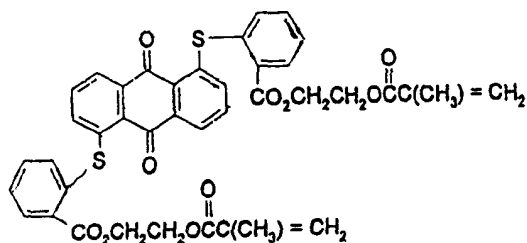
4,999,418, 实施例 1) (1.0 g, 2.44 mmol)和甲苯(50ml)的混合物, 然后在减压下蒸发大部分甲苯以便移去任何存在的水分。加入 DMF(50ml)、对苯二酚(50 mg)、4-(二甲基氨基)吡啶(DMAP; 59.6 mg)、三乙胺(1.0ml)和甲基丙烯酸酐(1.33 g, 7.32 mmol)并在室温下搅拌该反应混合物约 20 小时。TCL (50/50 己烷/乙酸乙酯)指示反应完成。将该反应混合物倾入水(300ml)中并通过过滤收集该红色的产物, 用水洗涤并在真空下干燥(产量- 1.30 g, 理论产量的 98%)。FDMS 支持下面的结构:



该官能化的红色染料在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱在 526nm 处有最大吸收。

### 实施例 9

将以上实施例 7a 的染料(2.0 g, 3.33 mmol)与甲苯(20ml)混合, 搅拌下减压除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(82 mg)、三乙胺(1.4ml)、对苯二酚(50 mg)和甲基丙烯酸酐(1.53 g, 9.99 mmol)并在室温下搅拌该反应混合物 15 小时。通过浸入水(200ml)中并放置几天使该黄色的官能化染料沉淀, 通过过滤收集该染料, 用水和 1:1 甲醇: 水洗涤并在真空下干燥。产量为 2.23 g(理论产量的 91%)。FDMS 支持下面的结构:

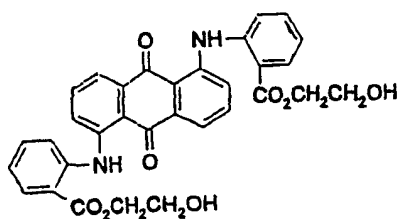


20

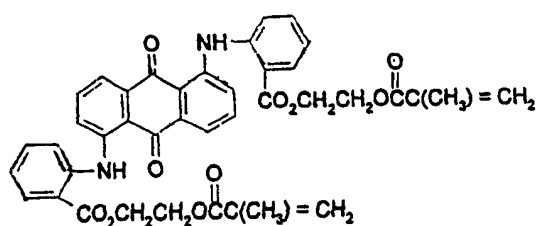
在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱中, 在 444nm 处观察到最大吸收。

实施例 10a

在 120-125°C 加热 1,5-双-(羧基苯胺基)蒽醌(美国专利 4,359,570, 实施例 2) (59.75 g, 0.125 mol)、碳酸亚乙酯(165 g, 1.875 mol)、乙二醇 (550ml) 和粉状碘化钾(11.3 g) 的混合物 6.5 小时并让该混合物冷却。将 5 甲醇(400ml) 加入到该搅拌的反应混合物中。通过过滤收集该红色固体, 用水洗涤并在空气中干燥(产量- 69.5 g, 理论产量的 98.2%)。FDMS 支持下面的结构:

实施例 10b

10 将以上实施例 10a 的部分染料(2.0 g, 3.53 mmol)与甲苯(10ml)混合并在真空下移去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(86 mg)、三乙胺(1.5ml)、对苯二酚(20 mg)和甲基丙烯酸酐(1.63 g, 10.6 mmol)并在室温下搅拌产生的溶液 15 小时。将该反应混合物浸入水(200ml)中并让其在室温放置几天。通过过滤收集该官能化红色染料, 用水洗涤并在真 15 空下干燥(产量- 2.10 g, 理论产量的 85%)。FDMS 支持下面的结构:

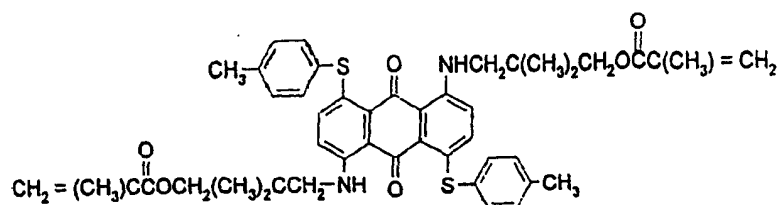


在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱在 525nm 处观察到最大吸收。

实施例 11

20 搅拌 1,5-双-(2,2-二甲基-3-羟基丙基氨基)-4,8-双-(甲苯磺基)蒽醌(美国专利 5,955,564) (2.0 g, 3.06 mmol) 和甲苯(10ml) 的混合物并在真空

