



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102428112 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201080022553. 7

代理人 李进 林毅斌

(22) 申请日 2010. 01. 22

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/179, 019 2009. 05. 18 US

C08F 290/06 (2006. 01)

C08F 299/02 (2006. 01)

C08F 2/50 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 18

C08F 8/14 (2006. 01)

C09D 11/10 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/050706 2010. 01. 22

(56) 对比文件

WO 97/17378 A1, 1997. 05. 15, 说明书第 1 页第 1 行 - 第 9 页第 16 行.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/133381 EN 2010. 11. 25

US 6177144 B1, 2001. 01. 23, 说明书实施例 1.

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

EP 2033949 A1, 2009. 03. 11, 说明书第 [0001]-[0191] 段.

(72) 发明人 J·洛库菲尔 L·范梅勒

H·多克斯 N·威廉斯

审查员 刘雅婷

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

权利要求书2页 说明书41页

(54) 发明名称

可聚合的聚合物光引发剂和辐射可固化组合物

烷基。还公开含有可聚合的聚合物光引发剂的辐射可固化组合物和制备可聚合的聚合物光引发剂的方法。

(57) 摘要

一种式(I)的可聚合的聚合物光引发剂:

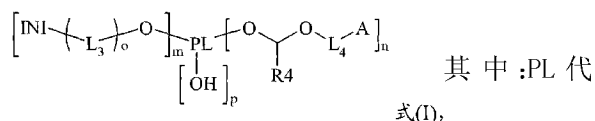
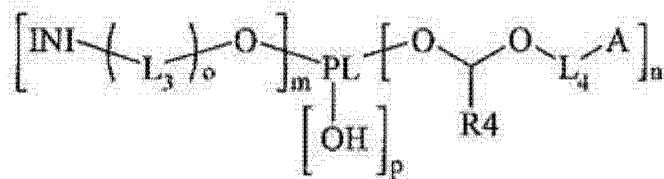


表 $n+m+p$ - 官能的聚合物核心 ; n 和 m 独立代表整数 1-30 ; p 代表整数 0-10 ; o 是 0 或 1 ; INI 代表选自二苯酮、噻吨酮、咔唑、葱醌、樟脑醌、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基膦氧化物、二酰基膦氧化物、酰基膦硫化物、乙醛酸苯酯、安息香醚、苄缩酮、 α -二烷氧基苯乙酮、咔唑基-O-酰基-肟、 α -卤代芳基酮和 α -卤代芳基砜的基团 ; L_3 和 L_4 代表包含 1-14 个碳原子的取代或未被取代的二价连接基团 ; A 代表选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚、烯丙基酯、马来酰亚胺、乙烯腈和乙烯基酯的自由基可聚合的官能团 ; 和 R_4 代表取代或未被取代的

1. 一种式 (I) 的可聚合的聚合物光引发剂：



式 (I)，

其中：

PL 代表 $n+m+p$ 官能的聚合物核心；

n 和 m 独立代表整数 1-30；

p 代表整数 0-10；

o 是 0 或 1；

INI 代表选自噻吨酮、呋唑、蒽醌、樟脑醌、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基膦氧化物、二酰基膦氧化物、酰基膦硫化物、乙醛酸苯酯、安息香醚、苄缩酮、 α -二烷氧基苯乙酮、呋唑基-O-酰基-肟、 α -卤代芳基酮和 α -卤代芳基砜的基团；

L_3 和 L_4 代表包含 1-14 个碳原子的取代或未被取代的二价连接基团；

A 代表选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚、烯丙基酯、马来酰亚胺、乙烯腈和乙烯基酯的自由基可聚合的官能团；和

R_4 代表烷基。

2. 权利要求 1 的可聚合的聚合物光引发剂，其中 PL 代表基于聚醚、聚酯或聚酰胺的聚合物核心。

3. 权利要求 2 的可聚合的聚合物光引发剂，其中 $n+m+p$ 代表整数 2-50。

4. 权利要求 1 的可聚合的聚合物光引发剂，其中 PL 代表星形、支化或树枝状聚合物核心。

5. 权利要求 1 的可聚合的聚合物光引发剂，其中 L_4 选自亚烷基或脂族含醚基团。

6. 权利要求 1 的可聚合的聚合物光引发剂，其中 R_4 代表甲基。

7. 一种辐射可固化组合物，其包含权利要求 1-6 中任一项的可聚合的聚合物光引发剂。

8. 一种辐射可固化喷墨油墨，其包含权利要求 1-6 中任一项的可聚合的聚合物光引发剂。

9. 一种辐射可固化喷墨油墨，其包含丙烯酸 2-(2- 乙烯氧基乙氧基) 乙基酯和权利要求 1-6 中任一项的可聚合的聚合物光引发剂。

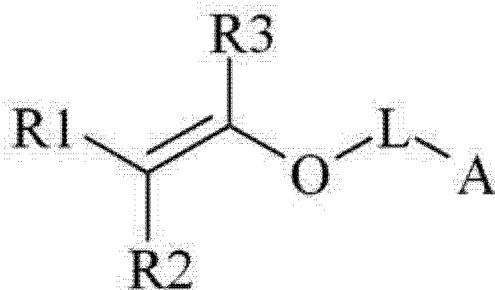
10. 一种辐射可固化组合物，其包含权利要求 1-6 中任一项的可聚合的聚合物光引发剂，且实质上不含有机溶剂。

11. 一种辐射可固化喷墨油墨，其包含权利要求 1-6 中任一项的可聚合的聚合物光引发剂，且实质上不含有机溶剂。

12. 一种辐射可固化喷墨油墨,其包含丙烯酸 2-(2- 乙烯氧基乙氧基) 乙基酯和权利要求 1-6 中任一项的可聚合的聚合物光引发剂,且实质上不含有机溶剂。

13. 一种制备可聚合的光引发剂的方法,包括以下步骤:

- a) 提供包含至少一个羟基的聚合物光引发剂;
- b) 提供式 (II) 单体:



式 (II),

其中,

R1、R2 和 R3 独立选自氢、烷基和芳基,或者 R1 和 R3 代表形成 5-8 元环的必需原子;

A 代表选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、苯乙烯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、马来酸酯基、富马酸酯基、衣康酸酯基、乙烯基醚基、烯丙基醚基、烯丙基酯基、马来酰亚胺、乙烯腈和乙烯基酯基的自由基可聚合的基团;和

L 代表包含 1-14 个碳原子的任选取代的二价连接基团;和

c) 用催化剂催化所述单体与所述聚合物光引发剂之间的反应以得到权利要求 1-6 中任一项的式 (I) 可聚合的聚合物光引发剂。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述催化剂选自三氟乙酸、三氯乙酸、甲苯磺酸吡啶鎓、交联聚(乙烯基吡啶)盐酸盐、聚(乙烯基吡啶鎓)甲苯磺酸盐和磺酸取代的离子交换剂。

15. 权利要求 13 的方法,其中所述反应在不存在有机溶剂的情况下进行。

16. 权利要求 14 的方法,其中所述反应在不存在有机溶剂的情况下进行。

可聚合的聚合物光引发剂和辐射可固化组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及尤其适合食品顺应性辐射可固化组合物的一类新的可聚合的聚合物光引发剂,和制备该光引发剂的方法。

背景技术

[0002] 当暴露于光化辐射时自由基光引发剂通过形成自由基引发单体的聚合。光引发剂经常用于 UV 可固化组合物,比如 UV 可固化喷墨油墨。

[0003] 可区别两种类型的自由基光引发剂。Norrish Type I 引发剂是在激发后裂解的引发剂,立即得到引发基团。Norrish Type II 引发剂是由光化辐射激活的光引发剂,通过从第二化合物夺取氢形成自由基,第二化合物变为实际引发自由基。这种第二化合物称为共引发剂或聚合协合剂。

[0004] 光引发剂可以是单官能化合物,但也可以是多官能化合物,即具有一个以上光引发基团。WO 03/033492(COATES BROTHERS)公开多官能噻吨酮光引发剂。

[0005] 当辐射可固化组合物用于食品包装、玩具和牙科应用时,可提取的残留物量是关键性问题,需要最小化。低分子量化合物通常不完全建入聚合物网络内,很容易提取或扩散出固化组合物外。因此,持续关注设计较不容易提取或迁移出固化组合物外的光引发剂。

[0006] 使光引发剂的提取最小化的一种方法是使用具有较高分子量的光引发剂。但是,聚合物引发剂容易丧失反应性。因此,对于使用辐射可固化组合物的多种应用比如喷墨印刷,经常需要相当大量的聚合物引发剂以达到理想的固化速度,从而也使粘度增加至不合乎需要的水平。为了克服辐射可固化组合物粘度的不合乎需要的增加,EP 1616921 A(AGFA GRAPHICS)和 EP 1674499 A(AGFA GRAPHICS)公开包含聚合物光引发剂的辐射可固化组合物,包含树枝状聚合物核心。虽然使用树枝状聚合物核心有利于维持辐射可固化组合物的低粘度,但合乎需要的是进一步改善固化速度,尤其是在没有氮惰性化的情况下。

[0007] 解决提取问题的另一种方法是设计具有一种或多种烯属不饱和可聚合基团以便它可与辐射可固化组合物的其它单体共聚的光引发剂。很多包含烯属不饱和可聚合基团的光引发剂已公开于文献,用于辐射可固化组合物或作为制备聚合物光引发剂的单体。

[0008] JP 2004224993(NIPPON KAYAKY)公开减少其从辐射可固化组合物的固化膜中蒸发或升华的自-光聚合类型光聚合引发剂。其它(甲基)丙烯酸酯化噻吨酮已公开于例如 CA 2005283(BASF)和 CA 1180486(CIBA);

[0009] (甲基)丙烯酸酯化二苯酮公开于例如 US 2006142408(NATIONAL STARCH)和 GB 925117(DU PONT);

[0010] (甲基)丙烯酸酯化 α -羟基-酮公开于例如 WO 2005/108452(ASHLAND)、WO 97/17378(COATES BROTHERS)和 EP 538553 A(HUGHES AIRCRAFT)。

[0011] (甲基)丙烯酸酯化 α -氨基酮公开于例如 WO 96/20919(CIBA)和 CA 2005283(BASF)。

[0012] (甲基)丙烯酸酯化酰基膦氧化物引发剂公开于例如 WO 2006/056541(CIBA)、WO

2004/103580 (CIBA) 和 AU 2003205731 (BASF)。

[0013] (甲基)丙烯酸酯化苯偶酰二烷基缩醛公开于 JP 2005082679 (DAINIPPON INK)；

[0014] 通常,合成靶光引发剂需要使用(甲基)丙烯酰氯。众所周知(甲基)丙烯酰氯为高度反应性的,稳定性有限。经常被环状二聚体污染(见例如 JP 2002187868 (DAICEL CHEMICAL)),因此在使用前需要蒸馏。结合(甲基)丙烯酰氯的高度毒性、有限的市场利用度和高成本,使用(甲基)丙烯酰氯的合成方法不是很适合以工业规模制备(甲基)丙烯酸酯化光引发剂。

[0015] WO 2009/068590 (AGFA GRAPHICS) 公开制备丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化光引发剂的优化合成方法。虽然避免了高毒性和不稳定的试剂,但仍然需要分离步骤以获得高纯度(甲基)丙烯酸酯化光引发剂,适合食品包装应用,产生额外的生产成本和增加生态学足迹。

[0016] 因此,仍然需要光引发剂,它被提取或迁移出固化组合物外的趋势明显减小,与广泛多种辐射可固化组合物具有良好相容性并且可通过生态学足迹减少的简单和有成本效益的合成步骤获得。

[0017] 发明的公开

[0018] 发明目的

[0019] 本发明的目的是提供可通过简单和有成本效益的合成步骤获得的一类新的可聚合聚合物光引发剂。

[0020] 本发明又一个目的是提供包含此类可聚合聚合物光引发剂的辐射可固化组合物。

[0021] 本发明又一个目的是提供包含此类可聚合光引发剂的辐射可固化油墨和辐射可固化喷墨油墨。

[0022] 在下文的详细描述中将明白本发明的这些及其它目的。

[0023] 发明概述

[0024] 通过使具有至少一个羟基的光引发剂与具体单体在催化剂的存在下反应,不需要分离地制备可聚合光引发剂,发现意想不到地简单的方法可解决上文提到的问题。不需要有机溶剂,从而避免非生态学地除去溶剂。这允许例如辐射可固化喷墨油墨缺乏有机溶剂,结果是通过改善等待时间和更少故障喷嘴在印刷机中表现改善的喷射性能。

[0025] 通过简单除去催化剂和使用溶于具体单体中的可聚合的聚合物光引发剂,这样用于加入辐射可固化组合物内,还可避免分离的可聚合的聚合物光引发剂在辐射可固化组合物中的溶解度问题。

[0026] 用权利要求 1 限定的可聚合的聚合物光引发剂已实现本发明的目的。

[0027] 从以下描述将明白本发明的其它优点和实施方案。

[0028] 定义

[0029] 术语“染料”,如用于公开本发明,指在有关的环境条件下在它应用的介质中溶解度为 10mg/L 以上的着色剂。

[0030] 术语“颜料”在通过引用结合到本文中的 DIN 55943 中限定,是在有关的环境条件下几乎不溶于应用介质因此在其中的溶解度小于 10mg/L 的着色剂。

[0031] 术语“C. I.”用于公开本申请是染料索引 (Color Index) 的缩写。

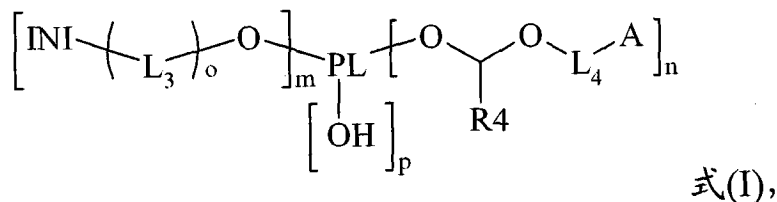
[0032] 术语“烷基”指烷基中每种碳原子数可能的所有变体,即对于 3 个碳原子:正丙基

和异丙基；对于 4 个碳原子：正丁基、异丁基和叔丁基；对于 5 个碳原子：正戊基、1,1-二甲基-丙基、2,2-二甲基丙基和 2-甲基-丁基等。

[0033] 可聚合的聚合物光引发剂

[0034] 本发明的可聚合的聚合物光引发剂具有式 (I) 化学结构：

[0035]



[0036] 其中：

[0037] PL 代表 n+m+p- 官能的聚合物核心；

[0038] n 和 m 独立代表整数 1-30；

[0039] p 代表整数 0-10；

[0040] o 是 0 或 1；

[0041] INI 代表选自取代或未被取代的二苯酮、取代或未被取代的噻吨酮、取代或未被取代的咪唑、取代或未被取代的蒽醌、樟脑醌、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基磷氧化物、二酰基磷氧化物、酰基磷硫化物、乙醛酸苯酯、安息香醚、苄缩酮、 α -二烷氧基苯乙酮、咪唑基-O-酰基-肟、 α -卤代芳基酮和 α -卤代芳基砜的基团；

[0042] L_3 和 L_4 代表包含 1-14 个碳原子的取代或未被取代的二价连接基团；

[0043] A 代表选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚、烯丙基酯、马来酰亚胺、乙烯腈和乙烯基酯的自由基可聚合的官能团；和

[0044] R_4 代表取代或未被取代的烷基。

[0045] 在优选实施方案中，PL 代表基于聚醚、聚酯或聚酰胺的聚合物核心，更优选基于聚醚或聚酯的聚合物核心，最优选基于聚醚的聚合物核心。

[0046] 在另一个优选实施方案中，n+m+p 代表整数 2-50，更优选 n+m+p 代表整数 5-40。

[0047] 在最优选的实施方案中 PL 代表星形、支化或树枝状聚合物核心，优选聚醚或聚酯核心，特别优选聚醚。树枝状聚合物核心包括树枝状大分子、树枝化基元 (dendron)、支化接枝聚合物 (dendrigrift) 和超支化聚合物核心。特别优选超支化聚合物核心，因为它们的合成比树枝状大分子和树枝化基元简单。树枝状聚合物核心具有超过相同分子量的线形或支化聚合物核心的优点，即它们增加辐射可固化组合物的粘度没有线形或支化聚合物核心那么多。这种低粘度行为使它们能够应用于低粘性辐射可固化组合物，比如辐射可固化喷墨油墨。

[0048] 在又一个优选实施方案中，A 选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0049] 在另一个优选实施方案中， L_4 选自取代或未被取代的亚烷基或脂族含醚基团。

