



(10) 授权公告号 CN 114599684 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 11

(21) 申请号 202080072890.0

(22) 申请日 2020.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114599684 A

(43) 申请公布日 2022.06.07

(30) 优先权数据
1915023.4 2019.10.17 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/079157 2020.10.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/074363 EN 2021.04.22

(73) 专利权人 阿科玛英国有限公司

地址 英国斯塔福德

(72) 发明人 D.杰普森 R.普伦德莱思
K.斯夸尔斯 A.汤斯 P.塞纳尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

专利代理师 李真 宋莉

(51) Int.Cl.
C08F 2/48 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
C09D 11/101 (2014.01)

(56) 对比文件
CN 105579898 A, 2016.05.11

审查员 许晓丹

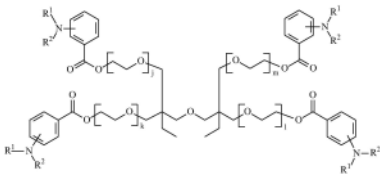
权利要求书6页 说明书27页 附图2页

(54) 发明名称

胺共引发剂混合物

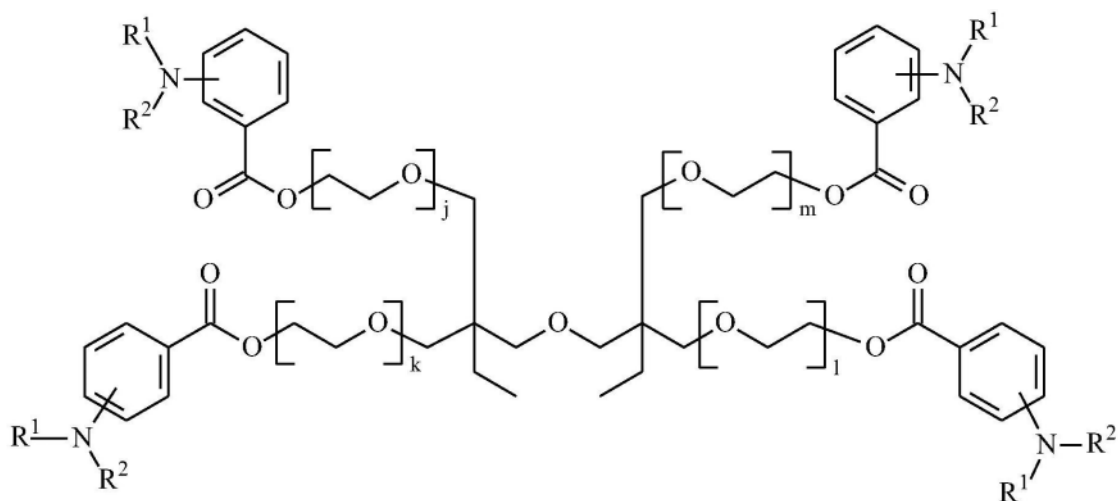
(57) 摘要

本发明涉及共引发剂,其包括根据式I的氨基苯甲酸酯衍生物,和至少一种辅助胺,其中所述共引发剂在UV固化性树脂中的反应性和溶解性足够高,使得所述共引发剂可用于UV辐射固化工艺中。在式I中, R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基基团;并且j、k、l和m独立地为0-20。式I



1. 用于UV固化中的共引发剂混合物,其包括至少一种根据式I的氨基苯甲酸酯化合物,和至少一种辅助胺

式I

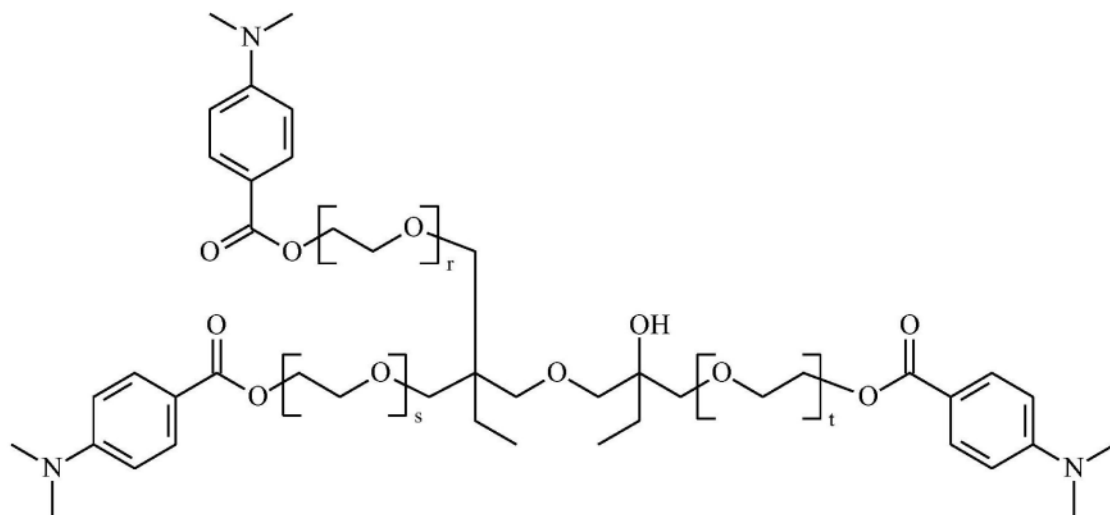


其中在式I中, R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基基团;和

j 、 k 、 l 和 m 独立地表示0-20的整数,

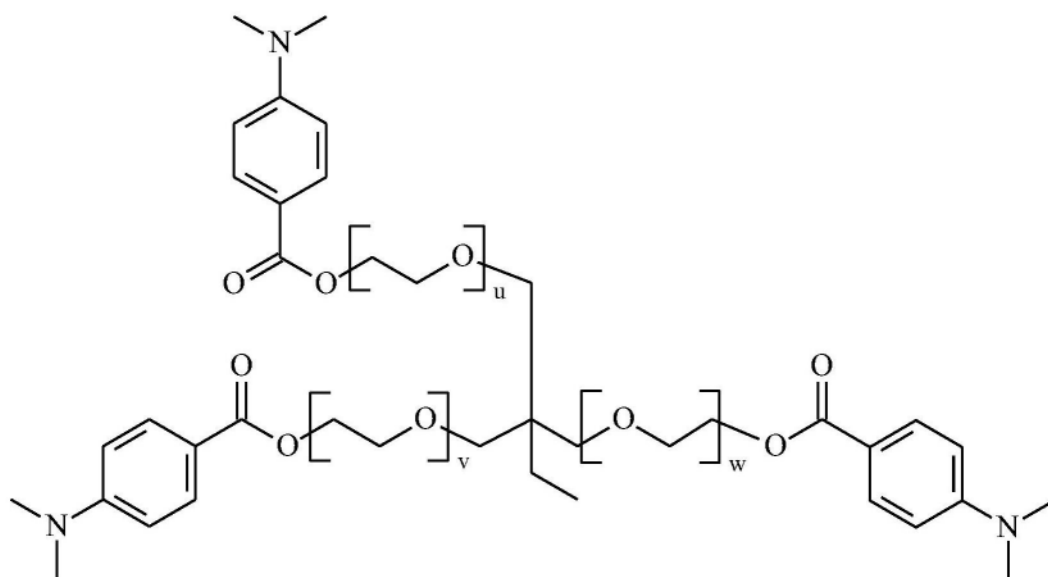
其中辅助胺包括至少一种具有与式I的化合物不同结构的氨基苯甲酸酯衍生物,其中辅助胺包括选自以下的化合物:

式II

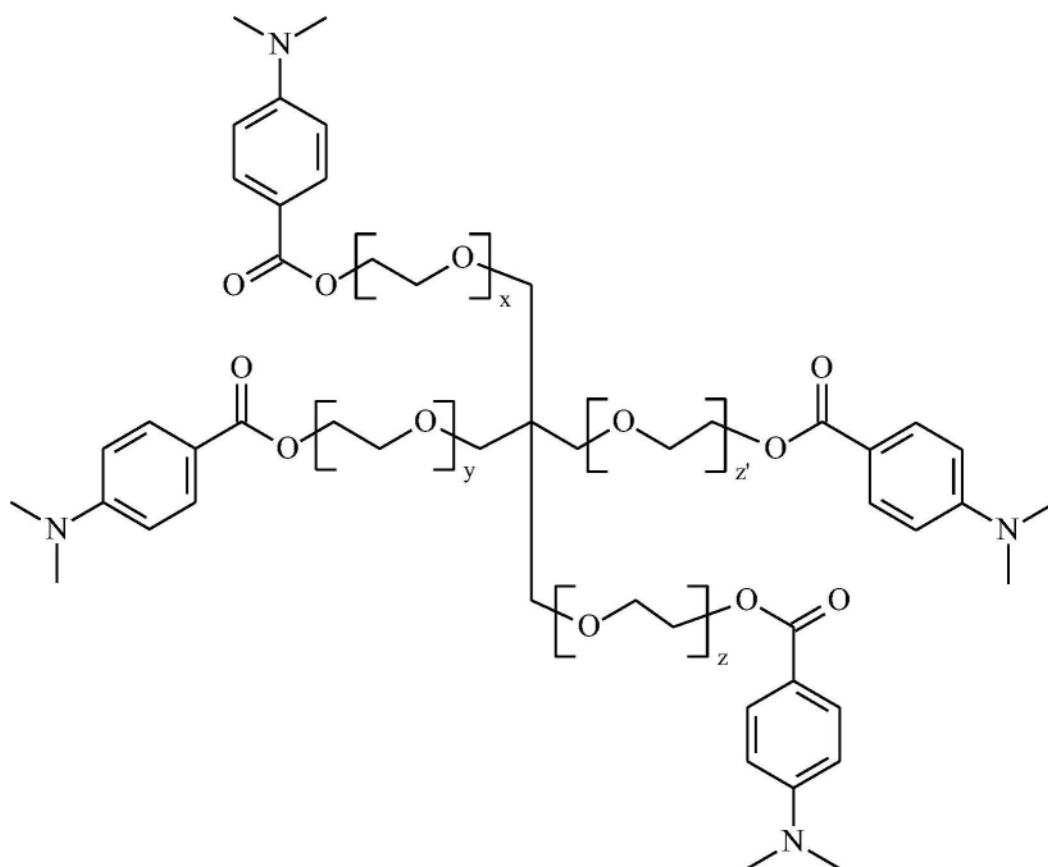


其中 r 、 s 和 t 独立地表示0-20的整数;