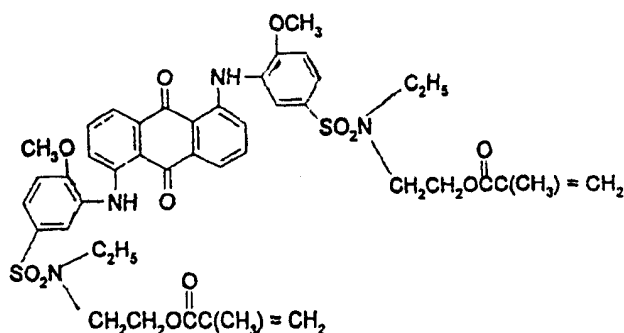
- 下移去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、三乙胺(1.3ml)、DMAP(75 mg)、对苯二酚(20 mg)和甲基丙烯酸酐(1.41 g, 9.18 mmol)并在室温下搅拌该反应混合物 15 小时。在浸入水(200ml)中并让所述混合物静置几天后, 通过过滤收集该官能化蓝色染料, 用水洗涤并在真空下干燥。基本获得定量产量的产物。FDMS 支持下面的结构:



在 DMF 溶液中的紫外-可见光吸收光谱在 650nm 处观察到最大吸收。

### 实施例 12

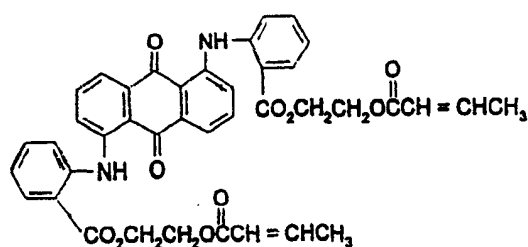
- 10 搅拌 1,5-双-[5-(N-乙基-N-(2-羟基乙基)氨基磺酰基)-2-甲氧基苯胺基] 蒽醌(美国专利 5,372,864, 实施例 21) (2.0 g, 2.66 mmol)和甲苯(10ml) 的混合物并在减压下除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(65 mg)、三乙胺(1.1ml)、对苯二酚(20 mg)和甲基丙烯酸酐(1.22 g, 7.98 mmol) 并在室温下搅拌该反应混合物过夜, 约 15 小时。通过浸入水(200ml) 中并让该混合物在室温下静置几天使该官能化染料沉淀, 通过过滤收 15 集, 用水洗涤并在真空下干燥。基本获得定量产量的产物。FDMS 支持下面的结构:



在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱在 527nm 处观察到最大吸收。

实施例 13

5 将一份以上实施例 10a 的染料(2.0 g, 3.53 mmol)与甲苯混合, 搅拌下减压除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(86 mg)、三乙胺(1.5ml)、对苯二酚(20 mg)和丁烯酸酐(1.63 g, 10.6 mmol)并搅拌该反应混合物 24 小时。通过浸入水(200ml)中分离该官能化红色染料, 让该混合物静置片刻, 然后通过过滤收集。用水洗涤后在真空下干燥该染料(产量- 2.11 g, 理论产量的 85%)。FDMS 支持下面的结构:

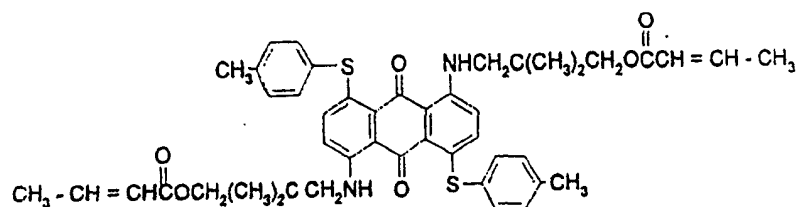


在 DMF 溶液中的紫外-可见光吸收光谱在 522nm 处观察到最大吸收。

10

实施例 14

15 搅拌 1,5-双-(2,2-二甲基-3-羟基丙基氨基)-4,8-双-(甲苯硫基)蒽醌(美国专利 5,955,564) (2.0 g, 3.06 mol)和甲苯(10ml)的混合物并在减压下除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(75 mg)、三乙胺(1.3ml)、对苯二酚(20 mg)和丁烯酸酐(1.41 g, 9.18 mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 24 小时, 然后浸入水(200ml)中。在让该混合物静置片刻后, 通过过滤收集该官能化蓝色染料, 用水洗涤并在真空下干燥。产量基本为定量的。FDMS 支持下面的结构:

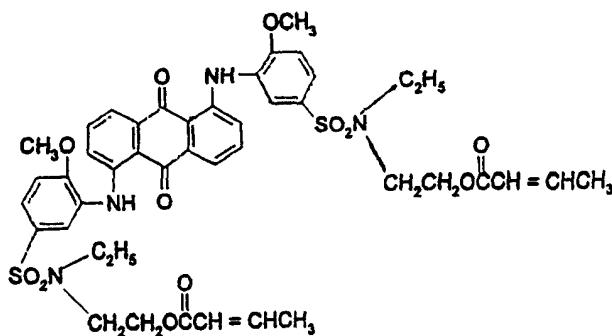


20

在 DMF 中的紫外-可见光吸收光谱在 650nm 处观察到最大吸收。

### 实施例 15

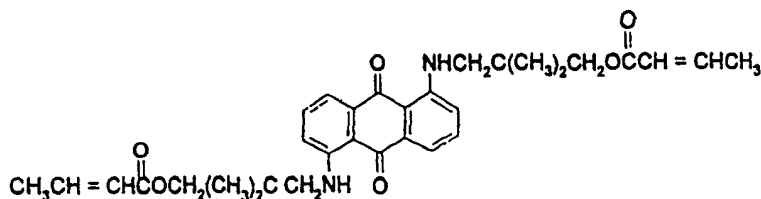
5 搅拌 1,5-双-[5-(N-乙基-N-(2-羟基乙基)氨磺酰基-2-甲氧基苯胺基)]  
 蒽醌(美国专利 5,372,864, 实施例 21) (2.0 g, 2.66 mmol)和甲苯(10ml)  
 的混合物并在减压下除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(65  
 mg)、三乙胺(1.1ml)、对苯二酚(20 mg)和丁烯酸酐(1.23 g, 7.98 mmol)。  
 在室温下搅拌 24 小时后,将该反应混合物浸入水(200ml)中并让该混合  
 物静置片刻。通过过滤收集该官能化红色染料,用水洗涤并在真空下  
 干燥。获得 1.96 g 产物(理论产量的 83%)。FDMS 支持下面的结构:



10 紫外-可见光吸收光谱在 529nm 处观察到最大吸收。

### 实施例 16

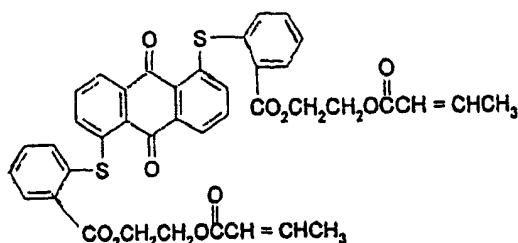
15 搅拌 1,5-双-(2,2-二甲基-3-羟基丙基氨基)蒽醌(美国专利  
 4,999,418, 实施例 1) (2.0 g, 4.88 mmol)和甲苯(10ml)的混合物并在减压  
 下除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(120 mg)、三乙胺(2.0ml)  
 和丁烯酸酐(2.25 g, 14.6 mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 24 小时,  
 然后浸入水(200ml)中并让该混合物静置片刻。通过过滤收集该官能化  
 红色染料,用水洗涤并在真空下干燥。产量为 2.24 g (理论产量的  
 98%)。FDMS 支持下面的结构:



在 DMF 中的紫外-可见光吸收光谱在 527nm 处观察到最大吸收。

### 实施例 17

5 搅拌以上实施例 7a 的部分染料(2.0 g, 3.33 mmol)和甲苯(10ml)的混合物并在真空下除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(86 mg)、三乙胺(1.4ml)、对苯二酚(20 mg)和丁烯酸酐(7.54 g, 9.99 mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 24 小时并浸入搅拌的水(200ml)中。让该混合物静置片刻并通过过滤收集该官能化的黄色染料, 用水洗涤并在真空下干燥(产量 2.01 g, 理论产量的 82%)。FDMS 支持下面的结构:



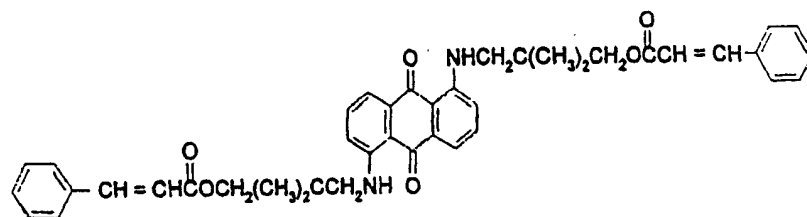
10

在 DMF 中的紫外-可见光吸收光谱在 446nm 处观察到最大吸收。

### 实施例 18

15 搅拌 1,5-双-(2,2-二甲基-3-羟基丙基氨基)蒽醌(美国专利 4,999,418, 实施例 1) (1.0 g, 2.44 mmol)和甲苯(50ml)的混合物并在减压下除去大部分甲苯。加入 DMF(50ml)、DMAP(60 mg)、三乙胺(1.0ml)、对苯二酚(50 mg)和肉桂酰氯(Aldrich, 1.22 g, 7.35 mmol)。在约 50°C 温度搅拌该反应混合物 12 小时, 然后浸入水(100ml)中。通过过滤收集该官能化红色染料, 用水洗涤并在真空下干燥(产量 1.61 g, 理论产量的 99%)。FDMS 支持下面的结构:

20



在 DMF 中的紫外-可见吸收光谱在 527nm 处观察到最大吸收。

5 通过制备紫外-凝固树脂领域所熟知的方法, 该含有乙烯基或取代的乙烯基基团的官能化染料或着色剂可以优选通过游离基机理聚合或共聚, 所述游离基通过暴露于紫外光而产生。可通过加入光敏引发剂促进聚合。通常通过将含有可共聚基团的官能化着色剂溶解在含有或不含有另一种溶剂的可聚合乙烯基单体中, 然后与含有一个或多个取代的乙烯基基团的低聚物或聚合物材料结合制备所述有色聚合物材料。