[0050] 在最优选的实施方案中， R_4 代表甲基。

[0051] 在优选实施方案中，光引发部分 INI 是 α -羟基烷基苯酮基团。

[0052] 在优选实施方案中，光引发部分 INI 是取代的二苯酮基团或未被取代的二苯酮基团。

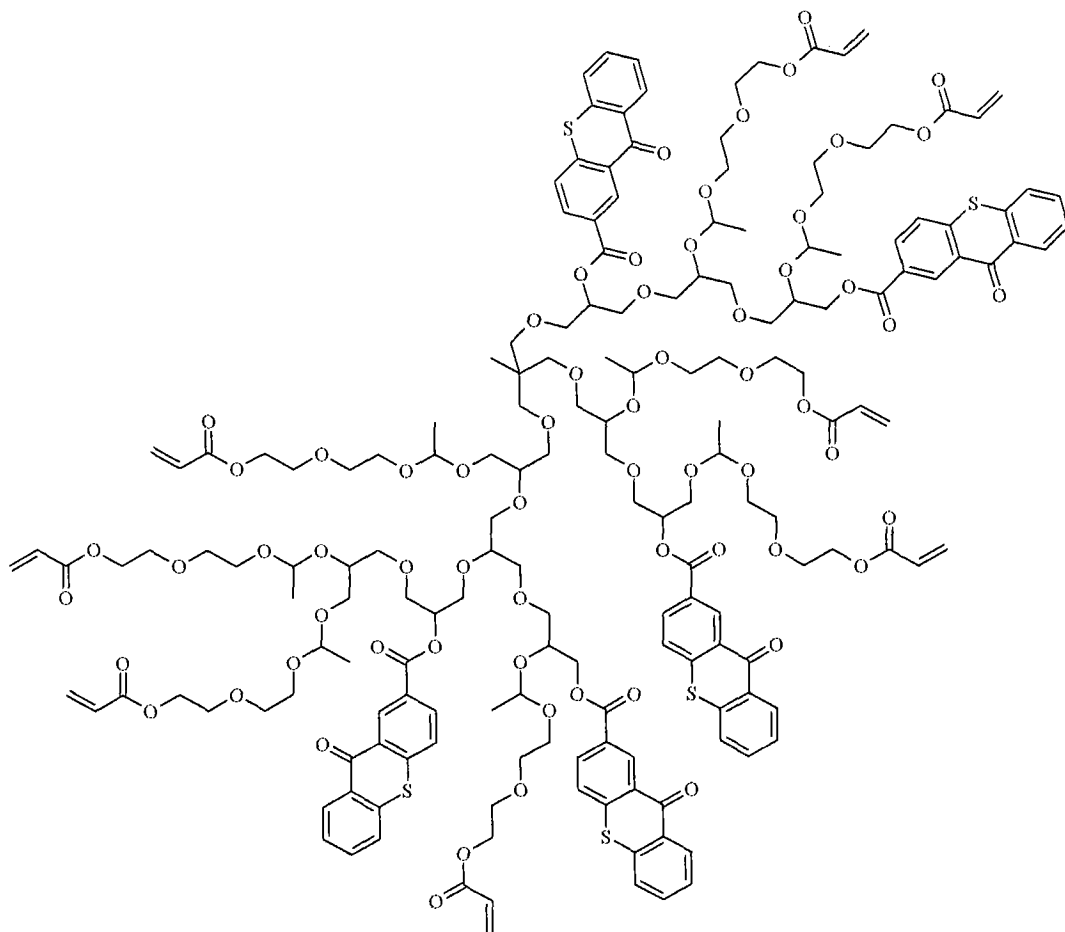
[0053] 在优选实施方案中,光引发部分 INI 是取代的噻吨酮基团或未被取代的噻吨酮基团。

[0054] 在优选实施方案中,光引发部分 INI 是磷氧化物基团。

[0055] 典型的式 (I) 可聚合的聚合物光引发剂由表 1 给出,但不限于此。本领域技术人员明白聚合物引发剂具有分子量分布和取代度。为清楚起见,以一种具体分子量和 / 或一种取代度举例说明聚合物引发剂。

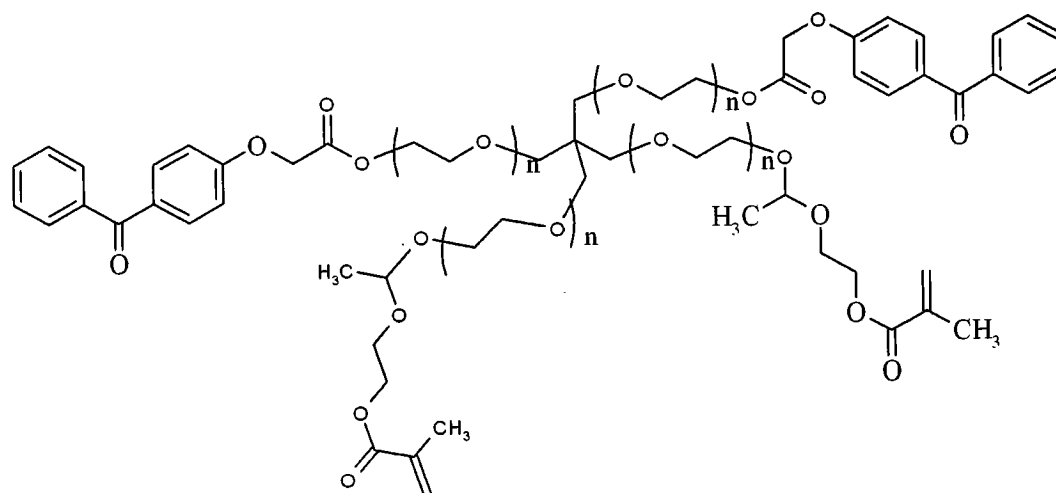
[0056] 表 1

[0057]

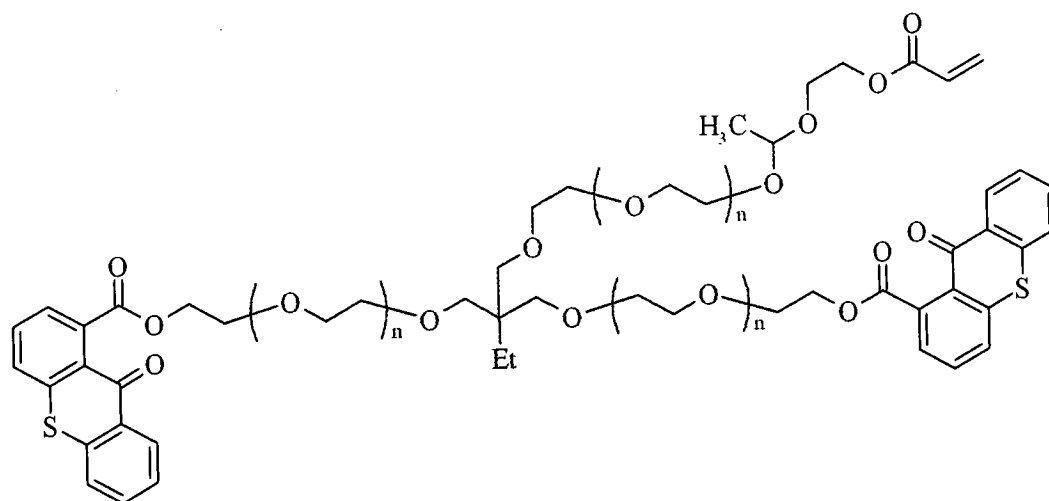


[0058]

POLY-1

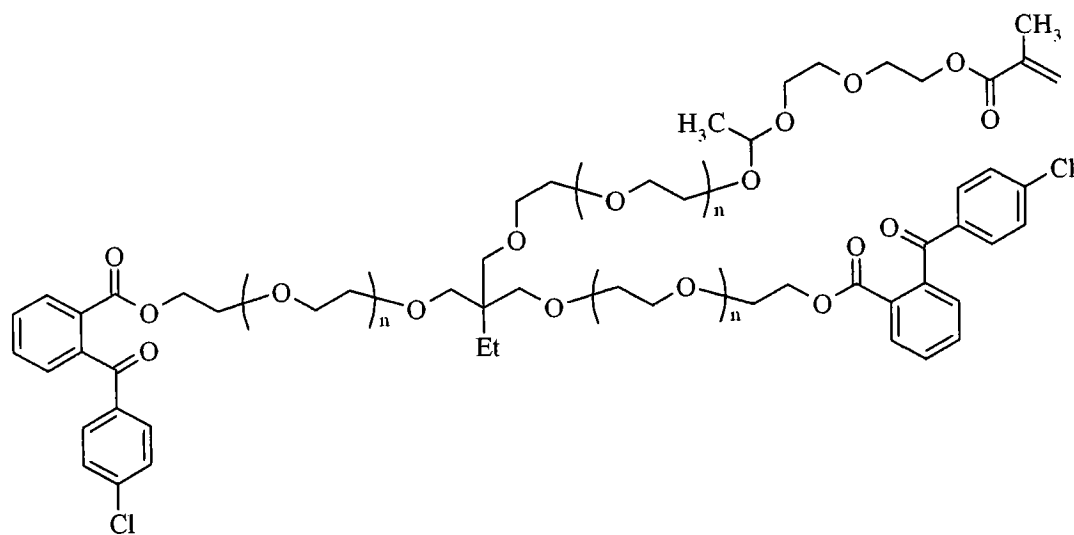


POLY-2

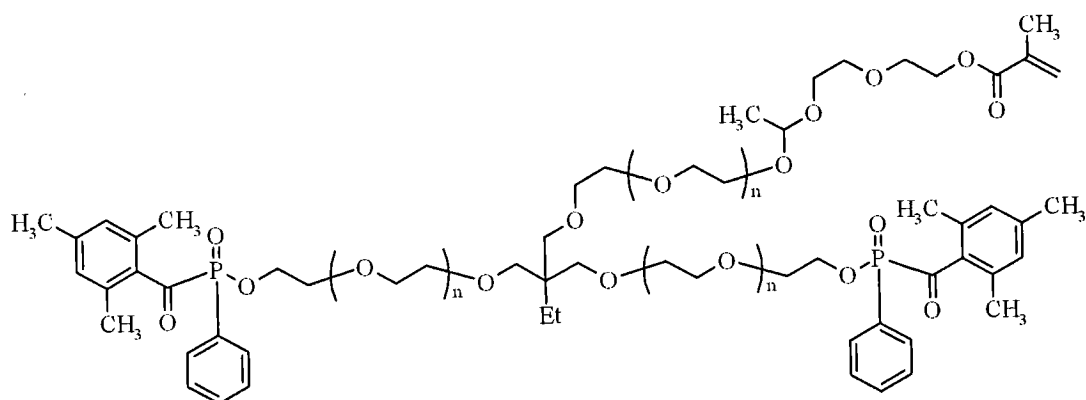


POLY-3

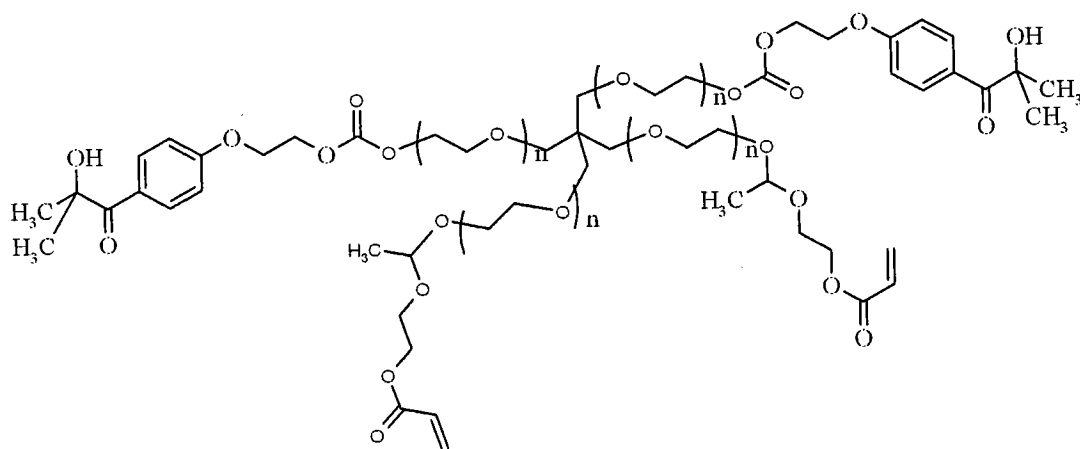
[0059]



POLY-4

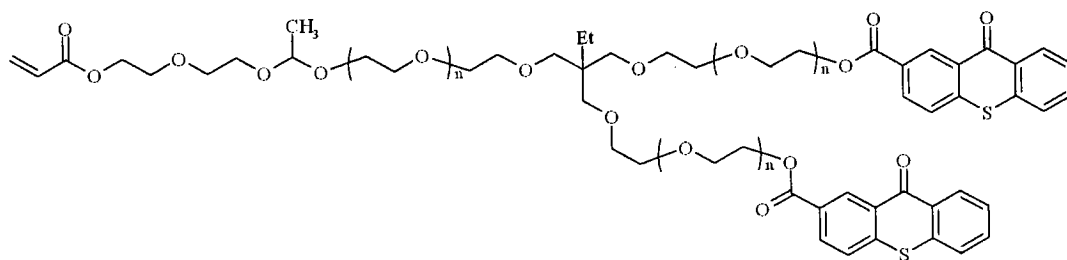


POLY-5

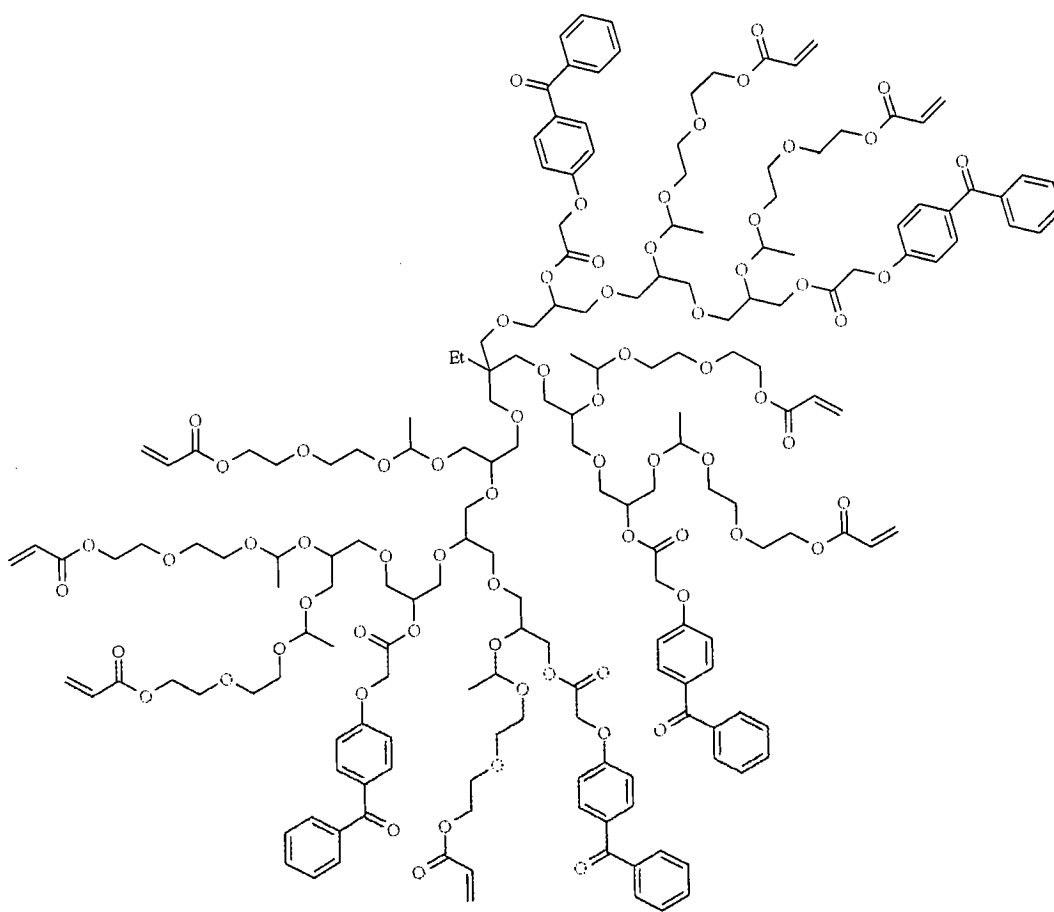


[0060]