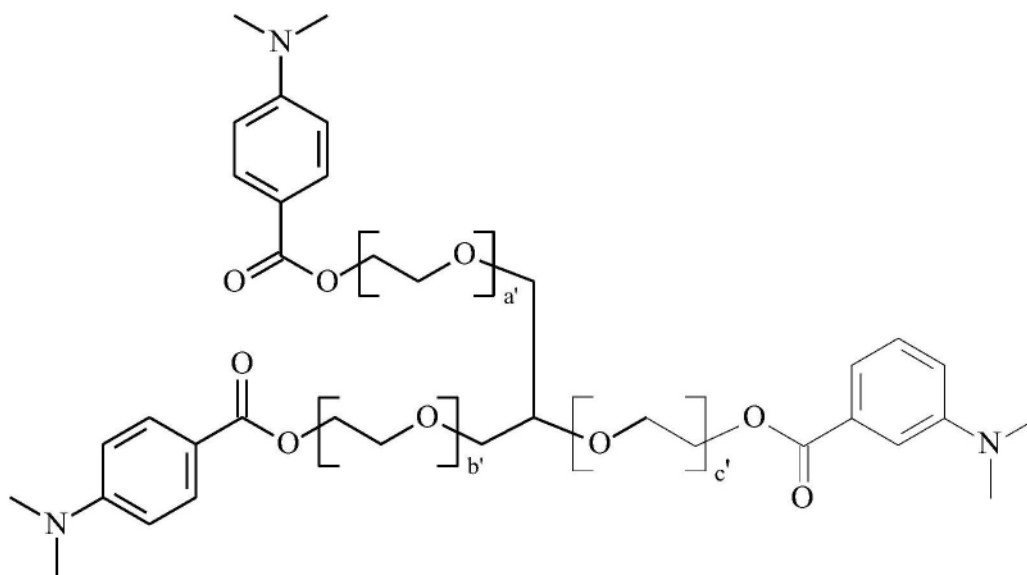
式III



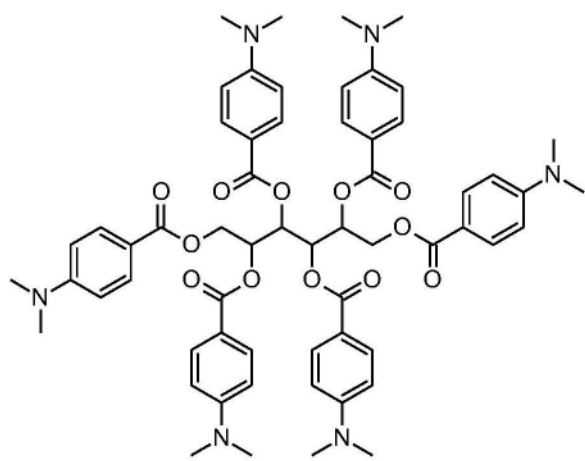
其中 u 、 v 和 w 独立地表示0-20的整数；式IV



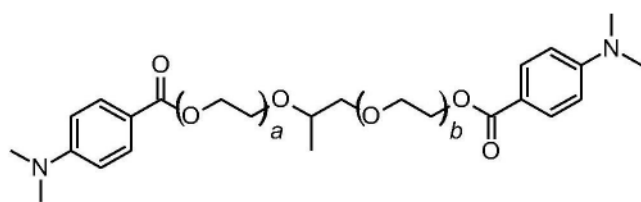
其中 x 、 y 、 z 和 z' 独立地表示0-20的整数；式V



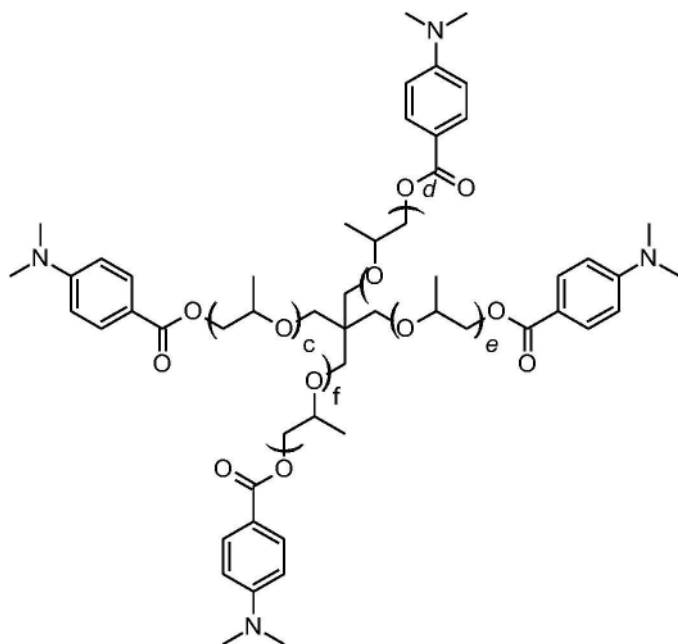
其中a'、b'和c'独立地表示0-20的整数；



；



其中a和b独立地表示整数0-20；或



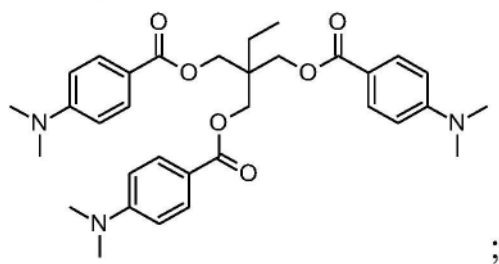
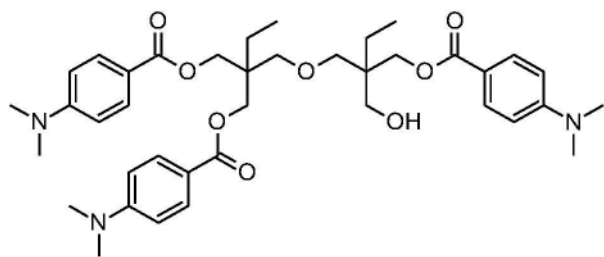
其中c,d,e,和f独立地表示整数0-20。

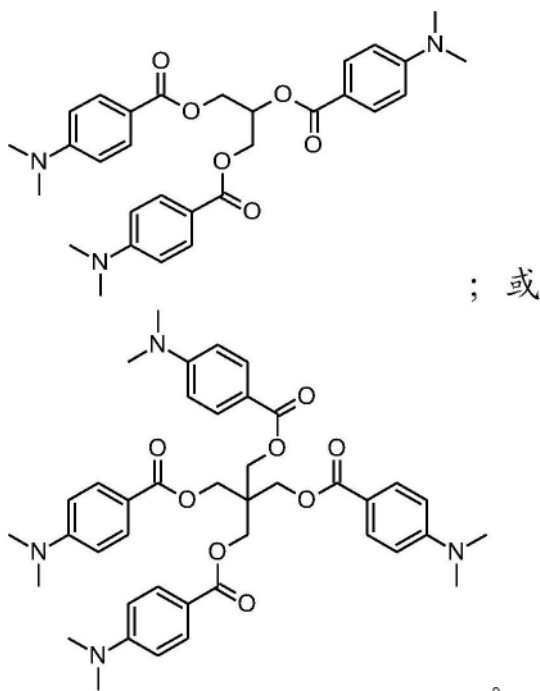
2.权利要求1的共引发剂,其中基于共引发剂混合物的重量,根据式I的化合物的百分比在0.1-99.9重量%的范围内。

3.权利要求2的共引发剂,其中基于共引发剂混合物的重量,根据式I的化合物的百分比在5-95重量%的范围内。

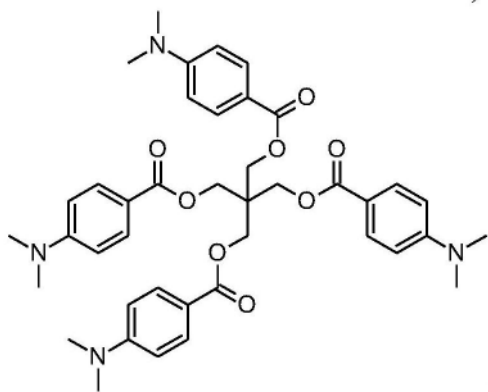
4.权利要求3的共引发剂,其中基于共引发剂混合物的重量,根据式I的化合物的百分比在70-90重量%的范围内。

5.权利要求1的共引发剂,其中辅助胺选自:

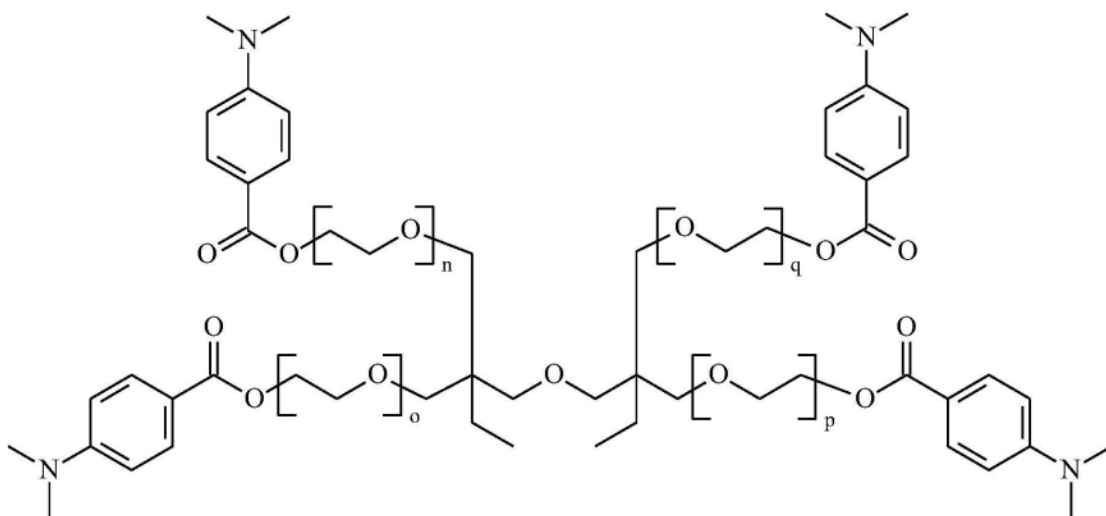




； 或



6. 权利要求1-5任一项的共引发剂,其中 R^1 和 R^2 为甲基。
7. 权利要求1-5任一项的共引发剂,其中式I中的N,N-二烷基氨基基团相对于酯基团处于4位。
8. 权利要求1-5任一项的共引发剂,其中根据式I的化合物j、k、l和m全部等于0。
9. 权利要求1-5任一项的共引发剂,其中根据式I的化合物j、k、l和m的至少一个不等于0。
10. 权利要求9的共引发剂,其中j+k+l+m之和为1-30。
11. 权利要求10的共引发剂,其中j+k+l+m之和为4-25。
12. 权利要求11的共引发剂,其中j+k+l+m之和为6-20。
13. 权利要求1的共引发剂,其中j、k、l和m独立地表示1-10的整数。
14. 权利要求13的共引发剂,其中j、k、l和m独立地表示2-5的整数。
15. 权利要求1-5任一项的共引发剂,其中根据式I的化合物具有根据式I-a的结构式I-a



其中n、o、p和q独立地表示0-20的整数。

16. 权利要求15的共引发剂,其中根据式I-a的化合物n、o、p和q全部等于0。

17. 权利要求15的共引发剂,其中根据式I-a的化合物n、o、p和q的至少一个不等于0。

18. 权利要求17的共引发剂,其中 $n+o+p+q$ 之和为1-30。

19. 权利要求18的共引发剂,其中 $n+o+p+q$ 之和为4-25。

20. 权利要求19的共引发剂,其中 $n+o+p+q$ 之和为6-20。

21. 权利要求15的共引发剂,其中n、o、p和q独立地表示1-10的整数。

22. 权利要求21的共引发剂,其中n、o、p和q独立地表示2-5的整数。

23. 光引发剂共混物,其包括权利要求1-22任一项的共引发剂,和一种或多种I型或II型光引发剂。

24. 辐射固化性组合物,其包括权利要求1-22任一项的共引发剂,一种或多种I型或II型光引发剂和一种或多种聚合性单体、低聚物或预聚物。

25. 权利要求24的辐射固化性组合物,其为UV固化性涂料或油墨。

26. 权利要求24或25的辐射固化性组合物,其进一步包括着色剂。

27. 通过使权利要求24-26任一项的辐射固化性组合物固化而获得的固化材料。

28. 通过使权利要求24-26任一项的辐射固化性组合物固化而获得的低迁移固化材料。

29. 根据权利要求24-26任一项的辐射固化性组合物作为油墨、亮漆或清漆的用途。

胺共引发剂混合物

[0001] 本发明涉及包括至少两种胺的胺共引发剂混合物、特别涉及包括氨基苯甲酸酯化合物作为第一组分的胺共引发剂。这些共引发剂可用于涂料和油墨中。

[0002] 含有丙烯酸酯和其它类似的不饱和化合物的辐射固化性组合物可通过暴露于紫外(UV)光而聚合。为了快速、有效固化,光引发剂经常是必要的,其在用光子照射时形成自由基物种并且引发不饱和基团的自由基聚合,从而导致材料的硬化(固化)。

[0003] 不同于I型光引发剂-其在暴露于UV辐射时切断,从而产生能够引发不饱和化合物的聚合的自由基物种-所谓的II型光引发剂(不要与诺里什II型反应(其涉及双自由基物种的分子内夺氢)混淆)为这样的化合物:其在暴露于UV辐射时不碎裂并且因此典型地将不引发自由基链聚合,除非存在其它共引发剂。在暴露于UV辐射时II型光引发剂和合适的共引发剂之间的相互作用导致产生自由基物种,其可引发UV固化性树脂的聚合。

[0004] 适合的II型光引发剂包括二芳基酮类例如苯甲酮(例如SpeedCure BP-Lambson Limited)或噻吨酮类例如2-异丙基噻吨酮(例如SpeedCure 2-ITX-Lambson Limited)。适合的共引发剂可包括硫醇或者更常见地,叔胺。叔胺对于UV油墨和UV涂料的表面固化是尤其有用的,因为它们能够与否则不活泼的过氧自由基(其是在自由基物种和大气氧之间反应时形成的)反应,以得到更具反应性的物种,所述更具反应性的物种能够继续聚合反应,从而降低氧对油墨和涂料的表面的抑制作用(A.Green,“Industrial Photoinitiators:A Technical Guide”,Taylor and Francis Group 2010,第70页)。

[0005] 在包装应用中、尤其是在食品包装中,含有光引发剂、共引发剂和其它添加剂的辐射固化性组合物可有问题(“Radiation Curing in Packaging”,Radtech Report March/April 2006)。残余光引发剂、共引发剂和其它添加剂,以及它们的碎裂产物,如果它们未被化学结合至聚合物骨架的话,可从涂层或油墨迁移出去。这可导致任何邻近材料的污染,并且在食品的情况下可导致变味和气味的问题。因此不断寻找具有低的迁移潜力的光活性化合物。在一些情况下这些分子或它们的碎裂产物的一些还可存在毒性问题,因此开发低毒性添加剂也是重要的。

[0006] 扩散受阻的光引发剂或共引发剂是这样的光活性分子:其在固化性组合物或油墨的固化层中呈现出低的移动性,从而降低其迁移的倾向。如在文献(L.L.Katan,“Migration from Food Contact Materials”,Blackie Academic and Professional,1st Ed.London 1996)中所描述的,分子迁移的能力经常由其分子量决定。因此,对于低迁移UV固化性油墨或涂料,具有大于500道尔顿的分子量的光活性组分是优选的。同样,任何光活性组分的毒性在所述分子为更高分子量时由于它们降低的生物利用度而有可能更低;通常具有大于500道尔顿的分子量的分子是优选的,因为它们不太可能被吸收到皮肤中或者穿透到胃肠道中(Voutchkova等,Chem.Rev.2010,110,5845-5882)。

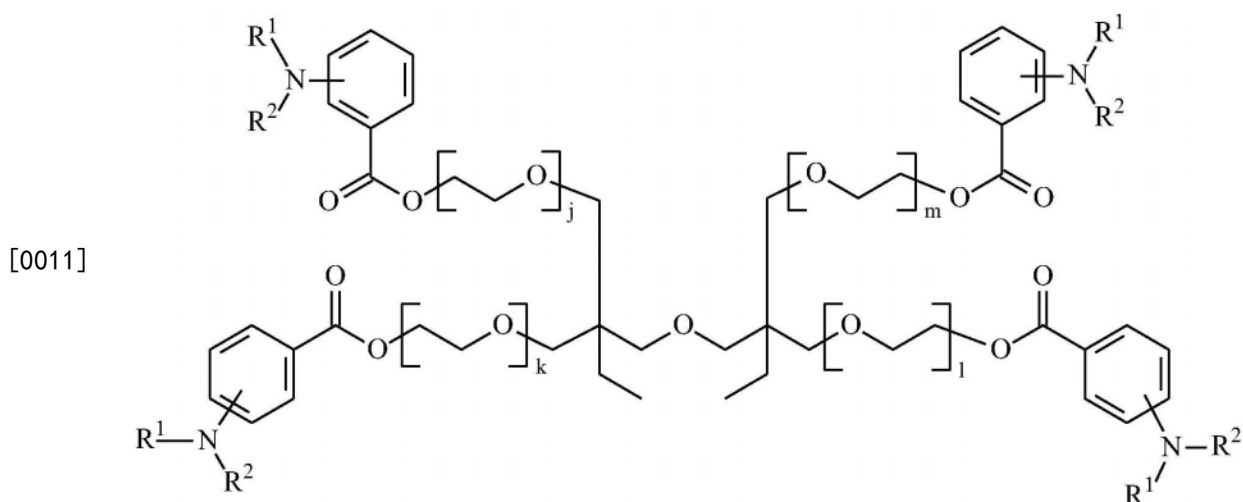
[0007] 在用作用于II型光引发剂的共引发剂的最具反应性的叔胺之中有氨基苯甲酸酯衍生物例如4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯(例如SpeedCure EDB-Lambson Limited)和4-(二甲基氨基)苯甲酸2-乙基己酯(例如SpeedCure EHA-Lambson Limited)。这样的氨基苯甲酸酯衍生物在如下的平印油墨配方中是尤其有用的:其中油墨的水平衡量对于它们的应用是