10 本发明的第二个实施方案为一种含有以下组分的涂料组合物; (i) 一种或多种可聚合的乙烯基化合物, 即可以与此中描述的染料化合物共聚的乙烯基化合物, (ii) 一种或多种以上描述的染料化合物, 和(iii) 至少一种光敏引发剂。用于本发明的可聚合乙烯基化合物含有至少一个不饱和基团, 该基团能够在光敏引发剂的存在下、在暴露于紫外光射线时发生聚合, 即所述涂料组合物为可辐射固化的组合物。此类可  
15 聚合乙烯基化合物的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的酐; 丁烯酸; 衣康酸及其酐; 氰基丙烯酸及其酯; 丙烯酸和甲基丙烯酸的酯如烯丙基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、四氢化糠基、环己基、异冰片基、正己基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基和苄基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯; 乙二醇和丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-  
20 丁二醇、二甘醇和一缩二丙二醇、三甘醇和三丙二醇 1,6-己二醇、新戊基二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧基化双酚 A, 乙氧基化和丙氧基化新戊基二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯; 三-(2-羟基乙基)异氰尿酸、三羟甲基丙烷、乙氧基化和丙氧基化三羟甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、乙氧基化和丙氧基化丙三醇的三丙烯酸酯和三甲基丙烯  
25 酸酯; 季戊四醇、乙氧基化和丙氧基化季戊四醇的四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯; 丙烯腈; 乙酸乙烯酯; 乙烯基甲苯; 苯乙烯; N-乙烯基吡咯烷酮;  $\alpha$ -甲基苯乙烯; 顺丁烯二酸酯/反丁烯二酸酯; 顺丁烯二酸/反丁烯二酸; 丁烯酸酯和丁烯酸。

用于本发明的可聚合乙烯基化合物包括含有不饱和基团的聚合物，所述不饱和基团在光敏引发剂的存在下暴露于紫外线时能够发生聚合。这些可聚合乙烯基化合物的制备和应用是本领域技术人员所熟知的，例如在 *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks, and Paints*, II 卷: Prepolymers and Reactive Diluents, G. Webster, 编辑, John Wiley and Sons, London, 1997 中所述。此类聚合的、可聚合的乙烯基化合物的实例包括丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的聚酯、丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的聚醚、丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的环氧聚合物、丙烯酸化的或甲基丙烯酸化的尿烷、丙烯酸化的或甲基丙烯酸化的聚丙烯酸酯(聚甲基丙烯酸酯)，和不饱和的聚酯。典型地，所述丙烯酸化的或甲基丙烯酸化的聚合物和低聚物与含有一个或多个丙烯酸或甲基丙烯酸基团的单体，如单体丙烯酸酯和单体甲基丙烯酸酯结合，并且所述单体作为反应稀释剂。通过本领域已知的标准缩聚反应技术制备的不饱和聚酯大多数往往与苯乙烯或其它的单体结合，所述单体含有一个或多个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团并作为反应稀释剂。本领域已知的不饱和聚酯的应用的第二个实施方案包括不饱和聚酯与含有两个或两个以上的乙烯基醚基或两个或两个以上的乙烯基酯基的单体结合(WO 96/01283, WO 97/48744, 和 EP 0 322 808)。

如果希望使其容易应用并将所述组合物涂在底材的表面，本发明的涂料组合物可以任选含有一种或多种其它的有机溶剂。适宜溶剂的典型实例包括但不限于酮、醇、酯、氯化烃、乙二醇醚、乙二醇酯及它们的混合物。具体的实例包括但不限于丙酮、2-丁酮、2-戊酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙二醇二乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一丙醚、乙二醇一丁基二醇、二甘醇一甲醚、二甘醇一乙醚、二甘醇一丁醚、丙二醇一甲醚、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇一乙醚乙酸酯、乙二醇一丁

醚乙酸酯、丙二醇一甲醚乙酸酯、二氯甲烷、氯仿及它们的混合物。基于所述涂料组合物的总重量计，另外的或外来的溶剂的量可以在1~70%重量范围内，更典型的是在1~25%重量范围内。

5 某些可聚合乙烯基单体可以既可作为反应物，又可作为溶剂。这些可聚合乙烯基单体含有至少一个不饱和基团，所述不饱和基团在光敏引发剂的存在下暴露于紫外光射线时能够发生聚合。具体实例包括但不限于：甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟基乙酯和甲基丙烯酸羟基乙酯、二甘醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲  
10 (基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯和新戊二醇甲基丙烯酸酯、乙烯醚、二乙烯基醚(divinyl ether)如二甘醇二乙烯基醚、1,6-己二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷二乙烯基醚和新戊二醇二乙烯基醚、乙烯基酯、二乙烯基酯如二乙烯基己二酸酯、二乙烯基琥珀酸酯、二乙烯基戊二  
15 酸酯、二乙烯基1,4-环己烷二羧酸酯、二乙烯基1,3-环己烷二羧酸酯、二乙烯基间苯二甲酸酯和二乙烯基对苯二甲酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮，及它们的混合物。