POLY-6

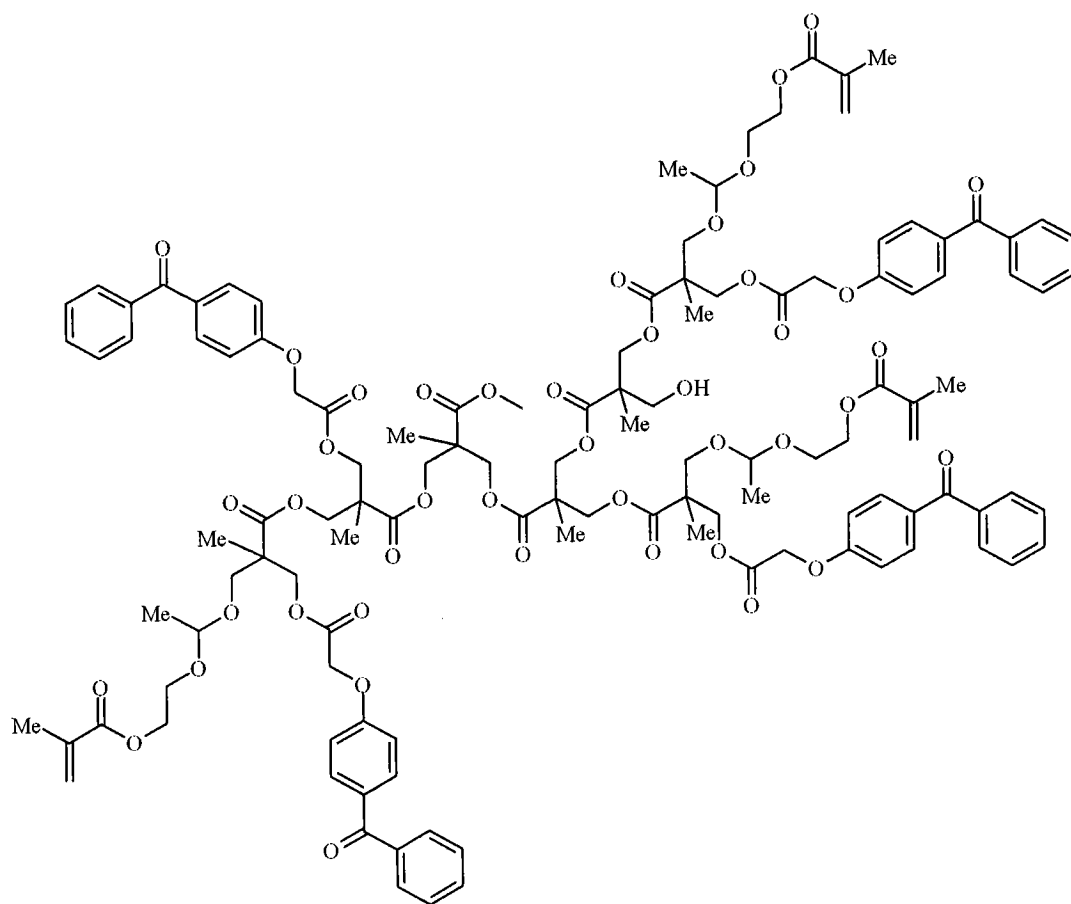


POLY-7



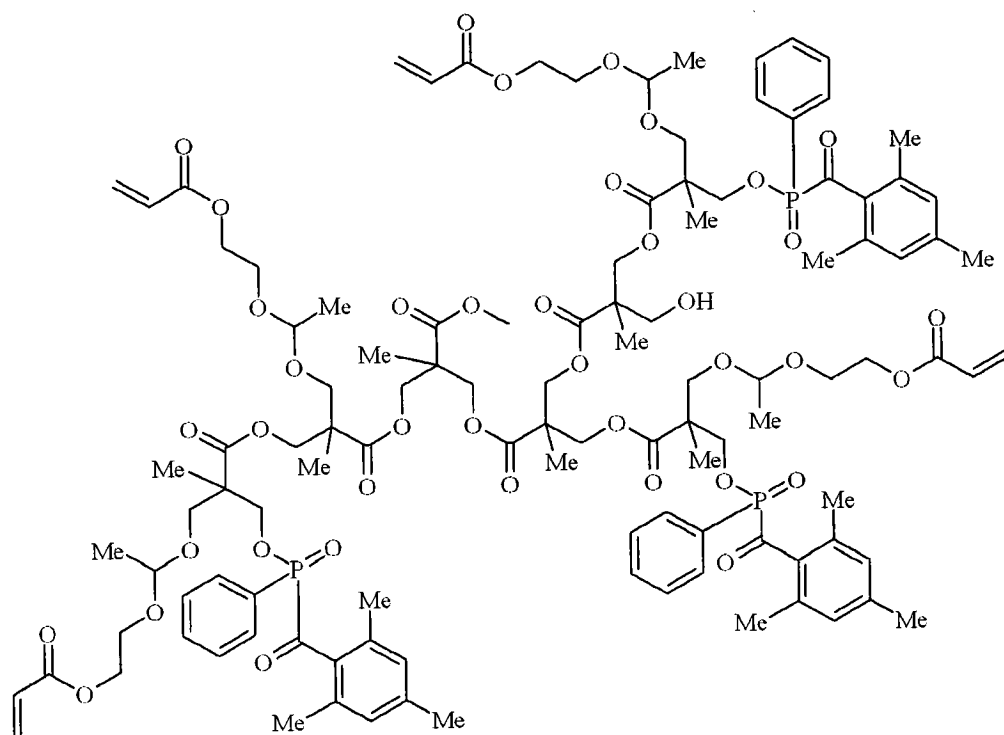
POLY-8

[0061]

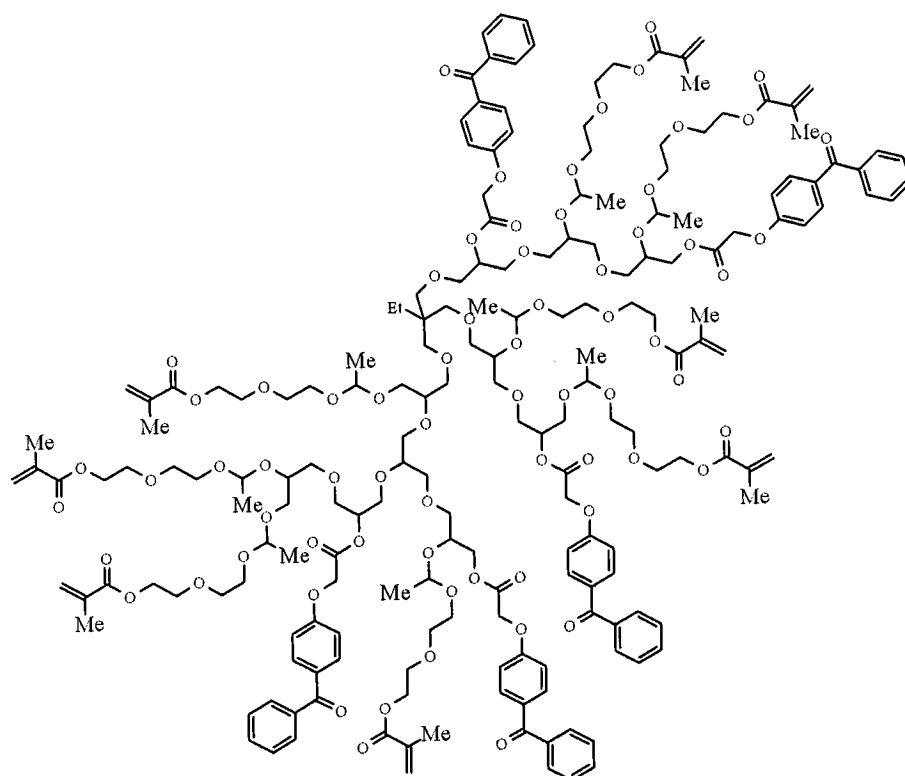


POLY-9

[0062]

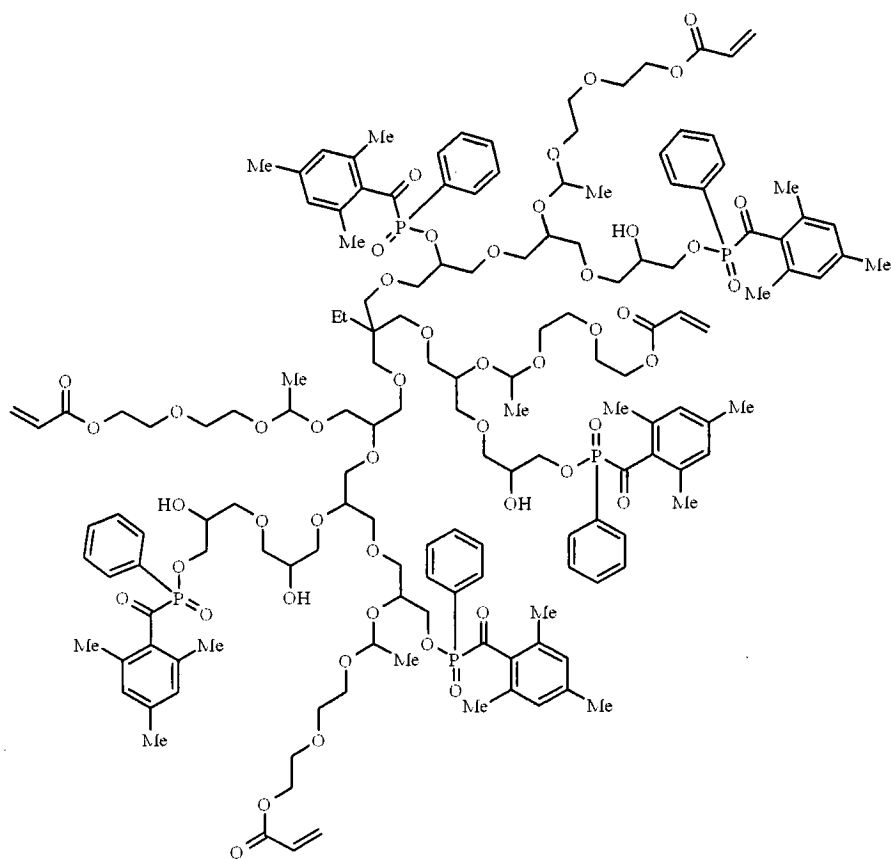


POLY-10



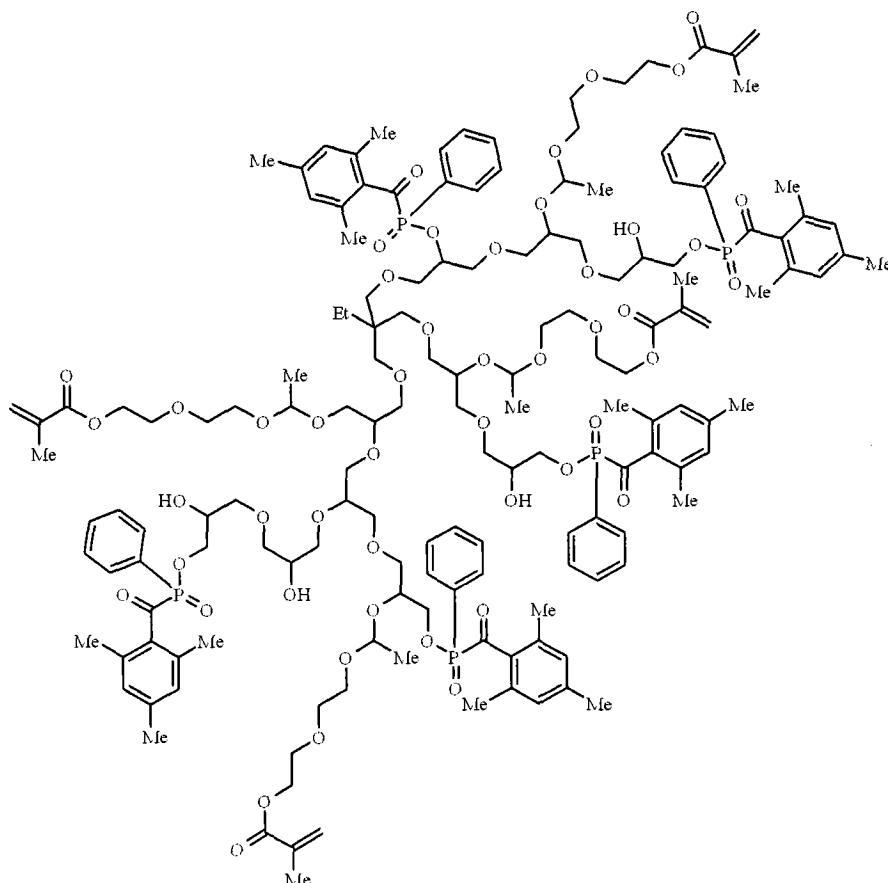
POLY-11

[0063]



POLY-12

[0064]

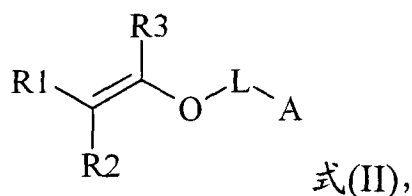


POLY-13

[0065] 可聚合的聚合物光引发剂的制备方法

[0066] 为了制备本发明的可聚合的聚合物光引发剂,使用至少一种式(II)单体:

[0067]



[0068] 其中

[0069] R1、R2 和 R3 独立选自氢、任选取代的烷基和任选取代的芳基,或者 R1 和 R3 代表形成 5-8 元环的必需原子;

[0070] L 代表包含 1-14 个碳原子的任选取代的二价连接基团;和

[0071] A 代表选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、苯乙烯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、马来酸酯基、富马酸酯基、衣康酸酯基、乙烯基醚基、烯丙基醚基、烯丙基酯基、马来酰亚胺基、乙烯腈基和乙烯基酯基的自由基可聚合的基团。

[0072] 在优选实施方案中,自由基可聚合的基团 A 选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,特别优选丙烯酸酯。

[0073] 在又一个优选实施方案中,R2 和 R3 都代表氢。

[0074] 在优选实施方案中 R1,代表氢。

[0075] 在更优选的实施方案中, R1、R2 和 R3 全部代表氢。

[0076] 在优选实施方案中, 二价连接基团 L 选自任选取代的亚烷基和脂族含醚基团。

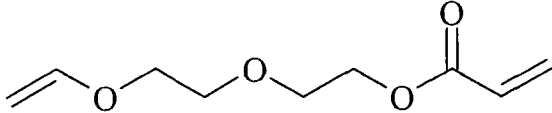
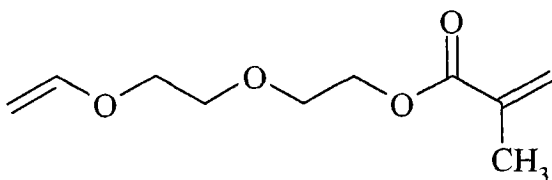
[0077] 优选二价连接基团 L 是 $-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, 其中 n 是等于 1、2、3、4、5 或 6 的整数。

[0078] 优选二价连接基团 L 是 $-(\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-}$, 其中 n 是等于 1-14 的整数, 更优选 n 等于 1、2、3、4、5 或 6。

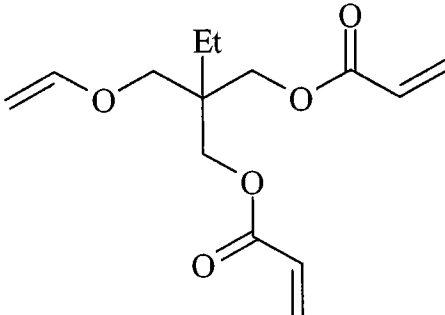
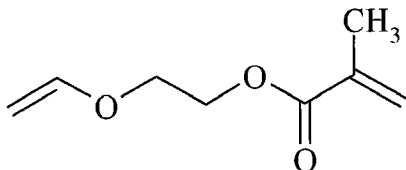
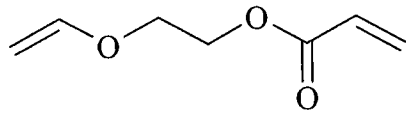
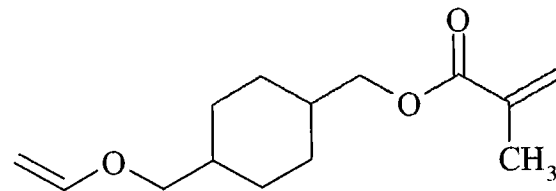
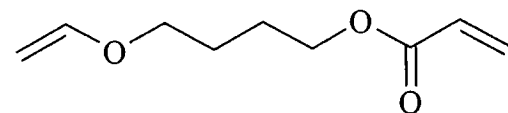
[0079] 优选的式 (II) 单体在表 10 给出, 但不限于此。

[0080] 表 10

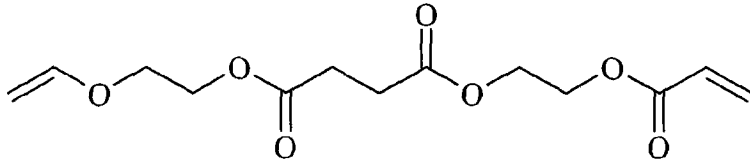
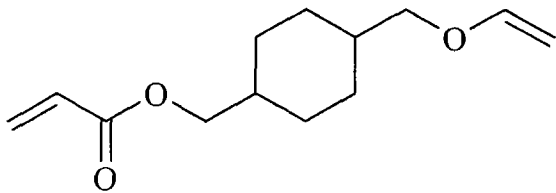
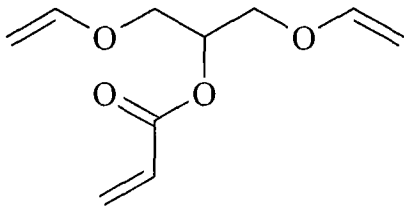
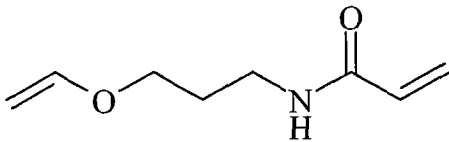
[0081]

	醚-1
	醚-2

[0082]

	醚-3
	醚-4
	醚-5
	醚-6
	醚-7

[0083]