关键的,和其中更为亲水性的叔胺可能不是适合的。在使用更高浓度的胺以降低氧抑制的情况下,迁移更有可能发生,因为一定比例的胺共引发剂可仍然未反应并且因此未被化学结合至聚合物骨架。由于这些化合物的毒理学分类,迁移具有损害健康的潜力。

[0008] 多官能胺共引发剂的使用提高了在固化之后共引发剂将被化学结合至聚合物骨架的可能性,从而降低了共引发剂分子将迁移的可能性。对于具有高分子量的多官能胺共引发剂、特别是分子量>500道尔顿的那些,任何未反应共引发剂的迁移也将是扩散受阻的。在已经可用于低迁移应用的高分子量、扩散受阻的共引发剂之中有低聚物型氨基苯甲酸酯类例如Omnipol ASA(IGM Resins)和SpeedCure 7040(Lambson Limited),但是这些物质的光活性不如它们的小分子对应物,并且可经常存在溶解性问题。因此,继续需要发现如下的新的高分子量、扩散受阻的叔胺共引发剂:其呈现出低迁移和低毒性的性质,同时还是高度活性的并且具有良好的溶解性。

[0009] 在本发明的第一方面中,提供高分子量、扩散受阻的胺共引发剂混合物,所述混合物包括胺衍生物,其包括根据以下所示的式I的氨基苯甲酸酯衍生物、以及一种或多种辅助胺,如权利要求1中定义的。该混合物在II型光引发剂的存在下对于引发UV固化而言呈现出高的共引发剂效率并且令人惊讶地,在适合的浓度范围内能充分溶解于一系列丙烯酸酯树脂中。此外,该共引发剂混合物在丙烯酸酯树脂中的溶解性经常高于单独的多官能胺共引发剂在它们未以这样的混合物存在时的溶解性。

[0010] 式I



[0012] 其中 R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基基团;和

[0013] j 、 k 、 l 和 m 独立地表示0-20的整数。

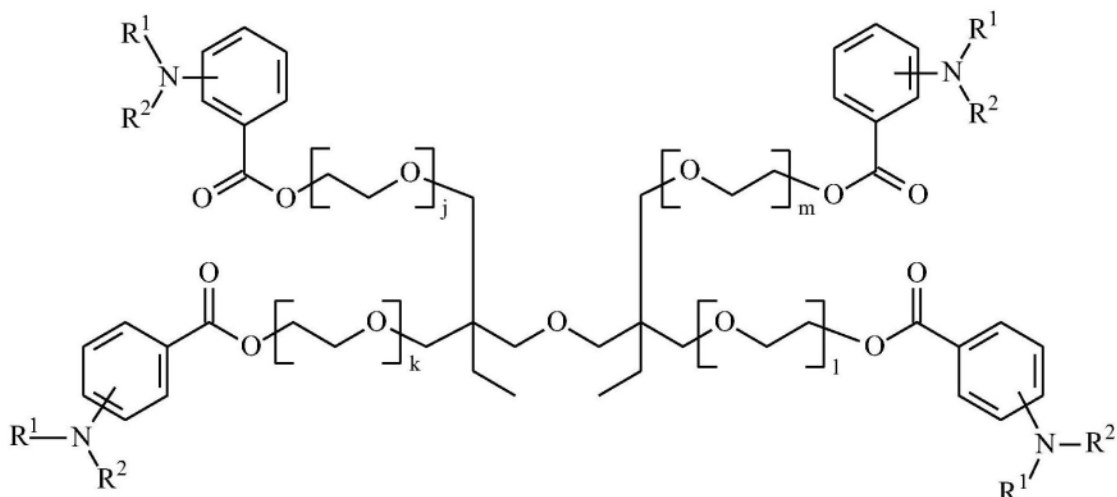
[0014] 在此描述了对本发明的说明。

[0015] 本发明涉及用于对于紫外光是固化性的组合物中的胺共引发剂混合物。更特别地,该共引发剂混合物适合用于其中低迁移、低毒性和高溶解性(特别是在丙烯酸酯树脂中)的性质是尤其期望的应用中。

[0016] 本发明寻求提供如下的有效的多官能、扩散受阻的共引发剂混合物:其对于低迁移涂料和油墨是尤其有用的并且其在聚合性(能聚合的)树脂体系中呈现出良好的溶解性。这是通过提供包括根据式I的氨基苯甲酸酯化合物、以及一种或多种辅助胺的共引发剂混合物而实现的。

[0017] 式I

[0018]

[0019] 其中 R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基基团;和[0020] j 、 k 、 l 和 m 独立地表示0-20的整数。

[0021] 经常, R^1 或 R^2 的至少一个将为甲基,在一些情况下 R^1 和 R^2 两者均将为甲基,因为已经发现甲基基团提供最大的活性。在一些情况下,式I中的N,N-二烷基氨基基团($-NR^1R^2$)相对于酯基团处于4位(对位),虽然它们也可处于2位(邻位)、或3位(间位),由于综合原因,经常选择位于2或4位,并且4位是最常见的。此外,N,N-二烷基氨基基团在不同环上可处于不同位置,例如N,N-二烷基氨基基团在1个、2个、或3个环上可处于4位,虽然经常N,N-二烷基氨基基团的定位对于全部4个环都将是4位。通常如所示的那样,在各环上将仅存在单个N,N-二烷基氨基基团。

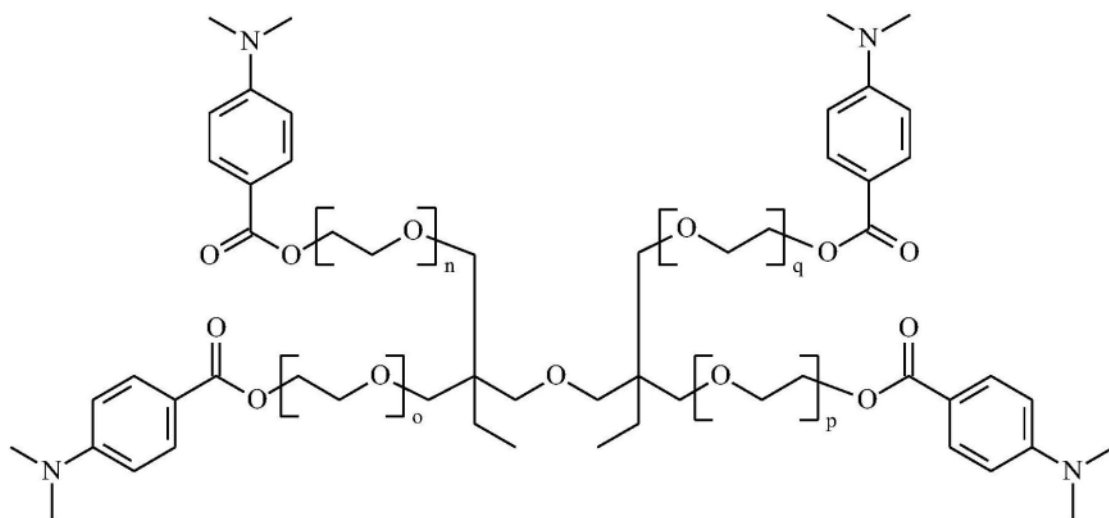
[0022] 在一种实施方式中,式I的化合物可让 j 、 k 、 l 和 m 全部等于0。

[0023] 在另一实施方式中,式I的化合物可为乙氧基化的化合物。如本文中使用的,术语“乙氧基化的化合物”意指具有一个或多个氧基亚乙基- $[O-CH_2-CH_2]$ -单元的化合物。因此,式I的化合物可让 j 、 k 、 l 和 m 的至少一个不等于0。特别地, $j+k+l+m$ 之和可为1-30、4-25、或6-20。更特别地, j 、 k 、 l 和 m 独立地表示0-20、1-10或者2-5的整数。

[0024] 在一种特别优选的实例中,根据式I的共引发剂具有根据式I-a的结构。

[0025] 式I-a

[0026]



[0027] 其中n、o、p和q独立地表示0-20的整数。

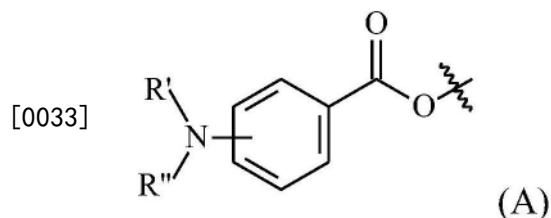
[0028] 在一种实施方式中,式I-a的化合物可让n、o、p和q全部等于0。

[0029] 在另一实施方式中,式I-a的化合物可为乙氧基化的化合物。因此,式I-a的化合物可让n、o、p和q的至少一个不等于0。特别地,n+o+p+q之和可为1-30、4-25、或者6-20。更特别地,n、o、p和q可独立地表示0-20、1-10或者2-5的整数。

[0030] 本发明的共引发剂混合物包括辅助胺。如本文中使用的,术语“辅助胺”意指可对式(I)的化合物具有有益影响的包括至少一个胺基团的化合物。例如,辅助胺可提升式(I)的化合物的溶解性和/或固化效率。

[0031] 在一种优选实例中,共引发剂混合物中的辅助胺为氨基苯甲酸酯衍生物,经常地这将是叔胺、例如N,N-二烷基氨基苯甲酸酯衍生物。在一种实施方式中,辅助胺包括至少一个、特别是至少2个、更特别地至少3个氨基苯甲酸酯部分。特别地,辅助胺可包括2-6个氨基苯甲酸酯部分。特别地,氨基苯甲酸酯部分的氨基基团可为叔氨基基团。