另外，为了便于应用和便于涂在底材的表面，本发明的组合物可以分散在水中而不是溶解在溶剂中。在本发明的水-分散的组合物中，  
20 任选使用共溶剂。适宜共溶剂的典型实例包括但不限于丙酮、2-丁酮、甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一丙醚，和乙二醇一丁醚、乙二醇和丙二醇。水溶性的烯键式不饱和溶剂的典型实例包括但不限于：甲基丙烯酸、丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸2-乙氧基乙酯和甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸  
25 酯、聚丙二醇的单丙烯酸酯和单甲基丙烯酸酯和它们的混合物。在本发明分散的涂料组合物中，适宜的含水有机溶剂的量(即有机溶剂和水的量)为总的涂料组合物的10-90%重量，优选75-90%重量。

本发明的涂料组合物含有一种或多种此中所述的活性乙烯基染

料化合物。基于在所述涂料组合物中存在的可聚合乙烯基化合物，即所述涂料组合物的组分(i)的重量计，一种或多种染料化合物的浓度可以为0.005-30.0%重量，优选从0.05-15.0%重量。本发明的涂料组合物通常含有一种光敏引发剂。基于在所述涂料组合物中存在的可聚合乙烯基化合物的重量计，光敏引发剂的量通常为1-15%重量，优选3-5%重量。典型的光敏引发剂包括苯偶姻和苯偶姻醚，如来自 Fratelli Lamberti 以商品名 ESACURE、BO、EB1、EB3 和 EB4 出售的那些；来自于 Stauffer 的 VICURE 10 和 30；来自 Giba Geigy 的苯偶酰缩酮如 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1 酮(IRGACURE 651)、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(IRGACURE 1173)、2-甲基-2-吗啉基-1-(对-甲硫基苯基)丙-1-酮(IRGACURE 907)、 $\alpha$ -羟基烷基苯酮类如(1-羟基环己基)(苯基)甲酮(IRGACURE 184)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮(IRGACURE 369)、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(IRGACURE 1173)、Upjohn 的 Uvatone 8302； $\alpha,\alpha$ -二烷氧基苯乙酮衍生物如来自 Upjohn 的 DEAP 和 UVATONE 8301；Merk 的 DAROCUR 116、1173 和 2959；和二苯酮与叔胺的混合物。在彩色涂料组合物中，通过加入各种氧化膦光敏引发剂改进固化的速率，所述光敏引发剂如氧化双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦(Irganox 819)、Irgacure 819、1700 和 1700 及氧化膦混合物如 50/50 重量比的 IRGACURE 1173 和来自 Giba 的氧化 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦(DAROCUR 4265)的混合物。关于此类光敏引发剂和固化方法的更详细的资料可以在出版的文献如通过引用结合到本文中的美国专利 5,109,097 中发现。对于固化通常需要取决于涂料(膜)的厚度，产品配方、光敏引发剂类型、射线的流量和幅射源、暴露于紫外射线的时间 0.5 秒到 30 分钟(50-5000 mJ/平方厘米)。在太阳射线即阳光下也可以发生固化。

本发明的涂料组合物可以含有一种或多种典型地存在于涂料组合物中的其它组分。此类其它的组分的实例包括流平剂、流变改进剂和流量控制剂如硅树脂、碳氟化合物或纤维素；消光剂、颜料湿润和

分散剂；表面活性剂；紫外线(UV)吸收剂；紫外线稳定剂；着色颜料；消泡剂和防沫剂；防沉降剂、防流挂剂和增稠剂；防结皮剂；防浮色剂和防发花剂；杀真菌剂和防霉剂；侵蚀抑制剂；增厚剂；和/或聚结添加剂。本发明的涂料组合物也可以含有非活性修饰的树脂。典型的非活性树脂包括丙烯酸和甲基丙烯酸的均聚物和共聚物；丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、四氢糠基、环己基、异冰片基、正己基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、月桂基、硬脂基和苜基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物；丙烯酸化的和甲基丙烯酸化的尿烷、环氧，及聚酯树脂，硅氧烷丙烯酸酯、纤维素酯如乙酸丁酸纤维素、乙酸纤维素、丙酸酯、硝基纤维素、纤维素醚如甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

典型的增塑剂包括邻苯二甲酸的烷基酯如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯；柠檬酸酯如柠檬酸三乙酯和柠檬酸三丁酯；甘油三乙酸酯和三亚酸甘油酯；和甘油单酯如来自 Eastman Chemical Company 的 Eastman 18-04、18-07、18-92 和 18-99。其它的添加剂的具体实例可以在由 the National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, N. W., Washington, D.C. 20005 出版的 *Raw Materials Index* 中找到。

本发明的第三个实施方案属于一种聚合组合物，通常为一种聚合物涂料，该组合物包含一种或多种丙烯酸酯、一种或多种甲基丙烯酸酯和/或其它可聚合乙烯基化合物的聚合物，在其中共聚了一个或多个上述的染料化合物。我们的发明所提供的有色聚合组合物可以由以上所述的涂料组合物制备并且以基于所述组合物或涂料的重量计，所述彩色聚合组合物典型地含有从 0.005 ~ 30.0%重量，优选 0.5 ~ 15.0%重量的在此所述的一个或多个乙烯基染料化合物的活性或聚合残基。该新聚合物涂料可以具有 2.5 到 150 微米，更典型地为 15 到 65 微米