	醚-8
	醚-9
	醚-10
	醚-11

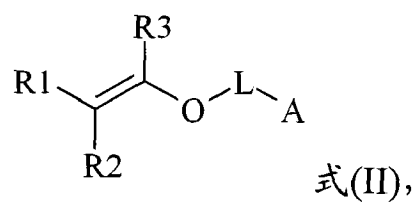
[0084] 最优选的式 (II) 单体是由表 10 中化合物醚-1 代表的丙烯酸 2-(2- 乙烯氧基乙氧基) 乙基酯。

[0085] 制备本发明的可聚合光引发剂的方法包括以下步骤：

[0086] a) 提供包含至少一个羟基的聚合物光引发剂；

[0087] b) 提供式 (II) 单体：

[0088]



[0089] 其中，

[0090] R1、R2 和 R3 独立选自氢、烷基和芳基,或者 R1 和 R3 代表形成 5-8 元环的必需原子;

[0091] A 代表选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、苯乙烯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、马来酸酯基、富马酸酯基、衣康酸酯基、乙烯基醚基、烯丙基醚基、烯丙基酯基、马来酰亚胺基、乙烯腈基和乙烯基酯基的自由基可聚合的基团;和

[0092] L 代表包含 1-14 个碳原子的任选取代的二价连接基团;和

[0093] c) 用催化剂催化单体与聚合物光引发剂之间的反应以得到式 (I) 可聚合的聚合物光引发剂。

[0094] 在可聚合的聚合物光引发剂制备方法的优选实施方案中,催化剂选自三氟乙酸、三氯乙酸、甲苯磺酸吡啶鎓、交联聚(乙烯基吡啶)盐酸盐、聚(乙烯基吡啶鎓)甲苯磺酸盐和磺酸取代的离子交换剂。

[0095] 在最优选的实施方案中,反应在不存在有机溶剂的情况下进行。优点是不需要除去有机溶剂,这对于生态学原因和在制造辐射可固化喷墨油墨时都有利。在延长的非印刷时间的过程中,这些有机溶剂容易在喷墨印刷头的喷嘴蒸发。当再开印刷机时,一些喷嘴出现堵塞(=故障喷嘴)。等待时间是在故障喷嘴出现之前印刷头可打开盖子并闲置的时间。

[0096] 因此用于制备可聚合光引发剂的本发明方法的主要优点是不需要有机溶剂而且可用式 (II) 单体作为反应介质。但是,在本发明制备可聚合的聚合物光引发剂的方法中仍然可以将一种或多种有机溶剂用于合成。

[0097] 式 (II) 单体优选不仅用作反应物还用作反应介质。式 (II) 单体的浓度将比包含至少一个羟基的聚合物光引发剂的浓度高很多。优选式 (II) 单体与包含至少一个羟基的光引发剂的摩尔比至少为 2,更优选至少 5,最优选至少 10。

[0098] 还可以将其它单体加入反应介质中,即使是其它的式 (II) 单体。在后者的情况下,取决于不同式 (II) 单体的浓度,可获得不同的可聚合的聚合物光引发剂的混合物。

[0099] 在完成反应后,辐射可固化组合物至少包括式 (I) 可聚合的聚合物光引发剂、式 (II) 单体和催化剂。在多数情况下,催化剂可保留在辐射可固化组合物中,条件是它不干扰可固化组合物的应用或固化。但是,最优选除去催化剂。催化剂可以是例如聚合物催化剂,并可引起 UV 可固化喷墨油墨不可接受的粘度。

[0100] 包括至少一种能够自由基聚合的式 (II) 单体和由包含至少一个羟基官能团的光引发剂部分和式 (II) 单体衍生的可聚合光引发剂的所得组合物,可直接用于辐射可固化组合物的组成,适合食品包装应用。

[0101] 如果具体应用需要,可将式 (I) 可聚合的聚合物光引发剂用现有技术中已知的任何技术比如沉淀、结晶和任选层析进行分离和纯化。

[0102] 催化剂

[0103] 用于通过将醇加入烯基醚、优选乙烯基醚中制备不对称缩醛的催化剂,包括具有足够低 pK_a 的质子酸,比如盐酸、磷酸、磺酸、硫酸,和被吸电子基团比如氟和氯取代的羧酸。

[0104] 合适的催化剂包括磺酸的有机盐,比如吡啶盐。磺酸作为催化剂的用途已公开于很多文件(如 Munro 等, *Bioorganic and Medicinal chemistry*, 16(3), 1279-1286 (2008); Snowden 等 *Helvetica Chimica Acta*, 89(12), 3071-3086 (2006), Lucatelli 等, *Journal of Organic Chemistry*, 67(26), 9468-9470 (2002); Wipf 等, *Tetrahedron Letters*, 40(28),

5139-5142(1999))。典型实例是对甲苯磺酸、10-樟脑磺酸和甲磺酸。

[0105] 盐酸的用途已公开于几个文件(如 Trofimov 等, Tetrahedron Letters, 49, 3104-3107(2008))。磷酸的用途已由 Toshiaki 等公开(Tetrahedron Letters, 47, 3251-3255(2006))。

[0106] 硫酸的用途已由 Rappe 等描述(Justus Liebigs Annalen der Chemie, 601, 84-111(1956))。

[0107] 被吸电子取代基取代的羧酸的用途已公开于多个文件(如 Rivillo 等, Angewandte Chemie, 国际版, 46(38), 7247-72450(2007); W02007010483(Firmenich S; A.); Alvarez de Cienfuego 等, Tetrahedron: asymmetry, 17(2), 1863-1866(2006); US2005171062(Allergan Inc.))。典型实例是三氟乙酸和三氯乙酸。

[0108] 磺酸有机盐的用途已公开于几个文件(Lee 等 Bulletin of the Korean Chemical Society, 28(4), 513-514(2007); Hattori 等, Organic Letters, 10(5), 717-720(2008); Nakamura 等, Organic Letters, 10(2), 309-312(2008); Nicolau 等 Journal of the American chemical Society, 129(48), 14850-14851(2007); Nakamura 等, Tetrahedron, 63(35), 8670-8676(2007))。磺酸有机盐的典型实例是甲苯磺酸吡啶鎓。有时, 路易斯酸也被报道作为催化剂(Alper, H., Synthesis 1972, 81)。

[0109] 也已显示几种过渡金属有效地作为催化剂用于从烯基醚和醇合成不对称缩醛(Maitly, G; Synth Commun 1993, 23, 1667; Iqbal, J; Synth Commun 1989, 19, 901; Kantam, M; Synth Commun 1993, 23, 2225; Bhuma, V; Synth Commun 1992, 22, 2941; Ma, S; Tetrahedron Lett 1993, 34, 5269; Molnar, A; Tetrahedron Lett 1996, 37, 8597)。

[0110] 经常报道多相催化(Bongini, A; Synthesis 1979, 618; Johnston, R; Synthesis 1988, 393; Olah, G; Synthesis 1983, 892; Menger, F; J Org Chem 1981, 46, 5044; Hoyer, S; Synthesis 1986, 655; Upadhyay, T; Synth Commun 1996, 26, 4539; Campelo, J; Synth Commun 1994, 24, 1345; Bandgar, B; Synth Commun 1995, 25, 2211; Kumar, P; Synthesis 1993, 1069; Chavez, F; Synth Commun 1992, 22, 159; Patney, H; Synth Commun 1991, 21, 2329; Campelo, J; Synth Commun 1992, 22, 2335)。

[0111] 也已报道丙酮基三苯基磷鎓衍生物作为催化剂用于将醇转化为不对称缩醛(Hon 等, Tetrahedron, 57, 5991-6001)。

[0112] 特别优选催化剂选自被吸电子基团取代的羧酸、磺酸的有机盐和多相催化剂, 优选选自含有树脂的交联乙烯基吡啶和含有树脂的交联磺酸的盐。

[0113] 最优选催化剂选自三氟乙酸、三氯乙酸、甲苯磺酸吡啶鎓、交联聚(乙烯基吡啶)盐酸盐、聚(乙烯基吡啶鎓)甲苯磺酸盐和磺酸取代的离子交换剂。

[0114] 可用本领域已知的任何技术除去缩醛作用催化剂。优选将催化剂通过过滤、中和, 然后过滤、在离子交换剂或碱性树脂上中和以及提取来除去。

[0115] 辐射可固化组合物

[0116] 本发明的辐射可固化组合物包括至少式(I)的可聚合光引发剂, 最优选还包括至少一种式(II)单体。可聚合聚合物引发剂的优选量是总油墨重量的1-50wt%, 更优选总油墨重量的1-25wt%。

[0117] 辐射可固化组合物优选含有丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基酯作为式(II)

单体。

[0118] 辐射可固化组合物可作为无色液体或作为有色液体使用,在后一种情况下它称为辐射可固化油墨。

[0119] 在优选实施方案中,本发明的辐射可固化组合物是辐射可固化喷墨组合物,更优选辐射可固化喷墨油墨。

[0120] 辐射可固化组合物和油墨还可有利地用于胶版印刷、丝网印刷、柔版印刷及其它印刷或涂布技术。

[0121] 辐射可固化组合物和油墨优选通过 UV 辐射固化。

[0122] 在优选实施方案中,本发明的辐射可固化组合物实质上不含有机溶剂。

[0123] 辐射可固化组合物和油墨优选是非水性液体或油墨。术语“非水性”指不应含水的液体载体。但有时可存在小量、基于组合物或油墨总重量计通常小于 5wt% 的水。这些水并非特意加入,而是作为污染经由其它组分比如极性有机溶剂进入组合物内。高于 5wt% 量的水容易使非水性液体和油墨不稳定,优选基于辐射可固化组合物或油墨总重量计含水量小于 1wt%,最优选根本不存在水。

[0124] 辐射可固化组合物和油墨优选不含可蒸发组分比如有机溶剂。但有时掺入小量有机溶剂可能有利于在 UV 固化后改善对衬底表面的粘附。在这种情况下,加入的溶剂可以是在不导致溶剂抗性和 VOC 问题范围内的任何量,优选 0.1-10.0wt%,特别优选 0.1-5.0wt%,各自基于可固化组合物或油墨的总重量计。

[0125] 辐射可固化组合物和油墨优选是油墨套件 (ink set)、更优选喷墨油墨套件的一部分,所述油墨套件包含至少一种含有一种或多种着色剂、优选一种或多种彩色颜料的油墨。可固化油墨套件优选包含至少一种黄色可固化油墨 (Y)、至少一种青色可固化油墨 (C) 和至少一种品红可固化油墨 (M),优选还包含至少一种黑色可固化油墨 (K)。还可将可固化 CMYK- 油墨套件用额外的油墨比如红色、绿色、蓝色和 / 或橙色扩充,以进一步扩大图像的色域。还可将 CMYK- 油墨套件通过彩色油墨和 / 或黑色油墨的全密度和低密度油墨的组合扩充,以通过降低颗粒性改善图像质量。

[0126] 着色的辐射可固化油墨优选含有分散剂,更优选聚合物分散剂,用于分散颜料。着色的可固化油墨可含有分散协合剂以改善分散质量和油墨稳定性。优选至少品红油墨含有分散协合剂。分散协合剂的混合物可用于进一步改善分散稳定性。

[0127] 可固化液体和油墨的粘度优选在 30°C 和 100s⁻¹ 剪切速率小于 100mPa. s。辐射可固化喷墨油墨和液体的粘度优选在 100s⁻¹ 剪切速率和 10-70°C 喷射温度小于 50mPa. s,更优选低于 30mPa. s,最优选 2-15mPa. s。

[0128] 可固化液体和油墨的表面张力优选在 25°C 为约 20mN/m- 约 70mN/m,更优选在 25°C 为约 22mN/m- 约 40mN/m。

[0129] 可固化组合物或油墨还可进一步含有至少一种抑制剂以改善组合物或油墨的热稳定性。

[0130] 可固化组合物或油墨还可进一步含有至少一种表面活性剂用于获得在衬底上的良好铺展特性。

[0131] 共引发剂

[0132] 本发明的辐射可固化组合物可含有一种或多种共引发剂。基于辐射可固化组合物

总重量计,优选共引发剂的量是 1-30wt%,更优选 2-20wt%,最优选 5-10wt%。

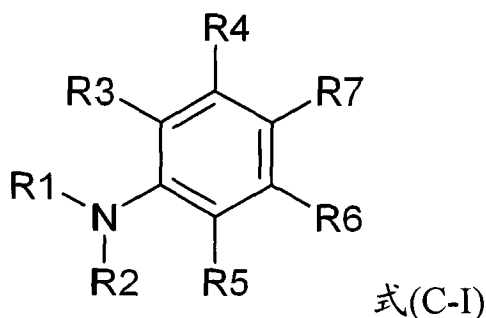
[0133] 由于安全原因,特别是对于食品包装应用,本发明的辐射可固化组合物含有至少一种所谓扩散受阻共引发剂。扩散受阻共引发剂是在辐射可固化组合物或油墨固化层中表现比单官能、不可聚合的共引发剂比如苯甲酸二烷基氨基酯低很多的移动性的共引发剂。几种方法可用于降低共引发剂的移动性。一种方法是增加共引发剂的分子量以便减小扩散速度,如多官能共引发剂或聚合物共引发剂。另一种方法是增加它的反应性以便将它建入聚合网络内,如多官能共引发剂和可聚合共引发剂。

[0134] 扩散受阻共引发剂优选选自非聚合物二或多官能共引发剂、低聚物或聚合物共引发剂和可聚合的共引发剂。非聚合物二或多官能共引发剂通常具有 300-900 道尔顿 (Dalton) 的分子量。具有该范围内分子量的多官能共引发剂不是扩散受阻共引发剂。

[0135] 在本发明辐射可固化组合物的优选实施方案中,至少一种共引发剂是扩散受阻二烷基氨基取代的芳族化合物,选自低聚物或聚合物二烷基氨基取代的芳族化合物、多官能二烷基氨基取代的芳族化合物和包含至少一个可聚合烯属不饱和基团的二烷基氨基取代的芳族化合物。特别优选包含至少一个可聚合烯属不饱和基团的二烷基氨基取代的芳族化合物。

[0136] 在更优选的实施方案中包含至少一个可聚合烯属不饱和基团的二烷基氨基取代的芳族化合物是式 (C-I) 的共引发剂:

[0137]



[0138] 其中,

[0139] R1 和 R2 独立选自烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基;

[0140] R3-R6 独立选自氢、烷基、烯基、炔基、酰基、硫代烷基、烷氧基、卤素、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基;

[0141] R7 选自氢、醛基、酮基、酯基、酰胺基、酰基、硫代烷基、烷氧基、卤素、腈基、磺酸基、磺酰胺基、烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基;

[0142] R1 和 R2、R1 和 R3、R2 和 R5、R3 和 R4、R4 和 R7、R5 和 R6 以及 R6 和 R7 可代表形成 5- 至 8- 元环的必需原子;前提是芳族胺具有至少一个 α - 氢;和

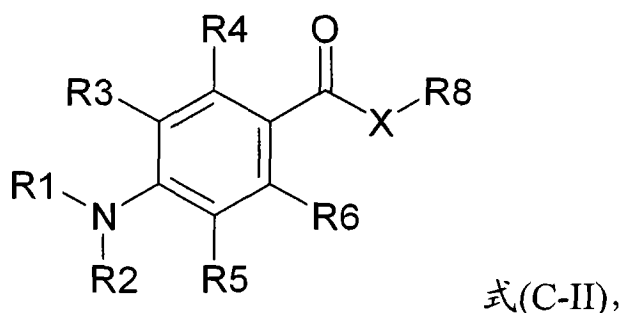
[0143] R1-R7 中至少一个包含选自丙烯酸酯、取代的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙基酯、烯丙基醚、乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、马来酰亚胺和乙烯腈的可聚合烯属不饱和官能团。在可聚合共引发剂中,优选 R7 代表选自醛、酮、酯和酰胺的吸电子基团,更优选 R3、R4、R5 和 R6 全部代表氢。

[0144] 用于 R1-R7 的烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基可以是取代或未被取代的基团,即可使用取代或未被取代的烷基、取代或未被取代的烯基、取代或未被取代的

炔基、取代或未被取代的芳烷基、取代或未被取代的烷芳基和取代或未被取代的（杂）芳基。

[0145] 在优选实施方案中,可聚合的共引发剂对应于式 (C-II) :

[0146]



[0147] 其中,

[0148] R1-R6 具有关于式 (C-I) 限定的相同含义 ;

[0149] X 选自 O、S 和 NR9 ;

[0150] R8 和 R9 独立选自氢、烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷芳基、芳基和杂芳基 ;

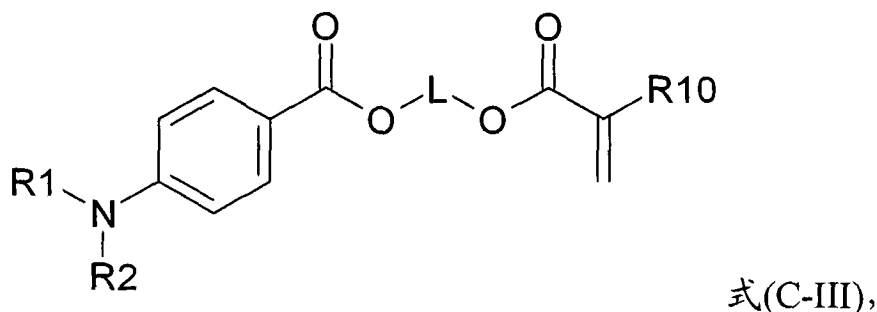
[0151] R1 和 R2、R1 和 R3、R2 和 R5、R3 和 R4、R5 和 R6、R4 和 R8、R6 和 R8 以及 R8 和 R9 可代表形成 5- 至 8- 元环的必需原子 ;R1-R6 和 R8 中至少一个包含选自丙烯酸酯、取代的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙基酯、烯丙基醚、乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、马来酰亚胺和乙烯腈的可聚合烯属不饱和官能团。在可聚合的共引发剂中,优选 R3、R4、R5 和 R6 全部代表氢。