[0032] 在一种实施方式中,辅助胺包括至少一个、特别地至少两个、更特别地至少三个N,N-二烷基氨基苯甲酸酯部分。特别地,辅助胺可包括2-6个N,N-二烷基氨基苯甲酸酯部分。如本文中使用的,术语“N,N-二烷基氨基苯甲酸酯部分”意指式(A)的基团:



[0034] 其中R' 和R'' 独立地为烷基、特别地甲基或乙基、更特别地甲基。

[0035] 特别地,式(A)的N,N-二烷基氨基苯甲酸酯部分可具有相对于酯基团处于4位(对位)的N,N-二烷基氨基基团(-NR' R'')。

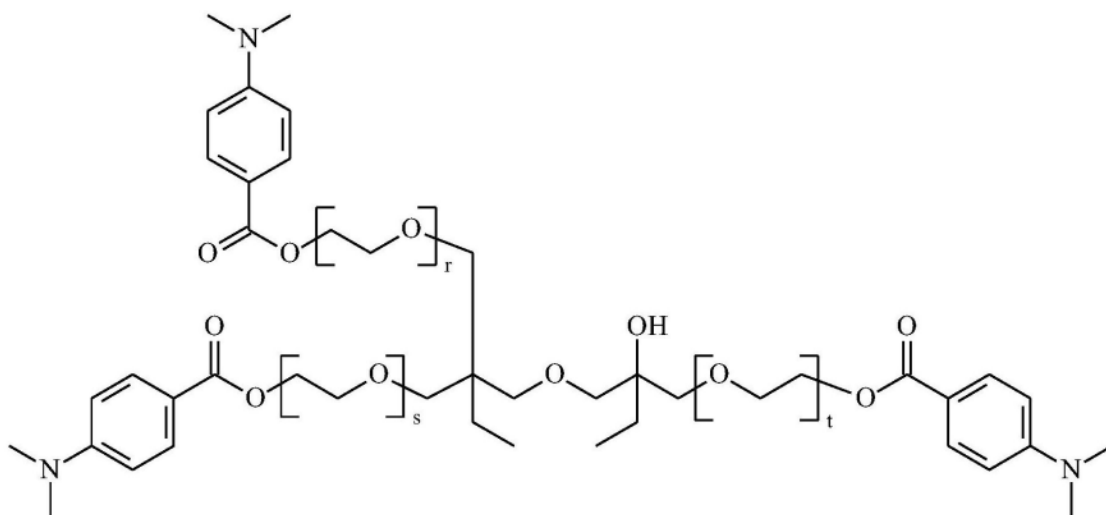
[0036] 辅助胺可具有如下的1、2、3、4、5或6个N,N-二烷基氨基苯甲酸酯部分:其中所述N,N-二烷基氨基基团相对于酯基团处于4位。辅助胺也可具有如下的N,N-二烷基氨基苯甲酸酯部分:其中所述N,N-二烷基氨基基团相对于酯基团处于2位(邻位)或3位(间位)。更特别地,辅助胺的全部氨基苯甲酸酯部分让N,N-二烷基氨基基团处于4位。

[0037] 辅助胺的结构将不同于式I的化合物的结构,虽然在共引发剂中可存在超过一种具有结构式I的化合物。此外,在共引发剂中可存在超过一种辅助胺,特别地除了表1中存在的化合物之外或者作为表1中存在的化合物的替代,可存在一种或多种具有如下描述的式II-III的化合物。

[0038] 在一种特别优选的实例中,根据式I的化合物以与根据式II的辅助胺(也是共引发剂)(包括其任何立体异构体)的混合物存在。

[0039] 式II

[0040]

[0041] 其中 r 、 s 和 t 独立地表示0-20的整数。[0042] 在一种实施方式中,式II的化合物可让 r 、 s 和 t 全部等于0。

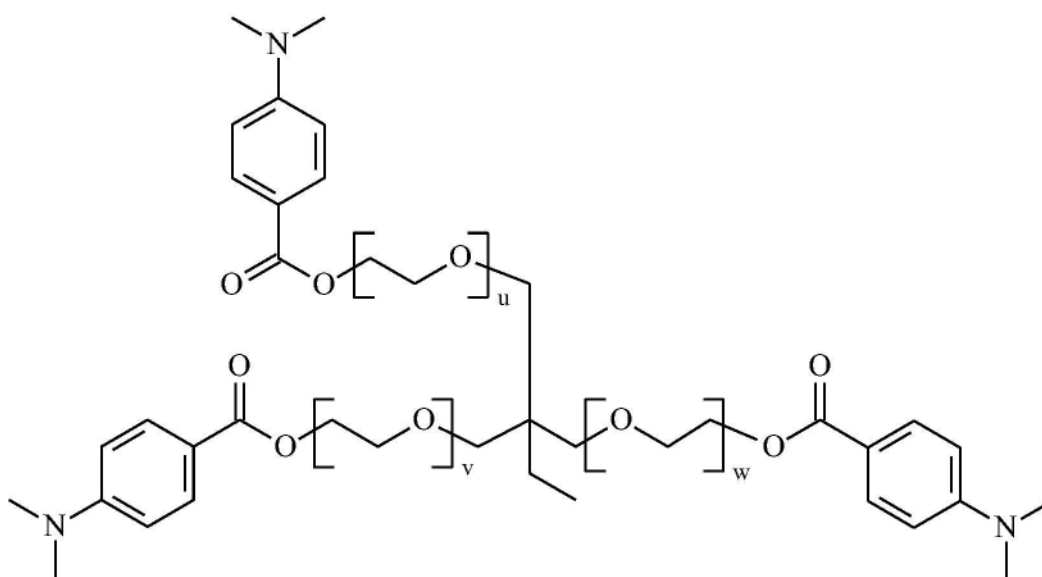
[0043] 在另一实施方式中,式II的化合物可为乙氧基化的化合物。因此,式II的化合物可让 r 、 s 和 t 的至少一个不等于0。特别地, $r+s+t$ 之和可为1-30、4-25、或者6-20。更特别地, r 、 s 和 t 可独立地表示0-20、1-10或者2-5的整数。

[0044] 辅助胺可包括如上定义的式II的化合物。

[0045] 在另一特别优选的实例中,根据式I的化合物以与根据式III的辅助胺共引发剂的混合物存在。

[0046] 式III

[0047]

[0048] 其中 u 、 v 和 w 独立地表示0-20的整数。[0049] 在一种实施方式中,式III的化合物可让 u 、 v 和 w 全部等于0。

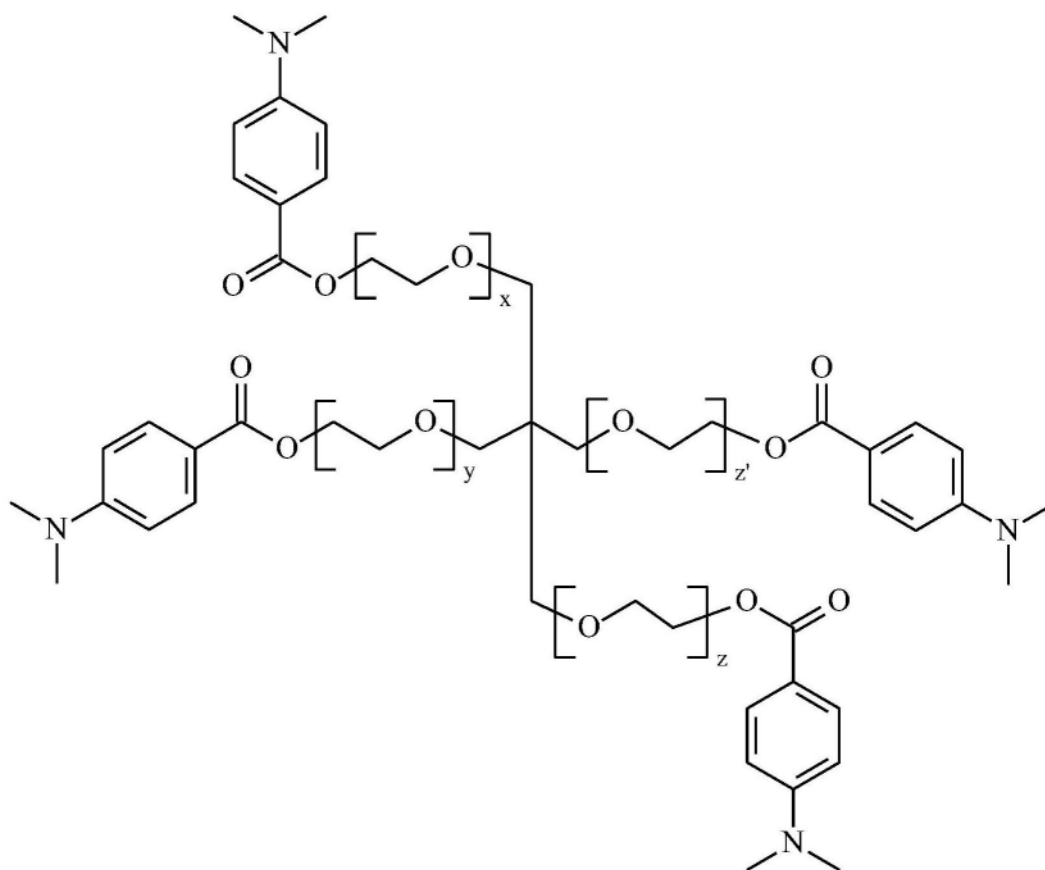
[0050] 在另一实施方式中,式III的化合物可为乙氧基化的化合物。因此,式III的化合物可让 u 、 v 和 w 的至少一个不等于0。特别地, $u+v+w$ 之和可为1-30、4-25、或者6-20。更特别地, u 、 v 和 w 可独立地表示0-20、1-10或者2-5的整数。