的厚度。

采用 ASTM Procedure D-3732, 本发明的聚合涂料典型地含有至少 100 MEK 往返擦洗的耐溶剂性; 优选至少 200 往返擦洗的耐溶剂性。使用 ASTM Procedure D-3363, 此类涂料也通常具有大于或等于 F 的铅笔硬度; 优选大于或等于 H 的铅笔硬度。用常规的涂布设备可以将所述涂料组合物施用于底材。然后在空气或氮气中将所述涂布底材暴露于如紫外光的照射下, 完成固化。汞蒸气灯或氙灯可应用于该固化过程。本发明的涂料也可以用电子束固化。

本发明的照射可凝固涂料组合物适宜作为这样的底材如金属如铝和钢铁、塑料、玻璃、木头、纸和皮革的粘合剂和涂料。在木制底材上, 所述涂料组合物可以提供透明的颜色和纹理清晰度。因此可以达到各种审美学上有感染力的效果。由于减少木纹突起和更大的膜厚度, 当使用本发明的彩色涂料组合物而不是常规的着色剂时, 在对木制品涂末道漆中可以减少用砂纸打磨步骤的次数。在我们的发明范围内的涂料组合物可以应用于汽车的底漆, 在那里它们可以与所述底漆结合而提供各种审美学上有感染力的效果, 并且色差取决于观察的角度(较低的角度造成较长的路径长度并因此观察到较高的颜色强度)。这可以提供如目前在底漆中普遍使用金属薄片定位所获得的类似风格效果。

为了在制成品中获得某些理想的特征, 可以加入各种其它的颜料、增塑剂和稳定剂。这些皆包括在本发明的范围内。

#### 涂布、凝固和测试方法:

用一把刀片将配制的样品涂于玻璃盘上。该湿膜的厚度大约为 15 到 75 微米(0.6 到 3.0mils)。蒸发溶剂得到一种清晰的、有些粘的膜。在暴露于紫外射线前, 每张膜在有机溶剂中是很容易溶解的。

将在玻璃盘上的干燥膜暴露于紫外射线中, 所述紫外线来自于安装在一个 American Ultraviolet Company 仪器中采用每分钟 25 英尺带速

的每英寸 200 瓦的中压汞蒸气灯。在所述灯下通过一到五次产生一种具有最大硬度和最大的耐溶剂性的交联型涂层。

5 用 Konig 摆杆硬度计(Pendulum Hardness) (ASTM D4366 DIN 1522) 评估每次固化的涂层(膜), 用甲基乙基酮往返擦洗试验评估耐溶剂性, 以及在暴露于紫外线前后在丙酮中的溶解性。对于 Konig 摆杆硬度计在未涂布的玻璃上的阻尼时间为 250 秒; 具有硬度为约 100 秒的涂层一般认为是硬涂层。按照 ASTM Procedure D-3732, 通过用浸透甲基乙基酮的一片干酪包布(cheese cloth)并且用中等压力来回地摩擦该涂层, 进行甲基乙基酮(MEK)往返擦洗试验。计算往返擦洗的次数直到除去涂料。在 25°C, 通过将一个干燥的、预先称重的固化膜样品  
10 沉浸在丙酮中 48 小时进行丙酮溶解性试验。移去所述膜, 在一个迫风烘箱中于 60°C 干燥 16 小时, 并重新称重。根据数据计算残留的不溶解膜的重量百分比。

## 15 涂料实施例

本发明提供的涂料和涂料组合物及其制备通过以下实施例进一步阐明。

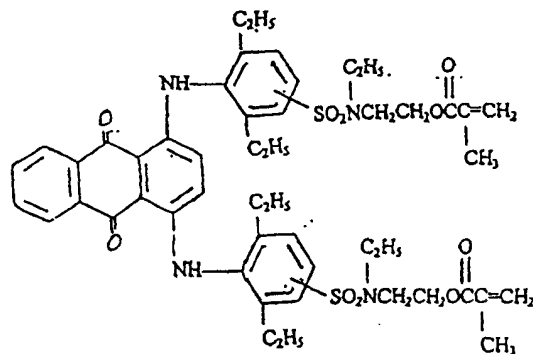
### 实施例 19

20 通过在一个小 Cowles 混合器中充分混合 22.9 g 二丙二醇二丙烯酸酯、69.1 g Jaegalux UV-1500 (丙烯酸酯聚酯低聚物)、实施例 8 的红色染料(一种 1.25%所述染料的一缩二丙二醇二丙烯酸酯溶液 4 g)和 4 g Darocure 1173 光敏引发剂直到所述组分完全分散来制备有色的光聚合组合物。用一个绕线棒控涂漆器涂布该涂料组合物以便在一块橡树木  
25 板上提供 25.4 微米(1 mil)厚的涂层。使该木板以每分钟 6.1 米(20 英尺/分钟)的速度通过一台紫外固化机, 该固化机采用每厘米(cm) 118.1 瓦(每英寸 300 瓦)强度的灯。将相同颜色的光聚合组合物应用于玻璃面板并在同样的暴露条件下固化。与不含可聚合染料的参比涂料的 82