[0152] 在式 (C-II) 可聚合共引发剂的一个优选实施方案中,R1 代表甲基或乙基,R2 包含选自丙烯酸酯、取代的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙基酯、烯丙基醚、乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、马来酰亚胺和乙烯腈的可聚合烯属不饱和官能团 ;还更优选 R3、R4、R5 和 R6 全部代表氢。

[0153] 在式 (C-I) 可聚合共引发剂的另一个优选实施方案中,R1 和 R2 独立代表甲基或乙基,R8 包含选自丙烯酸酯、取代的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙基酯、烯丙基醚、乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、马来酰亚胺和乙烯腈的可聚合烯属不饱和官能团 ;还更优选 R3、R4、R5 和 R6 全部代表氢。

[0154] 在更优选的实施方案中,可聚合的共引发剂对应于式 (C-III) :

[0155]



[0156] 其中,

[0157] R1 和 R2 独立选自甲基、乙基、丙基和丁基 ;

[0158] L 代表包含至少一个碳原子的二价连接基团 ;和

[0159] R10 代表氢、甲基、乙基、丙基或丁基。

[0160] 在式 (C-III) 可聚合共引发剂的优选实施方案中,二价连接基团 L 包含 1-30 个碳原子,更优选 2-10 个碳原子,最优选 3-6 个原子。

[0161] 可聚合的共引发剂可含有两个、三个或更多个独立选自丙烯酸酯、取代的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙基酯、烯丙基醚、乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、马来酰亚胺和乙烯腈的可聚合烯属不饱和官能团。

[0162] 单体和低聚物

[0163] 用于辐射可固化组合物和油墨(尤其用于食品包装应用)中的单体和低聚物,优选是没有或几乎没有杂质、更特别是没有毒性或致癌杂质的纯化化合物。杂质通常是在可聚合的化合物合成过程中获得的衍生化合物。但是,有时可故意将无毒量的一些化合物加入纯的可聚合化合物内,例如聚合抑制剂或稳定剂。

[0164] 能够自由基聚合的任何单体或低聚物都可用作可聚合的化合物。还可使用单体、低聚物和 / 或预聚物的组合。单体、低聚物和 / 或预聚物可具备不同的官能度,可使用包括单 -、二 -、三 - 和更高官能度单体、低聚物和 / 或预聚物组合的混合物。可将辐射可固化组合物和油墨的粘度通过改变单体与低聚物之间的比率调节。

[0165] 特别优选的单体和低聚物在作为具体引用结合到本文中的 EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) 的 [0106]-[0115] 列出。

[0166] 优选的单体和低聚物种类是乙烯基醚丙烯酸酯,比如描述于通过引用结合到本文中的 US 6310115 (AGFA) 的那些。特别优选化合物是 (甲基) 丙烯酸 2-(2- 乙烯氧基乙氧基) 乙基酯,最优选化合物是丙烯酸 2-(2- 乙烯氧基乙氧基) 乙基酯。

[0167] 抑制剂

[0168] 辐射可固化组合物和油墨可含有聚合抑制剂。合适的聚合抑制剂包括酚型抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、磷型抗氧化剂、常用于 (甲基) 丙烯酸酯单体中的氢醌单甲基醚,还可使用氢醌、叔丁基邻苯二酚、连苯三酚、2,6- 二叔丁基 -4- 甲基酚。

[0169] 合适的市售抑制剂是例如由 Sumitomo Chemical Co.Ltd. 生产的 Sumilizer™ GA-80、Sumilizer™ GM 和 Sumilizer™ GS ;Rahn AG 的 Genorad™ 16、Genorad™ 18 和 Genorad™ 20 ;Ciba Specialty Chemicals 的 Irgastab™ UV10 和 Irgastab™ UV22、Tinuvin™ 460 和 CGS20 ;Kromachem Ltd 的 Floorstab™ UV 系列 (UV-1、UV-2、UV-5 和 UV-8), Cytec Surface Specialties 的 Additol™ S 系列 (S100、S110、S120 和 S130)。

[0170] 抑制剂优选可聚合的抑制剂。

[0171] 因为过量加入这些聚合抑制剂可降低固化速度,所以优选在共混之前测定能够预防聚合的量。聚合抑制剂的量优选低于总油墨或液体的 5wt%,更优选低于 3wt%。

[0172] 表面活性剂

[0173] 辐射可固化组合物和油墨可含有表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子、阳离子、非离子或两性离子的,且加入的总量基于辐射可固化组合物或油墨总重量计通常小于 10wt%,特别是基于辐射可固化组合物或油墨总重量计总计小于 5wt%。

[0174] 合适的表面活性剂包括公开于作为具体引用结合到本文中的 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) 的 [0283]-[0291] 段的表面活性剂。

[0175] 着色剂

[0176] 用于辐射可固化油墨中的着色剂可以是染料、颜料或其组合。可使用有机和 / 或无机颜料。着色剂优选颜料或聚合物染料, 最优选颜料。

[0177] 颜料可以是黑色、白色、青色、品红、黄色、红色、橙色、紫色、蓝色、绿色、棕色、其混合物等。该彩色颜料可选自公开于 HERBST, Willy, 等. *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications*. 第三版. Wiley-VCH, 2004. ISBN 3527305769 的颜料。

[0178] 合适的颜料公开于 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) 的 [0128]-[0138] 段。

[0179] 合适的颜料包括上述特定优选颜料的混合晶体。混合晶体也称为固溶体。例如, 在一定条件下不同的喹吖啶酮互相混合以形成固溶体, 固溶体与化合物的物理混合物和化合物本身二者都完全不同。在固溶体中, 组分的分子进入相同晶格内, 通常但不总是一种组分的晶格内。所得结晶固体的 x- 射线衍射图是该固体的特征, 并可与相同比例的相同组分的物理混合物的图明显区分。在此类物理混合物中, 可区别每种组分的 x- 射线图, 而许多这些线的消失是形成固溶体的标准之一。市售实例是 Ciba Specialty Chemicals 的 Cinquasia™ Magenta RT-355-D。

[0180] 在辐射可固化油墨中还可使用颜料的混合物。对于一些喷墨应用, 优选中性黑色喷墨油墨, 并可例如通过将黑色颜料和青色颜料混合入油墨内获得。喷墨应用还可需要一种或多种斑点颜色 (spot color), 例如用于包装喷墨印刷或织物喷墨印刷。银色和金色经常是喷墨海报印刷和销售点展示的所需颜色。

[0181] 非有机颜料可用于彩色喷墨油墨中。特定的优选颜料是 C. I. Pigment Metal 1、2 和 3。无机颜料的示例性实例包括红氧化铁 (III)、镉红、群青蓝、普鲁士蓝、氧化铬绿、钴绿、琥珀色、钛黑和合成铁黑。

[0182] 在喷墨油墨中的颜料颗粒应足够小以容许油墨自由流动穿过喷墨印刷装置, 尤其在喷射喷嘴处。同样合乎需要的是使用最大色强度的小颗粒以减慢沉降。

[0183] 数均颜料粒度优选为 0.050-1 μm , 更优选为 0.070-0.300 μm , 特别优选为 0.080-0.200 μm 。最优选, 数均颜料粒度不大于 0.150 μm 。平均粒度小于 0.050 μm 由于降低耐光性而不太合乎需要, 但主要还是因为非常小的颜料颗粒或其个别颜料分子在食品包装应用中仍然可被提取。基于动态光散射原理用 Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus 测定颜料颗粒的平均粒度。将油墨用乙酸乙酯稀释至 0.002wt% 的颜料浓度。BI90plus 的测量设置是: 在 23°C 运行 5 次, 90° 角, 波长 635nm 和制图法 = 校正函数。

[0184] 但是对于白色辐射可固化油墨, 白色颜料的数均颗粒直径优选为 50-500nm, 更优选为 150-400nm, 最优选为 200-350nm。当平均直径小于 50nm 时不能获得足够的遮盖力, 而且当平均直径超过 500nm 时油墨的贮存能力和喷出适合性容易降低。最好通过光子相关谱在 633nm 波长用 4mW HeNe 激光器对着色喷墨油墨的稀释样品测定数均颗粒直径。所用合适的粒度分析仪是购自 Goffin-Meyvis 的 Malvern™ nano-S。样品可以例如通过将一滴油墨加入含有 1.5mL 乙酸乙酯的试管内并混合直至获得均匀样品制备。测量的粒度是由 6 次 20 秒运行组成的 3 个连续测量的平均值。

[0185] 合适的白色颜料由 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) 的 [0116] 中表 2 给出。白色颜料优选折光率大于 1.60 的颜料。可以单种或组合使用白色颜料。优选二氧化钛用作

折光率大于 1.60 的颜料。合适的二氧化钛颜料公开于 WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) 的 [0117] 和 [0118]。

[0186] 存在的颜料是 0.01-10% 重量, 优选 0.1-5% 重量, 各自基于辐射可固化油墨总重量计。对于白色辐射可固化油墨, 白色颜料存在的量优选为油墨组合物重量的 3% -30%, 更优选 5% -25%。小于 3% 重量的量不能实现足够的遮盖力, 并通常表现非常差的贮存稳定性和喷射特性。

[0187] 通常颜料通过分散剂比如聚合物分散剂稳定在分散介质中。但是, 可将颜料的表面改性以获得所谓“可自分散的”或“自分散的”颜料, 即可以不需要分散剂地分散在分散介质中的颜料。

[0188] 分散剂

[0189] 分散剂优选是聚合物分散剂。典型的聚合物分散剂是两种单体但可含有三种、四种、五种或甚至更多种单体的共聚物。聚合物分散剂的特性取决于单体的性质及其在聚合物中的分布。合适的共聚物分散剂具有下列聚合物组成:

[0190] • 统计学上聚合的单体 (如聚合成 ABBAABAB 的单体 A 和 B);

[0191] • 交替聚合的单体 (如聚合成 ABABABAB 的单体 A 和 B);

[0192] • 梯度 (锥形) 聚合的单体 (如聚合成 AAABAABBABBB 的单体 A 和 B);

[0193] • 嵌段共聚物 (如聚合成 AAAAABBBBBB 的单体 A 和 B) 其中每种嵌段的嵌段长度 (2、3、4、5 或甚至更多) 对于聚合物分散剂的分散能力是重要的;

[0194] • 接枝共聚物 (接枝共聚物由聚合物主链和与主链连接的聚合物侧链组成); 和

[0195] • 这些聚合物的混合形式, 如嵌段梯度共聚物。

[0196] 合适的聚合物分散剂列出于作为具体引用结合到本文中的 EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) 的“分散剂”部分, 更具体来讲在 [0064]-[0070] 和 [0074]-[0077] 中。

[0197] 聚合物分散剂优选具有 500-30000、更优选 1500-10000 的数均分子量 M_n 。

[0198] 聚合物分散剂优选具有小于 100000、更优选小于 50000 且最优选小于 30000 的重均分子量 M_w 。

[0199] 聚合物分散剂优选具有小于 2、更优选小于 1.75 且最优选小于 1.5 的多分散性 PD。

[0200] 聚合物分散剂的市售实例如下:

[0201] • 购自 BYK CHEMIE GMBH 的 DISPERBYK™ 分散剂;

[0202] • 购自 NOVEON 的 SOLSPERSE™ 分散剂;

[0203] • 来自 DEGUSSA 的 TEGO™ DISPERS™ 分散剂;

[0204] • 来自 MÜNZING CHEMIE 的 EDAPLAN™ 分散剂;

[0205] • 来自 LYONDELL 的 ETHACRYL™ 分散剂;

[0206] • 来自 ISP 的 GANEX™ 分散剂;

[0207] • 来自 CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC 的 DISPEX™ 和 EFKA™ 分散剂;

[0208] • 来自 DEUCHEM 的 DISPONER™ 分散剂; 和

[0209] • 来自 JOHNSON POLYMER 的 JONCRYL™ 分散剂。

[0210] 特别优选的聚合物分散剂包括 NOVEON 的 Solsperser™ 分散剂、CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC 的 Efka™ 分散剂和 BYK CHEMIE GMBH 的 Disperbyk™ 分散剂。特别优选的

分散剂是 NOVEON 的 SolspersTM 32000、35000 和 39000 分散剂。

[0211] 基于颜料重量计,优选聚合物分散剂的用量为 2-600wt%,更优选 5-200wt%。

[0212] 分散协合剂

[0213] 分散协合剂通常由阴离子部分和阳离子部分组成。分散协合剂的阴离子部分表现一定的与彩色颜料的分子相似性,而分散协合剂的阳离子部分由一种或多种质子和 / 或阳离子组成以补偿分散协合剂阴离子部分的电荷。

[0214] 优选加入小于聚合物分散剂的量的协合剂。聚合物分散剂 / 分散协合剂的比率取决于颜料,应当用实验测定。通常将比率 wt% 聚合物分散剂 / wt% 分散协合剂选择为 2 : 1-100 : 1,优选 2 : 1-20 : 1。

[0215] 可市售获得的合适的分散协合剂包括 NOVEON 的 SolspersTM 5000 和 SolspersTM 22000。

[0216] 用于品红油墨的特别优选的颜料是二酮吡咯并吡咯颜料或喹吡啶酮颜料。合适的分散协合剂包括公开于 EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS)、EP 1790696 A (AGFA GRAPHICS)、WO 2007/060255 (AGFA GRAPHICS) 和 EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS) 的分散协合剂。

[0217] 在分散 C. I. Pigment Blue 15:3 时,优选使用磺酸化 Cu- 酞菁分散协合剂,如 NOVEON 的 SolspersTM 5000。用于黄色喷墨油墨的合适的分散协合剂包括公开于 EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS) 的分散协合剂。

[0218] 辐射可固化油墨的制备

[0219] 平均粒度和分布是喷墨油墨的重要特点。油墨可通过在分散剂的存在下在分散介质中将颜料沉淀或研磨来制备。

[0220] 混合装置可包括压力捏合机、开放式捏合机、行星式搅拌机、溶解器和 Dalton Universal Mixer。合适的研磨和分散装置是球磨、珍珠磨、胶体磨、高速分散器、双滚筒机、砂磨机、涂料调节器和三滚筒机。分散体还可用超声能制备。

[0221] 许多不同类型的材料可用作研磨介质,比如玻璃、陶瓷、金属和塑料。在优选实施方案中,研磨介质可包含颗粒,优选形状基本上为球形,如基本上由聚合物树脂组成的珠或钕稳定的氧化锆珠。

[0222] 在混合、研磨和分散过程中,每种过程都伴随冷却进行以预防热的积累,对于辐射可固化油墨则尽可能在其中已基本排除光化辐射的光条件下进行。

[0223] 油墨可含有多于一种的颜料,油墨可用每种颜料的单独分散体制备,或者备选地,在制备分散体时可将几种颜料混合和共研磨。

[0224] 分散过程可以连续、分批或半分批模式进行。

[0225] 磨机磨料成分的优选量和比率将根据具体材料和预期应用而变化很大。研磨混合物的内含物包含磨机磨料和研磨介质。磨机磨料包含颜料、聚合物分散剂和液体载体。对于喷墨油墨,颜料在磨机磨料中存在的量通常为 1-50wt%,不包括研磨介质。颜料与聚合物分散剂的重量比是 20 : 1-1 : 2。

[0226] 研磨时间可变化很大,取决于颜料、选择的机械工具和停留条件、初始和所需的终粒度等。在本发明中可制备平均粒度小于 100nm 的颜料分散体。

[0227] 在研磨完成后,将研磨介质从研磨的微粒产物(呈干燥或液体分散体形式)用常规分离技术分离,比如通过过滤、用网筛过筛等。经常将筛建入磨机如砂磨机内。优选将研

磨的颜料浓缩物通过过滤与研磨介质分离。

[0228] 一般来讲,合乎需要的是将油墨制备成浓缩磨机磨料的形式,随后将其稀释至适当浓度用于印刷系统。这种技术使能够用设备制备更大量的着色油墨。通过稀释,将油墨调节至所需的粘度、表面张力、颜色、色度、饱和密度和印刷覆盖区域用于特定应用。

[0229] 喷墨印刷工具

[0230] 本发明的可固化组合物和油墨可通过一个或多个印刷头喷射,所述印刷头将油墨小滴以受控方式通过喷嘴喷出在油墨接收表面上,该表面相对于印刷头移动。

[0231] 喷墨印刷系统的优选印刷头是压电头。压电喷墨印刷是基于当对其施加电压时压电陶瓷换能器的移动。电压的施加改变压电陶瓷换能器在印刷头中的形状产生空隙,然后将其用油墨填充。当再次除去电压时,陶瓷扩大为其原有形状,从印刷头喷出油墨滴。但是本发明的喷墨印刷方法不限于压电喷墨印刷。可使用其它喷墨印刷头,包括各种类型,比如连续型以及热、静电和声学的按需滴落型。

[0232] 在高印刷速度下,油墨必须很容易从印刷头喷出,这对油墨的物理特性有许多约束,如在可在 25°C -110°C 变化的喷射温度下低粘度,表面能以便印刷头喷嘴可形成必需的小滴,能够快速转化至干燥印刷区的均匀油墨, ...