[0051] 辅助胺可包括如上定义的式III的化合物。

[0052] 辅助胺可包括式IV的化合物

[0053] 式IV

[0054]



[0055] 其中x、y、z和z' 独立地表示0-20的整数。

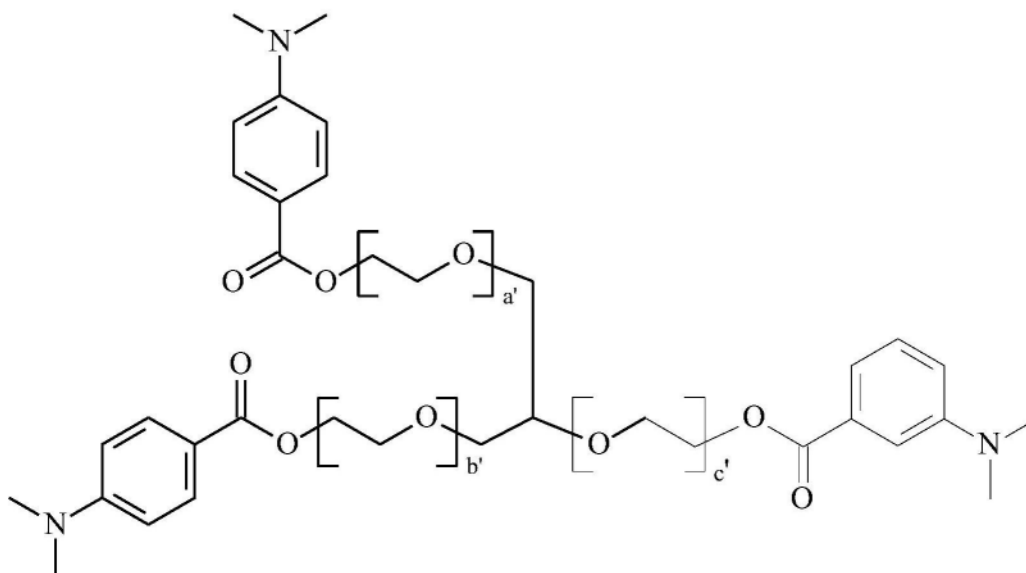
[0056] 在一种实施方式中,式IV的化合物可让x、y、z和z' 全部等于0。

[0057] 在另一实施方式中,式IV的化合物可为乙氧基化的化合物。因此,式IV的化合物可让x、y、z和z' 的至少一个不等于0。特别地,x+y+z+z' 之和可为1-30、4-25、或者6-20。更特别地,x、y、z和z' 可独立地表示0-20、1-10或者2-5的整数。

[0058] 辅助胺可包括式V的化合物

[0059] 式V

[0060]



[0061] 其中 a' 、 b' 和 c' 独立地表示0-20的整数。

[0062] 在一种实施方式中,式V的化合物可让 a' 、 b' 和 c' 全部等于0。

[0063] 在另一实施方式中,式V的化合物可为乙氧基化的化合物。因此,式V的化合物可让 a' 、 b' 和 c' 的至少一个不等于0。特别地, $a' + b' + c'$ 之和可为1-30、4-25、或者6-20。更特别地, a' 、 b' 和 c' 可独立地表示0-20、1-10或者2-5的整数。

[0064] 共引发剂作为式I的化合物与一种或多种辅助胺的混合物存在。所述混合物中根据式I的化合物的百分比可在0.1-99.9重量%的范围内、优选地在5-95重量%的范围内、更优选地在70-90重量%的范围内,基于共引发剂混合物的重量。在这些范围内,共引发剂(即式I的化合物和辅助胺的混合物)可被配制成提供反应性和溶解性之间的平衡。该混合物的剩余物将由辅助胺组成。

[0065] 共引发剂混合物可包括按重量计0.1-99.9%、5-95%、10-90%、15-85%、20-80%、25-75%、30-70%、35-65%、40-60%、或45-55%的式I的化合物,基于共引发剂混合物的重量。共引发剂混合物中辅助胺的量可占对于100%重量的共引发剂混合物而言的补足量。特别地,共引发剂混合物可包括按重量计0.1-99.9%、5-95%、10-90%、15-85%、20-80%、25-75%、30-70%、35-65%、40-60%、或45-55%的辅助胺,基于共引发剂混合物的重量。

[0066] 替代地,共引发剂混合物可包括按重量计0.1-99.9%、5-95%、10-90%、20-90%、30-90%、40-90%、50-90%、60-90%、70-90%、或者80-90%的式I的化合物,基于共引发剂混合物的重量。共引发剂混合物中辅助胺的量可占对于100%重量的共引发剂混合物而言的补足量。特别地,共引发剂混合物可包括按重量计0.1-99.9%、5-95%、10-90%、10-80%、10-70%、10-60%、10-50%、10-40%、10-30%、或者10-20%的辅助胺,基于共引发剂混合物的重量。

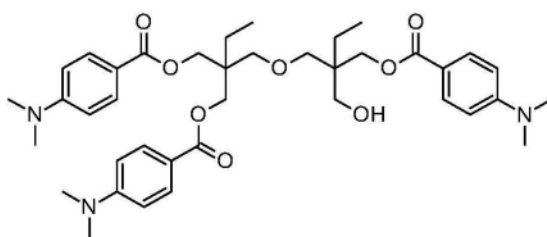
[0067] 替代地,共引发剂混合物可包括按重量计0.1-99.9%、5-95%、10-90%、10-80%、10-70%、10-60%、10-50%、10-40%、10-30%、或者10-20%的式I的化合物,基于共引发剂混合物的重量。共引发剂混合物的辅助胺的量可占对于100%重量的共引发剂混合物而言的补足量。特别地,共引发剂混合物可包括按重量计0.1-99.9%、5-95%、10-90%、20-90%、30-90%、40-90%、50-90%、60-90%、70-90%、或者80-90%的辅助胺,基于共引发剂

混合物的重量。

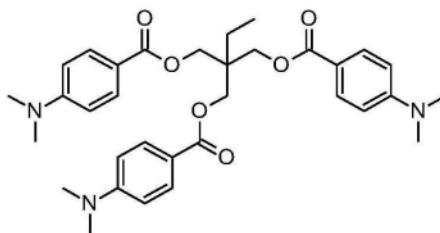
[0068] 式I的化合物优选地具有大于500道尔顿、更优选地大于800道尔顿(经常在范围500-1500道尔顿内、或者在范围800-1200道尔顿内)的分子量以保证分子的受控迁移。可能的是,辅助胺具有与式I的化合物类似的分子量,以(例如通过提供类似粘度的化合物而)改善在共引发剂内的相容性。因此,辅助胺也可具有大于500道尔顿、更优选地大于800道尔顿(经常在500-1500道尔顿范围内、或者在800-1200道尔顿范围内)的分子量。

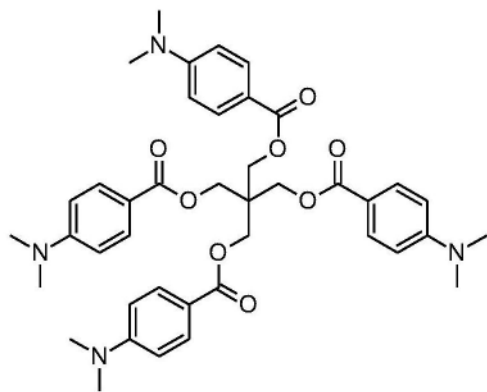
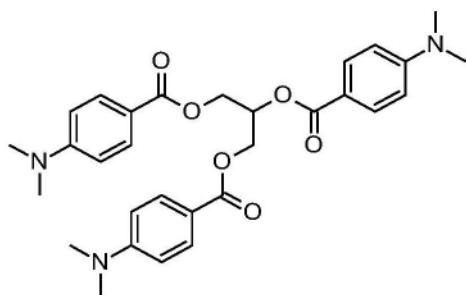
[0069] 可与根据式I的化合物一起被包括在共引发剂混合物中的辅助胺的一些非限制性实例在表1中给出。

[0070] 表1

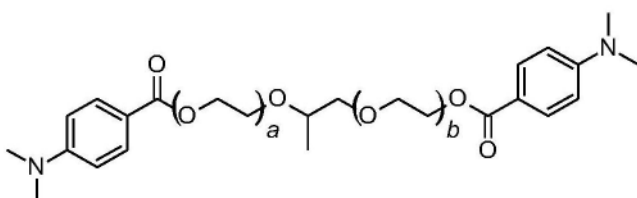
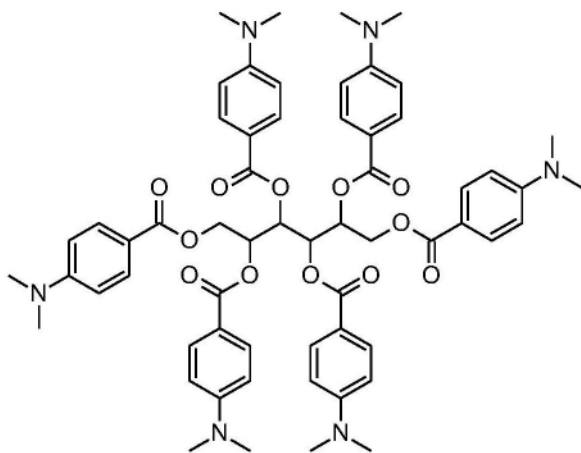