Konig 秒硬度相比较,在玻璃面板上的固化涂料的硬度为 83 Konig 秒。按照 ASTM 方法 D 3359 (ISO 2409),用划格法附着力方法测量所述涂料对一块橡树木面的附着力。用直角方格模式(每个方向有 6 条线)划穿所述涂料,使穿透到底层,形成 25 个方格,该方格的每一边测量值为 1 mm。将一个 2.5 cm (1 英寸)宽的胶带应用于所述方格,然后将该胶带从所述底材上扯下来。如果边缘平滑而且没有分开方格,其附着力为 100%(ASTM 等级 5B)。在所述木板上参比涂料和含染料的涂料皆达到 5B 等级。在玻璃上两种涂料皆完全失败。在玻璃上用 MEK 往返擦洗测试化学耐受性。不含可聚合染料的参比涂料和含有可聚合染料的涂料皆经受住超过 300 MEK 的往返擦洗。在 MEK 摩擦试验的白色干酪包布上未观察到染料的颜色,这表明不能用溶剂将该染料从所述涂料中提取出来并提示该染料完全结合到所述固化膜的聚合物基质中。

### 实施例 20

通过在一个小 Cowles 混合器中充分混合 22.9 g 一缩二丙二醇二丙烯酸酯、69.1 g Jaegalux UV-1500 (丙烯酸化的聚酯低聚物)、具有以下结构的蓝色染料 (一种 1.25% 所述染料的一缩二丙二醇二丙烯酸酯溶液 4 g) 和 4 g Darocure 1173 光敏引发剂直到所述组分完全分散,制备一种有色的光聚合组合物。



20

用一个绕线棒控涂漆器涂布该涂料组合物,以便在一块橡树木板上提供 25.4 微米(1 mil)厚的涂层。使该面板以每分钟 6.1 米(20 英尺/分钟)的速度通过一台紫外固化机,该固化机采用每厘米 118.1 瓦(每英寸 300

瓦)强度的灯。硬度测量用一根 Konig 摆杆在玻璃上进行并且显示没有任何显著的因加入所述染料所致的硬度降低; 硬度为 83 Konig 秒。采用在实施例 19 中所述的划格法附着力方法测量所述涂料对橡树木板的附着力。在所述木板上参比涂料和含染料的涂料皆达到 5B 等级。所有的涂料皆经受住超过 300 MEK 的往返擦洗。加入所述染料未观察到显著的耐溶剂性的降低。

### 实施例 21

通过在一个小 Cowles 混合器中充分混和 22.9 g 一缩二丙二醇二丙烯酸酯、69.1 g Jaegalux UV-1500 (丙烯酸化的聚酯低聚物)、实施例 8 的红色染料(一种 1.25%所述染料的一缩二丙二醇二丙烯酸酯溶液 2 g)、在实施例 20 中所述的蓝色染料(一种 1.25%所述染料的一缩二丙二醇二丙烯酸酯溶液 2 g)和 4 g Darocure 1173 光敏引发剂直到所述组分完全分散, 制备一种有色的光聚合组合物。该涂料组合物由于混合了红色和蓝色染料而为紫色, 用一个绕线棒控涂漆器涂布该涂料组合物, 以便在一块橡树木板上提供 25.4 微米(1 mil)厚的涂层。使该面板以每分钟 6.1 米(20 英尺/分钟)的速度通过一台紫外固化机, 该固化机采用每厘米 118.1 瓦(每英寸 300 瓦)强度的灯。硬度测量用一根 Konig 摆杆在玻璃上进行并且显示没有任何显著的因加入所述染料所致的硬度降低; 硬度为 83 Konig 秒。采用在实施例 19 中所述的划格法附着力方法测量所述涂料对橡树木板的附着力。在所述木板上参比涂料和含染料的涂料皆达到 5B 等级。所有的涂料皆经受住超过 300 MEK 的往返擦洗。加入所述染料未观察到显著的耐溶剂性的降低。

### 实施例 22

通过在一个小 Cowles 混合器中充分混和 10.0 g 一缩二丙二醇二丙烯酸酯、10.0 g 三丙二醇三丙烯酸酯、20.0 g Jaegalux UV-1500 (丙烯酸化的聚酯低聚物)、15.0 g Jaegalux UV-3800 (丙烯酸化的环氧低聚