[0233] 喷墨印刷头正常在横跨移动的油墨接收表面的方向上来回扫描。在返回途中喷墨印刷头经常不印刷。双向印刷优选用于获得高面积通量。另一种优选印刷方法是通过“单趟印刷法”,可通过使用页宽喷墨印刷头或覆盖油墨接收表面整个宽度的多个交错喷墨印刷头进行。在单趟印刷过程中,喷墨印刷头通常保持静止,在喷墨印刷头下输送油墨接收表面。

[0234] 固化工具

[0235] 本发明的可固化组合物和油墨可通过将它们暴露于光化辐射,优选通过紫外线辐射固化。

[0236] 在喷墨印刷时,固化工具可与喷墨印刷机的印刷头组合排列,随其移动以便可固化组合物在喷射后非常短时间内暴露于固化辐射。

[0237] 在此类排列中,可能难以提供与印刷头连接并随其移动的足够小的辐射源。因此,可采用静止固定的辐射源,如固化 UV- 光源,通过柔性辐射传导工具比如光纤束或内反射柔管与辐射源连接。

[0238] 备选地,可通过包括在辐射头上的镜子的镜子排列将光化辐射从固定来源供应至辐射头。

[0239] 被安排不随印刷头移动的辐射源,还可以是横跨待固化油墨接收表面延伸并靠近印刷头横向路径的狭长辐射源,以便在该辐射源下方,分步或连续经过印刷头形成的图像的后续各行。

[0240] 任何紫外线光源,只要发射光的部分可被光引发剂或光引发剂系统吸收,都可用作辐射源,比如高或低压汞灯、冷阴极管、黑光灯、紫外线 LED、紫外线激光器和闪光灯。其中,优选来源是表现具有 300-400nm 主波长的相对长的波长的 UV- 贡献的来源。具体来讲,优选 UV-A 光源,因为它的光散射减小导致更有效的内部固化。

[0241] UV 辐射通常分为如下的 UV-A、UV-B 和 UV-C :

[0242] • UV-A :400nm-320nm

[0243] • UV-B :320nm-290nm

[0244] • UV-C :290nm-100nm。

[0245] 而且,可以用不同波长或照度的两种光源连续或同时使图像固化。例如,可选择第一种 UV- 源富含 UV-C,特别是在 260nm-200nm 范围。然后第二种 UV- 源可富含 UV-A,如掺杂镓的灯,或者 UV-A 和 UV-B 均高的不同的灯。已发现使用两种 UV- 源具有优点如固化速度快和固化程度高。

[0246] 为了有助于固化,喷墨印刷机经常包括一个或多个氧消耗单元。氧消耗单元放置一层氮气或其它相对惰性的气体(如 CO₂),具有可调节的位置和可调节的惰性气体浓度,以减小固化环境中的氧浓度。残留的氧水平通常维持低至 200ppm,但通常在 200ppm-1200ppm 范围。

实施例

[0247] 材料

[0248] 除非另外指定,用于下列实施例的所有材料很容易购自 Aldrich Chemical Co. (Belgium)。

[0249] 所用水是去离子水。

[0250] DPGDA 是 SARTOMER 的二丙烯酸二丙二醇酯。

[0251] VEEA 是丙烯酸 2-(乙烯基乙氧基)乙基酯,购自 NIPPON SHOKUBAI, Japan 的二官能单体。

[0252] VEEM 是甲基丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯,购自 NIPPON SHOKUBAI, Japan 的二官能单体。

[0253] M600 是六丙烯酸二季戊四醇酯,为购自 RAHN AG 的 Miramer™ M600 的缩写。

[0254] Genopol™ TX 是购自 Rahn AG 的低聚物噻吨酮。

[0255] Genopol™ AB 是购自 Rahn AG 的低聚物 4- 二甲基苯甲酸衍生物。

[0256] 丙烯酸异癸酯是购自 Sartomer 的 SR395。

[0257] Lewatit™ M600MB 来自 BAYER。

[0258] S35000 是 SOLSPERSE™ 35000 的缩写,来自 NOVEON 的聚乙烯亚胺-聚酯超分散剂。

[0259] Hostaperm™ Blue P-BFS,购自 CLARIANT 的青色颜料 (C. I. Pigment Blue 15:4)。

[0260] Byk™-333 是购自 BYK CHEMIE GMBH 的表面活性剂。

[0261] PET100 是 100 μ m 未涂胶层的 PET 衬底,背侧是具有抗静电特性的防粘连层,以 P100C PLAIN/ABAS 购自 AGFA-GEVAERT。

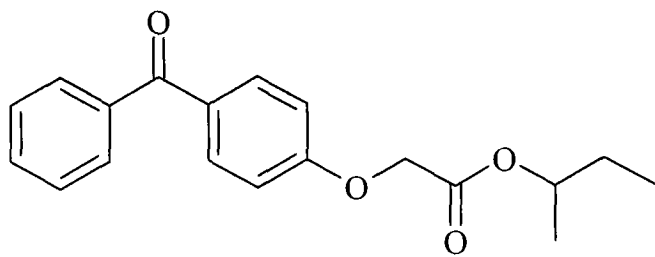
[0262] Genorad™ 16 是 RAHN AG 的聚合抑制剂。

[0263] DCC 是二环己基碳二亚胺。

[0264] DCU 是二环己基脲 (dicyclohexylureum)。

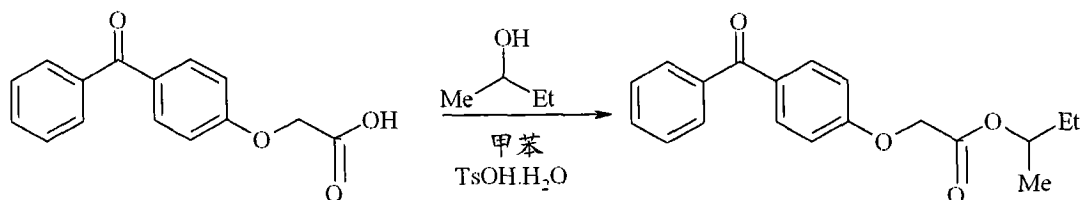
[0265] COMPINI-1 是具有以下结构的二苯酮型抑制剂:

[0266]



[0267] COMPINI-1 如下合成：

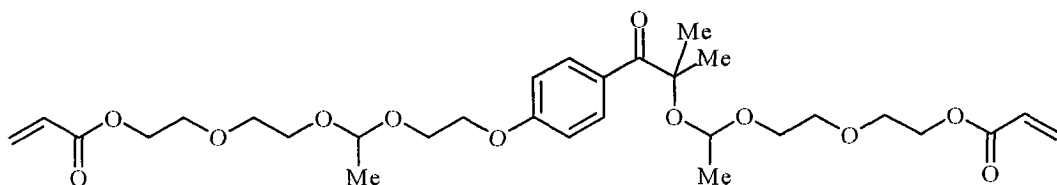
[0268]



[0269] (4-苯甲酰基苯氧基)-乙酸根据 Chen 等, *Macromolecular Chemistry and Physics* (2007), 208(15), 1694-1706 制备。使 25.6g (0.10mol) (4-苯甲酰基苯氧基)-乙酸溶于 100mL 甲苯和 30mL 二甲基乙酰胺中。加入 14.8g (0.20mol) 仲丁醇和 28g (0.15mol) 对甲苯磺酸。将反应混合物在共沸除去水的条件下回流。加入 250mL 乙酸乙酯, 用 200mL 1N NaOH 提取混合物。将有机流分用 MgSO_4 干燥, 减压除去溶剂。分离呈白色结晶化合物的 COMPINI-1。分离 29.8g (95%) COMPINI-1。

[0270] Type I 是具有以下结构的 α -烷氧基-酮 Norrish type I 引发剂：

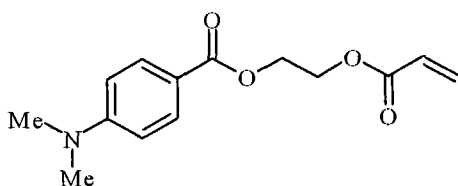
[0271]



[0272] 该引发剂已根据以下步骤制备：将 80g (0.36mol) 由 Ciba Specialty Chemicals 供应的 Darocure 2959 加入 177.05g (0.95mol) 丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙基酯和 80mL 乙酸乙酯的混合物内。加入 1.6g BHT (7.1mmol) 和 532 μL (6.9mmol) 三氟乙酸, 将混合物加热至 70°C。让反应在 70°C 继续 8 小时。离子交换剂 1 的激活：将 25g Lewatit™ M600MB 用 75mL 1N 氢氧化钠溶液处理并搅拌 2 小时。将离子交换剂过滤分离, 用水洗涤几次并干燥直至恒重。让反应混合物冷却至室温, 加入 20g 活化离子交换剂 1。将混合物在室温下搅拌 1 小时。过滤除去离子交换剂, 减压除去乙酸乙酯。通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析来分析可聚合的 Type I 引发剂, 证明是在丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙基酯中的 86w% 溶液。将溶液就这样用于辐射可固化组合物中。

[0273] COINI-1 是具有以下结构的 4-二甲基氨基-苯甲酸衍生物：

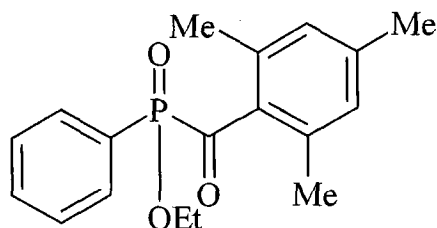
[0274]



[0275] 合成已公开于 EP 2033949 A (AGFA GRAPHICS) 的实施例 1。

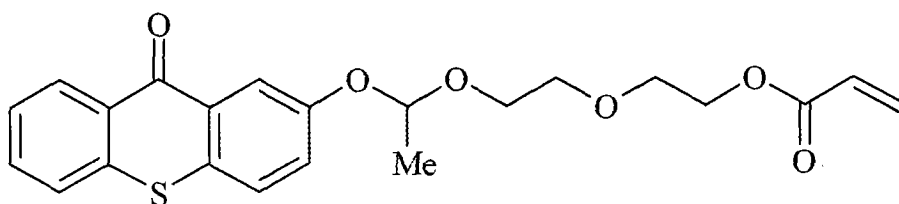
[0276] COMPINI-2 是 Lucirin TP0-L, 由 BASF 供应：

[0277]



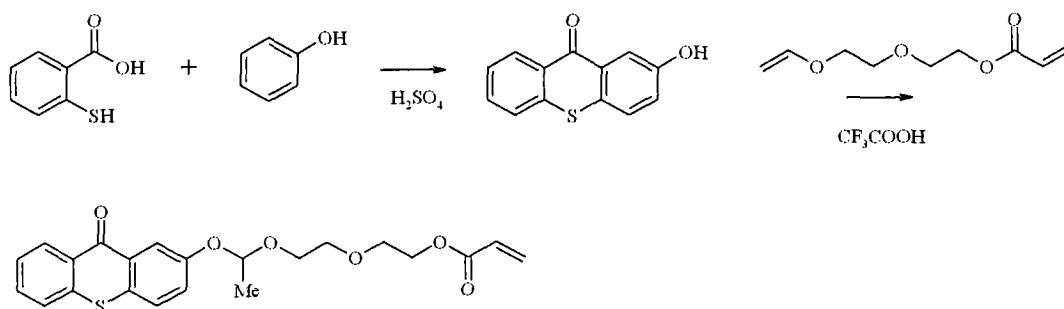
[0278] Type II 是具有以下结构的可聚合的噻吨酮：

[0279]



[0280] 引发剂根据以下流程制备：

[0281]



[0282] 2-羟基-9H-噻吨-9-酮的制备：

[0283] 使 90.8g (0.59mol) 硫代水杨酸溶于 840mL 浓硫酸中。加入 240g (2.54mol) 苯酚，温度上升至 75℃。让反应继续 2 小时，同时缓慢冷却至室温。将反应混合物在 60℃ 缓慢加入 1300mL 水中。让混合物冷却至室温，将粗制 2-羟基-9H-噻吨-9-酮过滤分离。使粗制 2-羟基-9H-噻吨-9-酮悬浮于 150mL 冰和 200mL 水中。用 5N KOH 将 pH 调节至 13.5。完成溶解后，用乙酸将 pH 调节至 5.4。将 2-羟基-9H-噻吨-9-酮过滤分离，并在 75℃ 用 200mL 水处理 30 分钟。将 2-羟基-9H-噻吨-9-酮过滤分离、洗涤和干燥。分离 30g 2-羟基-9H-噻吨-9-酮。

[0284] Type II 的制备：

[0285] 使 28.2g (0.13mol) 2-羟基-9H-噻吨-9-酮悬浮于 204.8g (1.1mol) 丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙基酯中。加入 0.5g BHT。将反应混合物加热至 70℃，加入 0.37mL (4.8mmol) 三氟乙酸。在 70℃ 让反应继续 3 小时。让反应混合物冷却至室温，加入 35g 活化离子交换剂 1。将混合物在室温下搅拌 1 小时。过滤除去离子交换剂，丙烯酸 2-[2-[1-(9-氧代-9H-噻吨-2-基氧基)-乙氧基]-乙氧基]乙酯在 VEEA 中的溶液就这样用于辐射可固化组合物中。

[0286] 测量方法

[0287] 1. ^1H -NMR 谱的测量

[0288] ^1H -NMR 谱如下记录：使 100mg 每种预制剂的样品溶于 0.7mL CDCl_3 中。加入 TMS 作为位移参考。将波谱记录在 600MHz Varian 波谱仪上（谱窗 10924Hz（ $\sim 18\text{ppm}$ ），采集时间 5s，弛豫延迟 10s，脉冲宽度 45deg，瞬态数：32）。

[0289] 2. 固化度

[0290] 在用 UV 光固化后立即在涂层上测试固化度。用 Q-tip 工具摩擦固化涂层。当表面不损伤时，涂层完全固化。当可以损伤一些固化涂层时，涂层只是部分固化。当整个固化涂层都损伤时，涂层不固化。

[0291] 3. 固化速度

[0292] 将在 Fusion DRSE-120 传送机上的固化速度定义为固化样品需要灯的最大输出的百分数。数字越低固化速度越高。当用 Q-tip 刮划也没有可见的损伤时将样品视为完全固化。

[0293] 超过灯的最大输出 100% 的百分数意味着必须减小传送带的速度以使样品在灯的最大输出完全固化。百分数越高，带必须减慢越多。固化速度 160% 意味着在灯的最大输出下带速为 12.5m/min。150% - 200% 的百分数视为实际使用的界限。高于 200% 的百分数视为在实际使用范围之外，不测量更高的百分数。

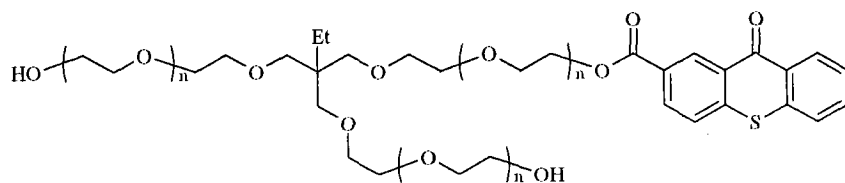
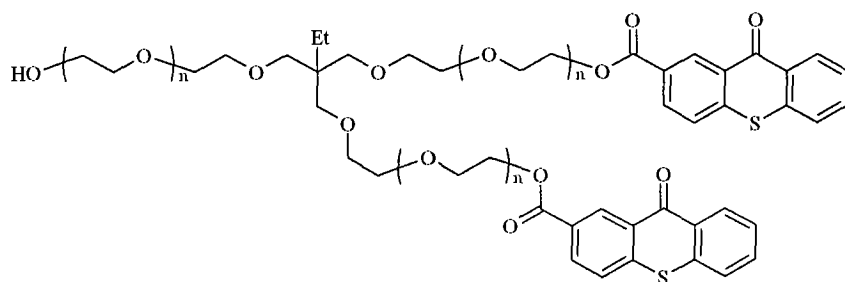
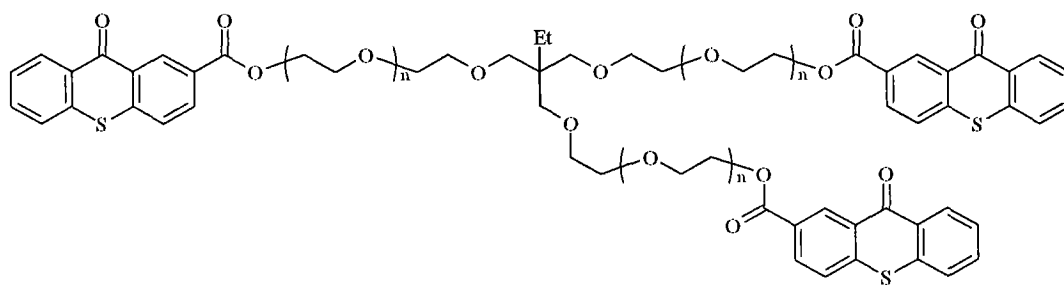
[0294] 实施例 1