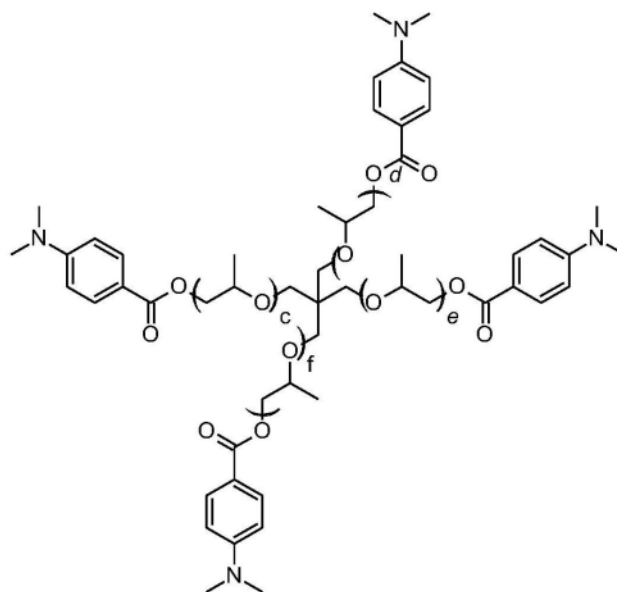
[0071]



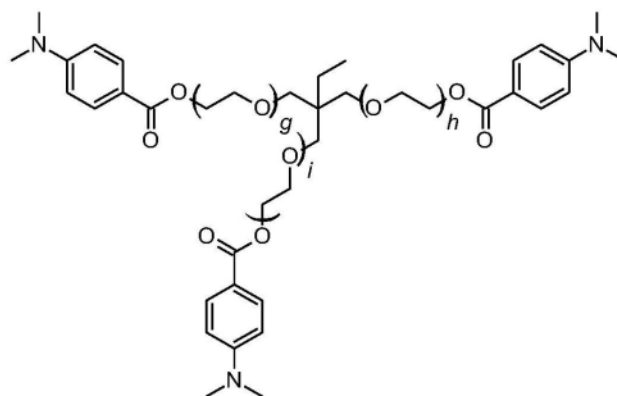


[0072]





[0073]



其中 $a-i$ 独立地表示整数 0-20、经常 1-10 或者 2-5。

[0074] 在本发明的第二方面中,将包括根据式I的化合物的共引发剂混合物与一种或多种I型或II型光引发剂组合,从而得到光引发剂共混物。优选地,在光引发剂共混物中存在I型光引发剂。I型光引发剂更有可能与胺共引发剂形成稳定的混合物而具有极少的交叉反应。此外,I型光引发剂与胺共引发剂的混合物可形成液体共混物。液体共混物与固体混合物相比经常更方便处理。为了易于配制,光引发剂可酌情以固体或液体形式存在。

[0075] I型或II型光引发剂可选自安息香类、安息香醚类、乙酰苯类、 α -羟基乙酰苯类、氨基乙酰苯类、苄基、苄基缩酮类、蒽醌类、磷氧化物、酰基磷氧化物、 α -羟基酮类、苯基乙醛酸酯类、 α -氨基酮类、苯甲酮类、噻吨酮类、咕吨酮类、吡啶衍生物、吩嗪(phenazene)衍生物、喹啉衍生物、三嗪化合物、苯甲酰基甲酸酯类、芳族肟、茂金属、酰基甲硅烷基或酰基甲锆烷基化合物、樟脑醌类、其聚合物型衍生物、及其混合物。

[0076] 在一种实施方式中,光引发剂共混物包括II型光引发剂,其特别地选自二芳基酮类例如苯甲酮(例如SpeedCure BP-Lambson Limited)或4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚

(例如SpeedCure BMS-Lambson Limited)、噻吨酮类例如2-异丙基噻吨酮(例如SpeedCure 2-ITX-Lambson Limited)、及其组合。对于某些低迁移应用,可替代地使用扩散受阻的光引发剂、特别是聚合物型苯甲酮类或噻吨酮类例如SpeedCure 7010 (Lambson Limited) 或SpeedCure 7005 (Lambson Limited)。

[0077] 在一种实施方式中,光引发剂共混物包括I型光引发剂,其特别地选自乙酰苯、 α -羟基乙酰苯例如2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(例如SpeedCure 73-Lambson Limited)、氨基乙酰苯、膦氧化物及其混合物。SpeedCure 73可有利地与本发明的共引发剂形成液体配方,从而提供处理益处。

[0078] 如在本发明第一方面中定义的共引发剂混合物可以在光引发剂共混物的总重量的1-99重量%的范围内的总浓度、更优选地以在10-90重量%的范围内的浓度、最优选地以在40-70重量%的范围内的浓度存在于光引发剂共混物中。这些范围提供反应性和粘度之间的适当平衡。

[0079] 在本发明的第三方面中,提供辐射固化性组合物,其包括本发明第一方面的共引发剂混合物、一种或多种光引发剂和一种或多种聚合性单体、低聚物或预聚物。典型地,光引发剂将是如上所述的I型或II型光引发剂。

[0080] 辐射固化性组合物优选地以在辐射固化性组合物的总重量的0.1-50重量%的范围内的浓度、更优选地以在0.5-25重量%的范围内的浓度、最优选地以在1-10重量%的范围内的浓度包括如本发明第一方面中定义的共引发剂混合物。光引发剂典型地以辐射固化性组合物的总重量的1-5重量%的范围存在。

[0081] 可与如由本发明定义的共引发剂混合物一道用于辐射固化性组合物中的光引发剂的实例包括二芳基酮类例如苯甲酮(例如SpeedCure BP-Lambson Limited)或4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚(例如SpeedCure BMS-Lambson Limited)、或者噻吨酮类例如2-异丙基噻吨酮(例如SpeedCure 2-ITX-Lambson Limited)、或这些的组合,而不限于此。对于某些低迁移应用,可替代地使用扩散受阻的光引发剂例如SpeedCure 7010 (Lambson Limited) 或SpeedCure 7005 (Lambson Limited)。

[0082] 可与共引发剂一道用于辐射固化性组合物中的聚合性单体、低聚物或预聚物可包括本领域中已知的任何聚合性化合物,但是优选为含有单官能或多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的化合物,因为这些结构提供良好的反应性。实例将包括新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯或双酚A二甲基丙烯酸酯、以及其乙氧基化或丙氧基化的变体,而不限于此。

[0083] 在一种实施方式中,本发明的辐射固化性组合物包括(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物。辐射固化性组合物可包括(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物的混合物。(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物可被描述为每个分子带有一个或多个(甲基)丙烯酸酯(根)官能团的有机化合物。(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物能够参与自由基反应或者阴离子反应、特别是通过紫外辐射或电子束辐射而引发的反应。这样的反应可导致聚合或固化,由此(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物变成聚合基质或聚合物链的一部分。在本发明的多种实施方式中,(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物可每个分子含有一个、两个、三个、四个、五个或更多个(甲基)丙烯酸酯(根)官能团。本发明的辐射固化性组合物中可使用含有不同数量的(甲基)丙烯酸酯(根)基团的多种(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物

的组合。

[0084] 因此本发明的辐射固化性组合物可含有一种或多种能够进行通过暴露于紫外或电子束辐射而引发的自由基和/或阴离子聚合(固化)的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化合物。(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物可为低聚物或单体或者低聚物(一种或多种)和单体(一种或多种)的组合。

[0085] 在一种实施方式中,辐射固化性组合物可包括一种或多种(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体、一种或多种(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物及其混合物。

[0086] 如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体”意指包括(甲基)丙烯酸酯(根)基团、特别是丙烯酸酯(根)基团的单体。术语“(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物”意指包括(甲基)丙烯酸酯(根)基团、特别是丙烯酸酯(根)基团的低聚物。

[0087] 任意以下类型的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可例如用于本发明的辐射固化性组合物中:单体例如脂族一元醇的(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的脂族一元醇的(甲基)丙烯酸酯、脂族多元醇的(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的脂族多元醇的(甲基)丙烯酸酯、含有芳族环的醇的(甲基)丙烯酸酯、和烷氧基化的含有芳族环的醇的(甲基)丙烯酸酯;和低聚物例如环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、其胺和硫化物改性的衍生物;及其组合。

[0088] 在一种实施方式中,辐射固化性组合物包括(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体。辐射固化性组合物可包括(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体的混合物。

[0089] (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体可具有小于600g/mol、特别地100-550g/mol、更特别地200-500g/mol的分子量。

[0090] (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体可具有1-6个(甲基)丙烯酸酯(根)基团、特别地1-3个(甲基)丙烯酸酯(根)基团、更特别地1-3个丙烯酸酯(根)基团。

[0091] (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体可包括具有不同官能度的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体的混合物。例如,(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体可包括每个分子含有单个丙烯酸酯(根)或甲基丙烯酸酯(根)基团的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体(本文中称作“单(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的化合物”)和每个分子含有2个或更多个、优选地2个或3个丙烯酸酯(根)和/或甲基丙烯酸酯(根)基团的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体的混合物。