物)、在实施例 20 中提及的蓝色染料(5.5 g 的 1.25%所述染料的一缩二丙二醇二丙烯酸酯溶液)和 2.2g Irgacure 819 光敏引发剂直到所述组分完全分散(每分钟 12,000 转 20 分钟),制备一种有色的光聚合组合物。用一个绕线棒控涂漆器涂布该涂料组合物,以便在一个冷轧的钢板(磷酸铁预处理)上和聚对苯二甲酸乙二酯薄片上提供 38.1 微米(1.5 mil)厚的涂层。使该涂布的钢板和聚酯薄片以每分钟 6.1 米(20 英尺/分钟)的速度通过一台紫外固化机,该固化机采用每厘米 118.1 瓦(每英寸 300 瓦)强度的灯。在所述钢板上的涂料的 Konig 摆杆硬度为 126 Konig 秒。没有观察到因为加入所述染料引起的硬度的显著降低(相对于参比涂料)。所有的涂料皆经受住超过 500 MEK 的往返擦洗。加入所述染料未观察到显著的耐溶剂性的降低。采用在实施例 19 中所述的划格法附着力方法在聚对苯二甲酸乙二酯薄片上进行涂料的附着力试验,没有显示因为加入所述染料所致的附着力降低并且该涂料的附着力为 100%。

15

### 实施例 23

通过在一个小 Cowles 混合器中充分混和实施例 20 中提及的蓝色染料(10 g 的 2%所述染料的一缩二丙二醇二丙烯酸酯溶液)、20 g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、20 g 聚酯丙烯酸酯低聚物、15 g 双酚 A 环氧丙烯酸酯和 4 g PI 1173 光敏引发剂直到所述组分完全分散,制备一种有色的光聚合组合物。用一个绕线棒控涂漆器涂布该涂料组合物,以便在一个 20 标准(gauge)薄片(1.27mm-50mils 厚)的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)上提供 25.4 微米(1 mil)厚的涂层。使该涂布的薄片以每分钟 6.1 米(20 英尺/分钟)的速度通过一台紫外固化机,该固化机采用每厘米 118.1 瓦(每英寸 300 瓦)强度的灯。用 Konig 摆杆方法在玻璃上测量的硬度显示没有因加入所述染料而使硬度降低;硬度为 105 Konig 秒。根据实施例 19 中所述的划格法附着力在聚对苯二甲酸乙二酯薄片上进行涂料附着力试验,未显示因加入所述染料所致的附着力降低,并

25

且该涂料的附着力为 100%。所有的涂料皆经受住超过 300 MEK 的往返擦洗。加入所述染料未观察到耐溶剂性的显著降低。该涂料在整个涂布的薄片上提供一种吸引人的均匀颜色。

#### 5 实施例 24

通过用一个小 Cowles 混合器充分混和 0.5g 实施例 9 的黄色染料与一种由 20 g Jagalux UV1500 聚酯丙烯酸酯、10 g 双酚 A 环氧丙烯酸酯、9 g 一缩二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、7 g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和 4 g Darocure 1173 光敏引发剂组成的涂料组合物，直到所述组分完全分散，制备一种有色的光聚合组合物。所产生的涂料组合物含有 1%的黄色染料，用一个绕线棒控涂漆器涂布该涂料组合物，以便在一块橡树木板上提供 25.4 微米(1 mil)厚的涂料。使该木板以每分钟 6.1 米(20 英尺/分钟)的速度通过一台紫外固化机，该固化机采用每厘米 118.1 瓦(每英寸 300 瓦)强度的灯。将相同的涂料溶液应用于玻璃面板上并在同样的暴露条件下固化。Konig 摆杆硬度测量(ASTM D4366 DIN 1522)在涂布的玻璃板上进行并且显示因加入所述染料所致的硬度无显著降低；与不含可聚合染料的参比涂料的 82 秒硬度相比较，该涂料组合物的硬度为 86 Konig 秒。采用在实施例 19 中所述的划格法附着力方法测量所述涂料对橡树木板的附着力。在所述木板上参比涂料和含染料的涂料皆达到 5B 等级。在玻璃上用 MEK 往返擦洗测试耐化学性。不含可聚合染料的参比涂料和含有可聚合染料的涂料皆经受住超过 300 MEK 的往返擦洗。在 MEK 摩擦试验的白色干酪包布上未观察到染料的颜色，这表明不能用溶剂将该染料从所述涂料中提取出来并证明该染料完全结合到所述固化膜的聚合基质中。

25

#### 实施例 25

通过在一个小 Cowles 混合器中充分混和 0.5g 实施例 10b 的红色染料与一种由 20 g Jagalux UV1500 聚酯丙烯酸酯、10 g 双酚 A 环氧丙

烯酸酯、9 g 一缩二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、7 g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和 4 g Darocure 1173 光敏引发剂组成的涂料组合物,直到所述组分完全分散,制备一种有色的光聚合组合物。用一个绕线棒控涂漆器涂布含有 1% 的红色染料的该涂料组合物,以便在一块橡树木板上提供 25.4 微米(1 mil)厚的涂料。使该木板以每分钟 6.1 米(20 英尺/分钟)的速度通过一台紫外固化机,该固化机采用每厘米 118.1 瓦(每英寸 300 瓦)强度的灯。将相同的涂料溶液应用于玻璃面板上并在同样的暴露条件下固化。在涂布的玻璃板上进行的 König 摆杆硬度测量显示因加入所述染料所致的硬度无显著降低;与不含可聚合染料的参比涂料的 82 秒硬度相比较,硬度为 76 König 秒。