[0295] 本实施例说明本发明聚合物减小的可提取性。

[0296] 聚合物噻吨酮的衍生，POLY-7 的合成：

[0297] 用 ^1H -NMR 和 HPLC 分析 GenopolTM TX（由 Rahn A. G. 供应）。发现它是化合物的混合物。在混合物中的主要组分证明具有以下结构：

[0298]

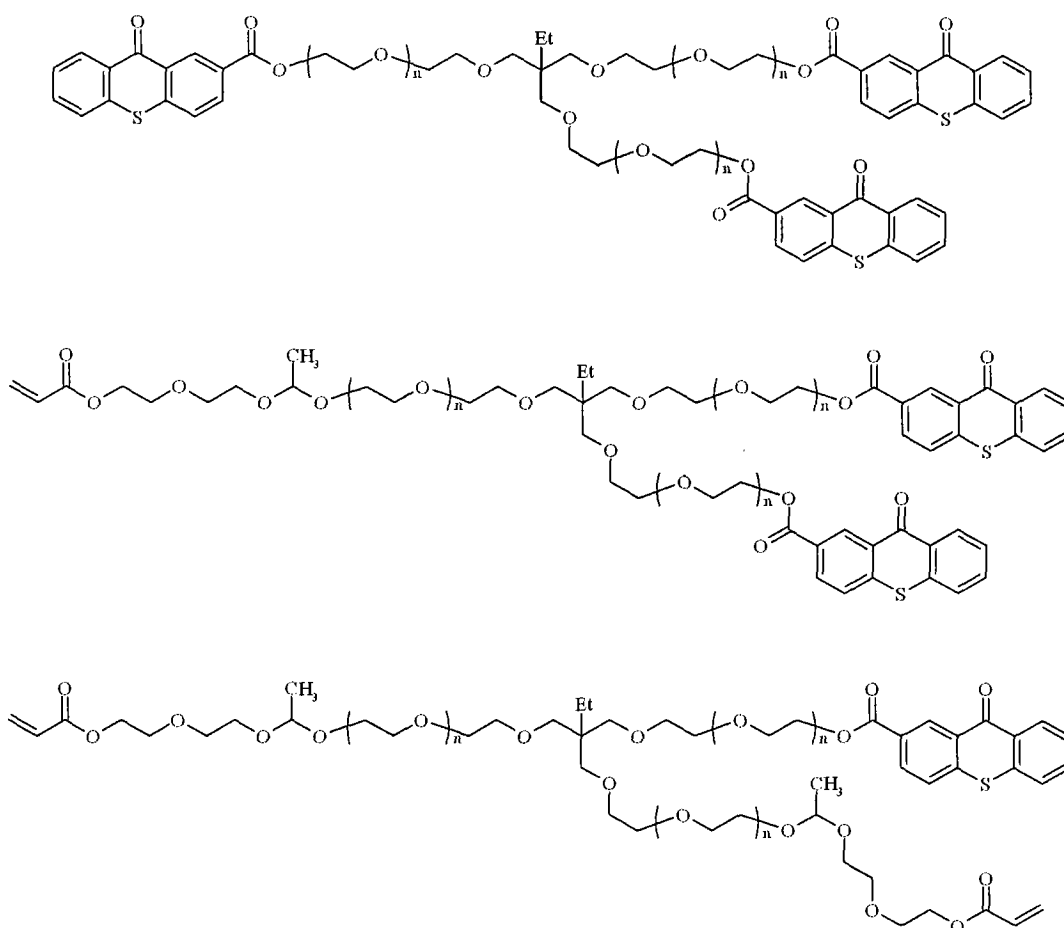


[0299] 用 ^1H -NMR 测定平均酯化度。在供应的批料中,平均 1.5 个羟基转化为噻吨酮酯,导致平均剩余 1.5 个羟基。每种酯化度都显示一种乙氧基化程度的分布,导致低聚物的复杂混合物,既具有羟基也具有噻吨酮端基。

[0300] 预制剂 1 的制备 :

[0301] 根据以下步骤,将聚合物引发剂进一步转化为可聚合的聚合物光引发剂,产生聚合物的混合物,具有以下结构作为主要组分 :

[0302]



[0303] 离子交换剂的预处理:将 25g Lewatit™ M600MB 用 75mL 1N 氢氧化钠处理,并搅拌 2 小时。将离子交换剂过滤分离,用水洗涤几次和干燥直至恒重。

[0304] 使 10g Genopol™TX 溶于 30g 丙烯酸 2-(2- 乙烯氧基乙氧基) 乙基酯中。加入 125mg 三氟乙酸,让反应在 50℃ 继续 16 小时。让反应混合物冷却至室温。加入 25g 预处理的离子交换剂,将混合物在室温下搅拌 1 小时。过滤除去离子交换剂以得到预制剂 1。

[0305] 用 LCMS 分析混合物。使 1mg 预制剂 1 溶于 20mL 乙腈中,并用流动注射 LCMS (阳性模式, combi ESI-APCI, 流速: 0.5ml/min, 操作温度: 40℃, 洗脱剂: MeOH, 10% 乙酸铵, 质量范围 500–1400) 分析。LCMS 分析表明羟基的完全转化。预制剂 1 可直接用于制备辐射可固化组合物。

[0306] 辐射可固化组合物的制备和评价

[0307] 制备浓缩颜料分散体 Dispersion 1, 这是通过用 DISPERLUX™ YELLOW075 (来自 DISPERLUX S. A. R. L., Luxembourg) 将 466.7g 30wt% 的 S35000 聚合物分散剂在 VEEA 中的溶液、86.3g VEEA、7.0g 稳定剂 Genorad™16 和 140.0g Hostaperm™ Blue P-BFS 混合 30 分钟,接着用 0.4mm 直径钨稳定的氧化锆珠 (来自 TOSOH Co. 的“高耐磨氧化锆研磨介质”) 在 Eiger Lab Bead 磨 (来自 EIGER TORRANCE Ltd.) 中研磨该混合物。将砂磨机的 52% 用研磨珠填充,在以 4250rpm 研磨 220 分钟过程中用水冷却。在研磨后用滤布将分散体与珠分离。浓缩颜料分散体 Dispersion 1 具有用 Malvern™ nano-S 粒度分析仪测量为 113nm 的平均粒度和在 10s^{-1} 和 25℃ 为 129mPa·s 的粘度。

[0308] 预制剂 1 直接用于制备本发明的辐射可固化组合物。

[0309] 将可聚合的聚合物光引发剂 POLY-7 的可提取性与原料 Genopol™ TX 在相同组合

物中的可提取性相比。比较的辐射可固化组合物 COMP-1 至 COMP-5 根据表 2 制备。本发明的辐射可固化组合物 INV-1 至 INV-5 根据表 3 制备。重量% (wt%) 是基于辐射可固化组合物的总重量计。

[0310] 表 2

[0311]

wt%:	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5
DPGDA	14.40	13.15	10.90	14.40	13.15
M600	16.30	16.30	16.30	16.30	16.30
VEEA	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
Genopol™ TX	4.75	4.75	4.75	1.25	2.50
Genopol™ AB	1.25	2.50	4.75	4.75	4.75
丙烯酸异癸酯	18.30	18.30	18.30	18.30	18.30
Dispersion 1	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00

[0312] 表 3

[0313]

wt% :	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5
DPGDA	14.40	13.15	10.90	14.40	13.15
M600	16.30	16.30	16.30	16.30	16.30
VEEA	15.75	15.75	15.75	26.25	22.5
预制剂 1	19.00	19.00	19.00	5.00	10.00
Genopol™ AB	1.25	2.50	4.75	4.75	4.75
丙烯酸异癸酯	18.30	18.30	18.30	18.30	18.30
Dispersion 1	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00

[0314] 将 30mg Byk™-333 加入每一种比较的和本发明的辐射可固化组合物中。

[0315] 辐射可固化组合物的涂布和固化

[0316] 用刮条涂布机和 10 μm 铁丝刮条 (wired bar) 将自由基可固化液体 COMP-1 至 COMP-5 和 INV-1 至 INV-5 涂在 PET100 衬底上。每种涂布样品都用配备 Fusion VPS/I600 灯 (D-bulb) 的 Fusion DRSE-120 传送机固化, 该机器将样品在 UV-灯下在传送带上以 10m/min 的速度输送 2 次。样品在氮惰性条件下固化。在将涂布的样品放在传送带上之前, 将涂布的样品安装在金属板上, 并在板的上方放置具有非 UV-吸收石英玻璃窗的 1cm 高金属架, 以便与内部的涂布样品形成气密室。然后, 通过将纯氮气引入该室内 30 秒用氮气代替室内

截留空气。发现所有固化的样品都完全固化。

[0317] 可提取低聚物噻吨酮的量的评价

[0318] 然后评价每种固化样品 COMP-1 至 COMP-5 和 INV-1 至 INV-5 的可提取低聚物噻吨酮的量。

[0319] 将两种 COMP-1 至 5 和 INV-1 至 INV-5 的 7.068cm^2 样品放入 50mL 烧杯内,用超声用 4.5mL 乙腈提取 30 分钟。将提取物转移至 5mL 容量瓶内。将样品用小量乙腈漂洗 2 次,将漂洗溶剂转移至 5mL 容量瓶内直至将体积调节至 5mL。将溶液充分混合,用 0.45mm 滤器过滤。将 10mL 各样品注在 HPLC 上。

[0320] 与每种比较的和本发明的引发剂的已知浓度的参考样品相比测定浓度,参考样品在与提取样品相同的条件下洗脱。

[0321] 假定各样品的总涂层重量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0322] 使用由 Alltech 供应的 Alltime C18 5mm 柱 ($150\times 3.2\text{mm}$)。在 40°C 温度使用 $0.5\text{mL}/\text{min}$ 流速。用在 254nm 的 DAD 检测器检测提取的引发剂。

[0323] 以下 HPLC 方法用于所有样品。

[0324] 洗脱剂 A : H_2O

[0325] 洗脱剂 B : CH_3CN

[0326] 表 4

[0327]

时间 (min)	%洗脱剂 A	%洗脱剂 B
0	55	45
6	55	45
11	0	100
30	0	100
31	55	45
38	55	45

[0328] 结果总结于表 4。将结果用食品 ppb 表示。如上所述测定以 μg 表示的在 14.136cm^2 中可提取的低聚物噻吨酮的量。将其再计算为 600cm^2 ,相当于 1 升立方体的表面。可提取的低聚物噻吨酮的再计算量相当于可提取入 1 升食品刺激剂内的最大量,将其定义为食品 ppb。

[0329] 表 5

[0330]

辐射可固化组合物	可提取的低聚物噻吨酮 (食品 ppb)
COMP-1	3133

INV-1	594
COMP-2	3127
INV-2	354
COMP-3	561
INV-3	105
COMP-4	1150
INV-4	172
COMP-5	2714
INV-5	380

[0331] 根据表 5 显然的是,将羟基官能化低聚物噻吨酮系统地转化为可聚合的低聚物噻吨酮导致可提取的残留物明显减少。

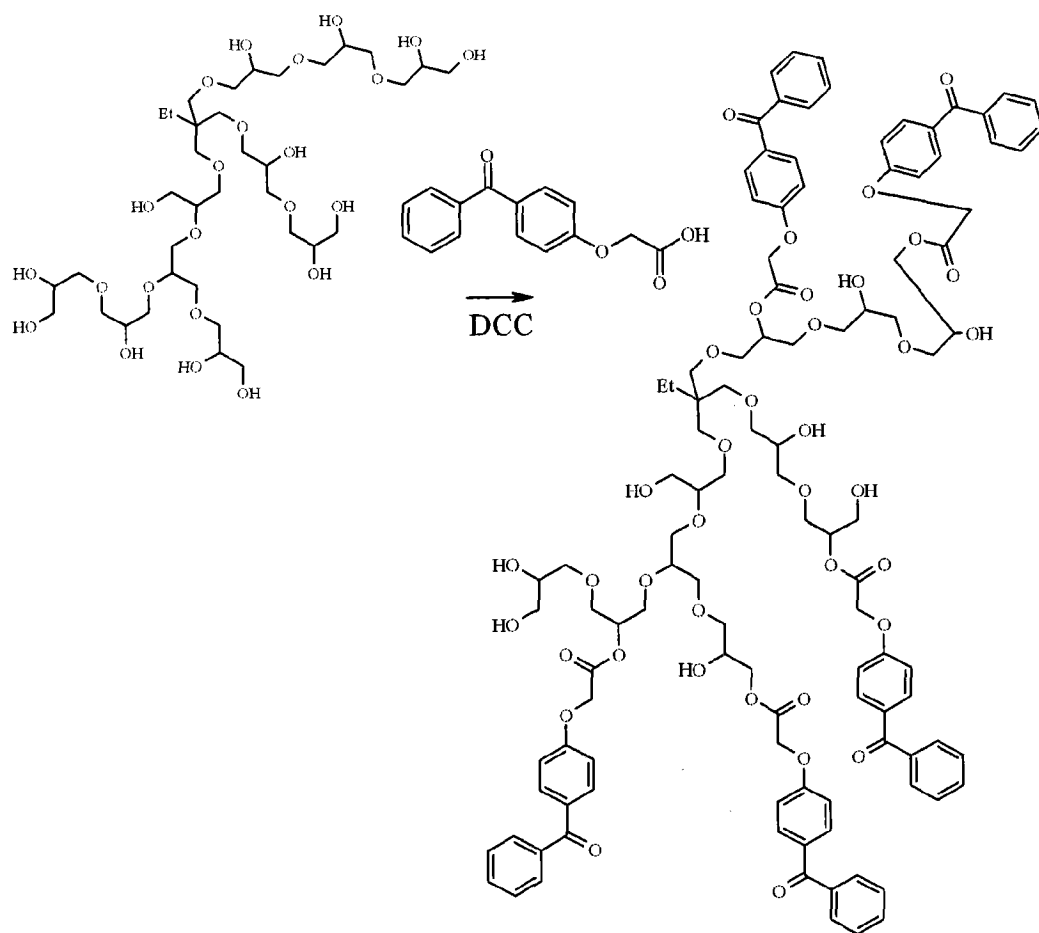
[0332] 实施例 2

[0333] 本实施例说明可聚合的聚合物光引发剂 POLY-8 和 POLY-11 的合成。

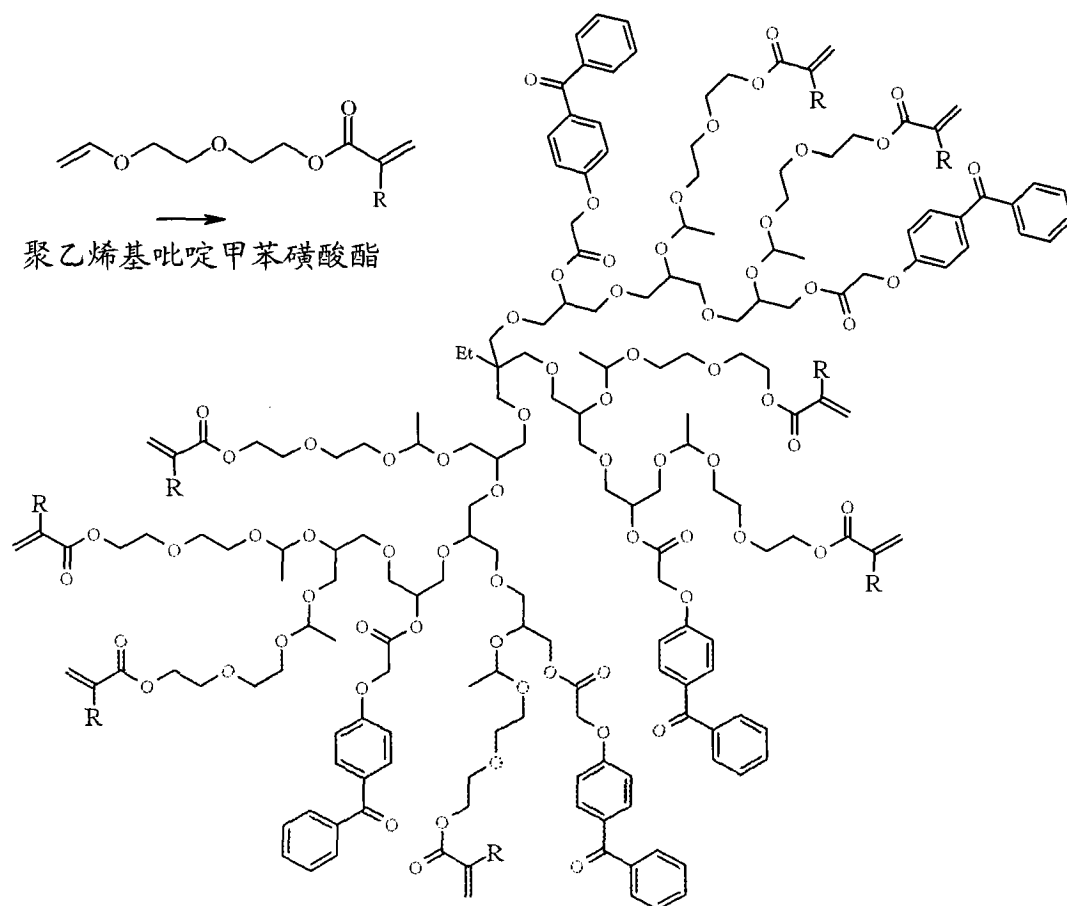
[0334] 合成

[0335] 聚合物光引发剂 POLY-8 和 POLY-11 根据以下反应流程制备：

[0336]



[0337]



[0338] 其中 POLY-8 中的 R = H, POLY-11 中的 R = Me

[0339] 中间体二苯酮衍生的聚缩水甘油的制备

[0340] 使 8g 平均分子量为 2000 的超支化聚缩水甘油 (根据 W02000/37532 (Bayer A. -G.) 和 Sunder A. 等, *Macromolecules*, 32, 4240-4246 (1999) 制备) 在 40 °C 溶于 200mL 二甲基乙酰胺中。加入 12.9g (62mmol) DCC, 将混合物搅拌 30 分钟。加入 13.3g (52mmol) 2-(4-苯甲酰基苯氧基)-乙酸, 在 60 °C 使反应继续 16 小时。过滤除去沉淀的 DCU, 减压蒸发溶剂。将残留物用 150mL 二氯甲烷处理, 并使混合物冷却至 0 °C。1 小时后, 过滤除去沉淀的 DCU, 并减压蒸发溶剂。将二苯酮取代的超支化聚缩水甘油通过制备大小排阻层析在 60×2.5cm 柱上纯化, PL-gel 10 微米, 孔径 = 500Å, Mw 范围: 500-30000, 由 Polymer Laboratories 供应, 使用四氢呋喃、5% 乙酸作为洗脱剂, 流速为 10mL/min, 产物载量为每次运行 200mg。将汇集的流分减压蒸发。使残留物再溶于 1000mL 二氯甲烷中, 用 500mL 盐水提取, 经 MgSO₄ 干燥, 减压除去溶剂。分离 6.5g 二苯酮取代的聚缩水甘油。¹H-NMR- 分析显示分离的聚合物平均被 7 个二苯酮部分取代。

[0341] POLY-8 的合成

[0342] 在 70 °C 使 4.5g 二苯酮衍生的超支化聚缩水甘油溶于 11.5mL (12g, 65mmol) VEEA 中。加入 18mg 由 Aldrich 供应的 25% 二乙烯基苯交联的聚乙烯基吡啶甲苯磺酸酯树脂, 让反应在 70 °C 继续 4 小时, 在室温再继续 16 小时。过滤除去催化剂, POLY-8 在 VEEA 中的溶液就这样用于实施例 3 的辐射可固化组合物中。

[0343] POLY-11 的合成

[0344] 在 70 °C 使 2g 二苯酮衍生的超支化聚缩水甘油溶于 5mL (5.15g, 26mmol) VEEM 中。

加入 8.1mg 由 Aldrich 供应的 25%二乙烯基苯交联的聚乙烯基吡啶甲苯磺酸酯树脂,让反应在 70℃继续 4 小时,在室温再继续 16 小时。过滤除去催化剂,POLY-11 在 VEEM 中的溶液就这样用于实施例 3 的辐射可固化组合物中。

[0345] 实施例 3

[0346] 本实施例说明 POLY-8 在辐射可固化组合物中的固化速度和可提取性的优点。

[0347] 辐射可固化组合物的制备和评价

[0348] 根据表 6 制备比较的辐射可固化组合物 COMP-6 和本发明的辐射可固化组合物 INV-6。重量% (wt%) 是基于辐射可固化组合物的总重量计。将邻苯二甲酸二丁酯加入辐射可固化组合物内作为内标物以使能够分析可提取的残留物。

[0349] 表 6

[0350]

	COMP-6	INV-6
COMPINI-1	7.5	-
POLY-8 在 VEEA 中	-	50.0
Type I	7.5	7.5

[0351]

COINI-1	7.5	7.5
M600	15.0	15.0
VEEA	60.5	18.0
邻苯二甲酸二丁酯	2.0	2.0

[0352] 固化速度

[0353] 用刮条涂布机和 10 μm 铁丝刮条将自由基可固化液体 COMP-6 和 INV-6 涂在 PET100 衬底上。每种涂布样品都用配备 Fusion VPS/I600 灯 (D-bulb) 的 Fusion DRSE-120 传送机固化,该机器将样品在 UV- 灯下在传送带上以 20m/min 的速度输送。测定固化速度,显示于表 7。

[0354] 表 7

[0355]

辐射可固化样品	固化速度 (最大输出%)
COMP-6	> 400
INV-6	85

[0356] 根据表 7 清楚的是,与具有相同吸收谱的低分子参考引发剂相比,本发明的超支化光引发剂导致明显更高的固化速度。

[0357] POLY-8 的可提取性

[0358] 将两种 7.068cm^2 的 INV-6 样品放入 50mL 烧杯内,用超声用 4.5mL 乙腈提取 30 分钟。将提取物转移至 5mL 容量瓶内。将样品用小量乙腈漂洗 2 次,将漂洗溶剂转移至 5mL 容量瓶内直至将体积调节至 5mL。将溶液充分混合,用 $0.45\mu\text{m}$ 滤器过滤。将 $100\mu\text{L}$ 各样品注在 GPC 上。

[0359] 与引发剂的已知浓度参考样品相比测定浓度,参考样品在与提取样品的相同条件下洗脱。

[0360] 假定各样品的总涂层重量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0361] 使用 3*混合 B 柱组,用聚苯乙烯标准品校正。THF/5% 乙酸用作洗脱剂。使用 RI-检测器。流速是 $1.5\text{ml}/\text{min}$,在 40°C 洗脱样品。

[0362] 在 GPC 示踪中检测不到 POLY-8 残留物。这说明本发明的超支化光引发剂完全建入网络内。

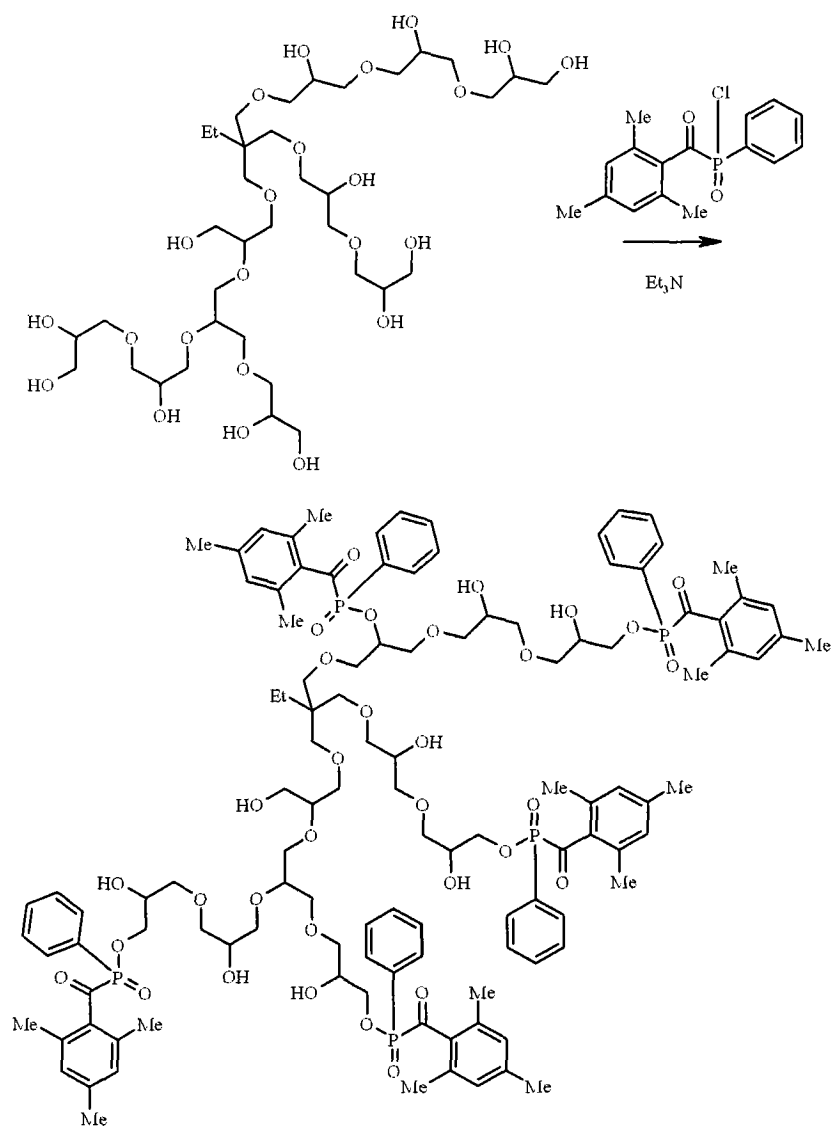
[0363] 实施例 4

[0364] 本实施例说明可聚合的聚合物光引发剂 POLY-12 和 POLY-13 的合成。

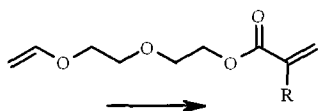
[0365] POLY-12 和 POLY-13 的合成

[0366] 可聚合的聚合物光引发剂 POLY-12 和 POLY-13 根据以下流程制备：

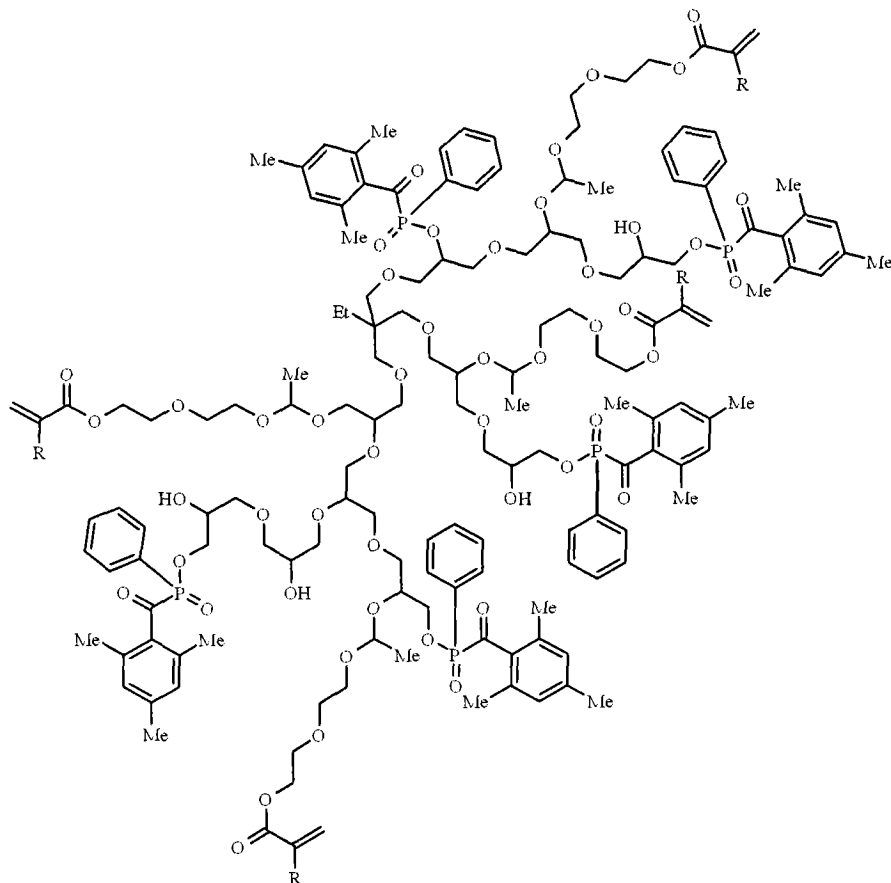
[0367]



[0368]



聚乙烷基吡啶甲苯磺酸酯



[0369] 苯基 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 膦氧化物根据 DE10206117 (BASF A.-G.) 制备。

[0370] 在 50 °C 使 6.5g 平均分子量为 2000 的超支化聚缩水甘油 (根据 W02000/37532 (Bayer A.-G.) 和 Sunder A. 等, *Macromolecules*, 32, 4240-4246 (1999) 制备) 溶于 160mL 二甲基乙酰胺中。加入 7.2mL (5.22g, 52mmol) 三乙胺和 14.5g (43mmol) 苯基 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 膦氧化物。让反应在室温下继续 16 小时。过滤除去沉淀的盐, 减压蒸发溶剂。将粗制酰基膦氧化物取代的超支化聚缩水甘油通过制备大小排阻层析在 60×2.5cm 柱上纯化, PL-凝胶 10 微米, 孔径=500 Å, M_w 范围: 500-30000, 由 Polymer Laboratories 供应, 用四氢呋喃、5% 乙酸作为洗脱剂, 流速为 10mL/min, 产物载量为每次运行 200mg。将汇集的流分减压蒸发。使残留物再溶于最小量乙酸乙酯中, 用己烷沉淀。将油状聚合物流分分离和减压干燥。

[0371] POLY-12 的合成

[0372] 使 3.6g 酰基膦氧化物取代的超支化聚缩水甘油溶于 50mL 二氯甲烷中。加入 9mL VEEA、0.3g BHT 和 1g 25% 二乙烯基苯交联的聚乙烷基吡啶甲苯磺酸酯树脂 (由 Aldrich 供应), 让反应在室温下继续 16 小时。过滤除去交联的聚乙烷基吡啶甲苯磺酸酯树脂, 减压蒸发溶剂。分离 11.5g POLY-12 在 VEEA 中的溶液。溶液就这样用于辐射可固化组合物中。

[0373] POLY-13 的合成

[0374] 在 40℃使 3g 酰基膦氧化物取代的超支化聚缩水甘油溶于 50mL 二氯甲烷中。加入 7.7mL VEEM、0.3g BHT 和 1g 25%二乙烯基苯交联的聚乙烯基吡啶甲苯磺酸酯树脂（由 Aldrich 供应），让反应在室温下继续 16 小时。过滤除去交联的聚乙烯基吡啶甲苯磺酸酯树脂，减压蒸发溶剂。分离 POLY-13 在 VEEM 中的 11.2g 溶液。溶液就这样用于辐射可固化组合物中。

[0375] 实施例 5

[0376] 本实施例说明辐射可固化组合物中 POLY-12 和 POLY-13 的优点。

[0377] 辐射可固化组合物的制备和评价

[0378] 比较的辐射可固化组合物 COMP-7 和本发明的辐射可固化组合物 INV-7 和 INV-8 根据表 8 制备。重量%（wt%）是基于辐射可固化组合物总重量计。将邻苯二甲酸二丁酯作为内标物加入辐射可固化组合物中使能够分析可提取的残留物。

[0379] 表 8

[0380]

wt% :	COMP-7	INV-7	INV-8
COMPINI-2	7.5	—	—
POLY-12 在 VEEA 中	—	40.0	—
POLY-13 在 VEEM 中	—	—	40.0
Type II	7.5	7.5	7.5
COINI-1	7.5	7.5	7.5
M600	15.0	15.0	15.0
VEEA	60.5	28	28
邻苯二甲酸二丁酯	2.0	2.0	2.0

[0381] 固化速度

[0382] 用刮条涂布机和 10 μm 铁丝刮条将自由基可固化液体 COMP-7、INV-7 和 INV-8 涂在 PET100 衬底上。每种涂布样品都用配备 Fusion VPS/I600 灯 (D-bulb) 的 Fusion DRSE-120 传送机固化，该机器将样品在 UV- 灯下在传送带上以 20m/min 的速度输送。测定固化速度，显示于表 9。

[0383] 表 9

[0384]

辐射可固化组合 物	固化速度(最大输出%)
COMP-7	60
INV-7	50
INV-8	95

[0385] 根据表 9 显然的是,本发明的超支化光引发剂具有良好至优秀的固化速度。

[0386] POLY-12 和 POLY-13 的可提取性

[0387] 将两种 7.068cm^2 的 INV-7 和 INV-8 样品放入 50mL 烧杯内,用超声用 4.5mL 乙腈提取 30 分钟。将提取物转移至 5mL 容量瓶内。将样品用小量乙腈漂洗 2 次,将漂洗溶剂转移至 5mL 容量瓶内直至将体积调节至 5mL。将溶液充分混合,用 $0.45\mu\text{m}$ 滤器过滤。将 $100\mu\text{L}$ 各样品注在 GPC 上。

[0388] 与引发剂已知浓度的参考样品相比测定浓度,参考样品在与提取样品的相同条件下洗脱。

[0389] 假定各样品的总涂层重量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0390] 使用 3*混合 B 柱组,用聚苯乙烯标准品校正。THF/5% 乙酸用作洗脱剂。使用 RI-检测器。流速是 $1.5\text{ml}/\text{min}$,在 40°C 洗脱样品。

[0391] 在 GPC 示踪中检测不到 POLY-12 和 POLY-13 残留物。这说明本发明的超支化光引发剂完全建入网络内。