[0092] 在一种实施方式中,(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体包括单(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体。单(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体可有利地充当反应性稀释剂并且降低本发明的组合物的粘度。适合的单(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体的实例包括,但不限于,脂族醇的单(甲基)丙烯酸酯(其中脂族醇可为直链、支化或脂环族的并且可为一元醇、二元醇或多元醇,条件是仅一个羟基基团用(甲基)丙烯酸酯化);芳族醇(例如酚,包括烷基化的酚)的单(甲基)丙烯酸酯;烷基芳基醇(例如苄醇)的单(甲基)丙烯酸酯烷基;低聚物型和聚合物型二醇例如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇、和聚丙二醇的单(甲基)丙烯酸酯;二醇和低聚二醇的单烷基醚的单(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化的(例如,乙氧基化的和/或丙氧基化的)脂族醇的单(甲基)丙烯酸酯(其中脂族醇可为直链、支化或脂环族的并且可为一元醇、二元醇或多元醇,条件是烷氧基化的脂族醇的仅一个羟基基团用(甲基)丙烯酸酯化);烷氧基化的(例如,乙氧基化的和/或丙氧基化的)芳族醇(例

如烷氧基化的酚)的单(甲基)丙烯酸酯;己内酯单(甲基)丙烯酸酯;等等。

[0093] 以下化合物为适合用于本发明的辐射固化性组合物中的单(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体的具体实例:(甲基)丙烯酸甲酯;(甲基)丙烯酸乙酯;(甲基)丙烯酸正丙酯;(甲基)丙烯酸正丁酯;(甲基)丙烯酸异丁酯;(甲基)丙烯酸正己酯;(甲基)丙烯酸2-乙基己酯;(甲基)丙烯酸正辛酯;(甲基)丙烯酸异辛酯;(甲基)丙烯酸正癸酯;(甲基)丙烯酸正十二烷基酯;(甲基)丙烯酸十三烷基酯;(甲基)丙烯酸十四烷基酯;(甲基)丙烯酸十六烷基酯;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯;(甲基)丙烯酸2-和3-羟基丙酯;(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯;(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯;(甲基)丙烯酸2-和3-乙氧基丙酯;(甲基)丙烯酸四氢糠酯;烷氧基化的四氢糠基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯;(甲基)丙烯酸环己酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;(甲基)丙烯酸异癸酯;(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯;(甲基)丙烯酸月桂酯;烷氧基化的酚(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化的壬基酚(甲基)丙烯酸酯;环状三羟甲基丙烷缩甲醛(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸异冰片酯;三环癸烷甲醇(甲基)丙烯酸酯;叔丁基环己醇(甲基)丙烯酸酯;三甲基环己醇(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇单甲基醚(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇单乙基醚(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇单丁基醚(甲基)丙烯酸酯;三乙二醇单乙基醚(甲基)丙烯酸酯;乙氧基化的月桂基(甲基)丙烯酸酯;甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯;羟基乙基-丁基氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯;3-(2-羟基烷基)噁唑烷酮(甲基)丙烯酸酯;及其组合。

[0094] 在一种实施方式中,(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体可包括每个分子含有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯(根)基团的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体。适合的每个分子含有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯(根)基团的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体的实例包括多羟基醇(每个分子含有两个或更多个、例如2-6个羟基基团的有机化合物)的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。适合的多羟基醇的具体实例包括 C_{2-20} 亚烷基二醇(具有 C_{2-10} 亚烷基基团的二醇可为优选的,其中碳链可为支化的;例如,乙二醇、三亚甲基二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、四亚甲基二醇(1,4-丁二醇)、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,12-十二烷二醇、环己烷-1,4-二甲醇、双酚、和氢化双酚、以及其烷氧基化的(例如,乙氧基化的和/或丙氧基化的)衍生物)、二乙二醇、甘油、烷氧基化的甘油、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、三羟甲基丙烷、烷氧基化的三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、烷氧基化的二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、烷氧基化的季戊四醇、二季戊四醇、烷氧基化的二季戊四醇、环己二醇、烷氧基化的环己二醇、环己烷二甲醇、烷氧基化的环己烷二甲醇、降冰片烯二甲醇、烷氧基化的降冰片烯二甲醇、降莰烷二甲醇、烷氧基化的降莰烷二甲醇、含有芳族环的多元醇、环己烷-1,4-二甲醇环氧乙烷加合物、双酚环氧乙烷加合物、氢化双酚环氧乙烷加合物、双酚环氧丙烷加合物、氢化双酚环氧丙烷加合物、环己烷-1,4-二甲醇环氧丙烷加合物、糖醇和烷氧基化的糖醇。这样的多羟基醇可为(用(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酰氯等)完全或部分地酯化的,条件是它们每个分子含有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团。如本文中使用的,术语“烷氧基化的”指的是含有一个或多个氧基亚烷基部分(例如,氧基亚乙基和/或氧基亚丙基部分)的化合物。氧基亚烷基部分对应于一般结构-R-O-,其中R为二价脂族部分例如-CH₂CH₂-或-CH₂CH(CH₃)-。例如,烷氧基化的化合物可每个分子含有1-30个氧基亚烷基部分。

[0095] 示例性的每个分子含有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯(根)基团的(甲基)丙烯酸

酯(根)官能化的单体可包括乙氧基化的双酚A二(甲基)丙烯酸酯;三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,4-丁二醇二丙烯酸酯;1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯;二乙二醇二丙烯酸酯;二乙二醇二甲基丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯;1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯;新戊二醇二丙烯酸酯;新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(其中600指的是聚乙二醇部分的近似数均分子量);聚乙二醇(200)二丙烯酸酯;1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯;四乙二醇二丙烯酸酯;三乙二醇二丙烯酸酯,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯,聚丁二烯二丙烯酸酯;甲基戊二醇二丙烯酸酯;聚乙二醇(400)二丙烯酸酯;乙氧基化的₂双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化的₃双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化的₃双酚A二丙烯酸酯;环己烷二甲醇二甲基丙烯酸酯;环己烷二甲醇二丙烯酸酯;乙氧基化的₁₀双酚A二甲基丙烯酸酯(其中跟在“乙氧基化的”之后的数字为每个分子的氧基亚烷基部分的平均数量);二丙二醇二丙烯酸酯;乙氧基化的₄双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化的₆双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化的₈双酚A二甲基丙烯酸酯;烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯;烷氧基化的环己烷二甲醇二丙烯酸酯;十二烷二丙烯酸酯;乙氧基化的₄双酚A二丙烯酸酯;乙氧基化的₁₀双酚A二丙烯酸酯;聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯;聚丙二醇(400)二甲基丙烯酸酯;金属型(metallic)二丙烯酸酯/盐;改性的金属型二丙烯酸酯/盐;金属型二甲基丙烯酸酯/盐;聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸酯化的聚丁二烯;丙氧基化的₂新戊二醇二丙烯酸酯;乙氧基化的₃₀双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化的₃₀双酚A二丙烯酸酯;烷氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯;聚乙二醇二甲基丙烯酸酯;1,3-丁二醇二丙烯酸酯;乙氧基化的₂双酚A二甲基丙烯酸酯;二丙二醇二丙烯酸酯;乙氧基化的₄双酚A二丙烯酸酯;聚乙二醇(600)二丙烯酸酯;聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯;三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯;丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯例如丙氧基化的₂新戊二醇二丙烯酸酯;烷氧基化的脂族醇的二丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯;乙氧基化的₂₀三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;季戊四醇三丙烯酸酯;乙氧基化的₃三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙氧基化的₃三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;乙氧基化的₆三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙氧基化的₆三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;乙氧基化的₉三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;烷氧基化的三官能丙烯酸酯;三官能甲基丙烯酸酯(根)酯;三官能丙烯酸酯(根)酯;丙氧基化的₃甘油基三丙烯酸酯;丙氧基化的_{5.5}甘油基三丙烯酸酯;乙氧基化的₁₅三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;三官能磷酸酯;三官能丙烯酸酯;季戊四醇四丙烯酸酯;二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯;乙氧基化的₄季戊四醇四丙烯酸酯;季戊四醇聚氧基亚乙基四丙烯酸酯;二季戊四醇五丙烯酸酯;和五丙烯酸酯(根)酯。

[0096] 本发明的辐射固化性组合物可包括按重量计10-80%、特别地15-75%、更特别地20-70%的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的单体,基于辐射固化性组合物的总重量。

[0097] 在一种实施方式中,辐射固化性组合物包括(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物。辐射固化性组合物可包括(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物的混合物。

[0098] 可对(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物进行选择以提升使用本发明的辐射固化性组合物制备的固化聚合物的柔性、强度和/或模量、以及其它属性。

[0099] (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物可具有1-18个(甲基)丙烯酸酯(根)基团、特别地2-6个(甲基)丙烯酸酯(根)基团、更特别地2-6个丙烯酸酯(根)基团。

[0100] (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物可具有等于或大于600g/mol、特别地800-15,000g/mol、更特别地1,000-5,000g/mol的数均分子量。

[0101] 特别地, (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物可选自(甲基)丙烯酸酯官能化的氨基甲酸酯低聚物(有时也称作“氨基甲酸酯(urethane) (甲基)丙烯酸酯低聚物”、“聚氨基甲酸酯(polyurethane) (甲基)丙烯酸酯低聚物”、或者“氨基甲酸酯(carbamate) (甲基)丙烯酸酯低聚物”)、(甲基)丙烯酸酯官能化的环氧低聚物(有时也称作“环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物”)、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚醚低聚物(有时也称作“聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物”)、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚二烯低聚物(有时也称作“聚二烯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚碳酸酯低聚物(有时也称作“聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)、和(甲基)丙烯酸酯官能化的聚酯低聚物(有时也称作“聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)及其混合物。

[0102] 优选地, (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物包括(甲基)丙烯酸酯官能化的氨基甲酸酯低聚物、更优选地丙烯酸酯官能化的氨基甲酸酯低聚物。有利地, (甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物包括具有两个(甲基)丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的氨基甲酸酯低聚物、更优选地具有两个丙烯酸酯基团的丙烯酸酯官能化的氨基甲酸酯低聚物。

[0103] 示例性的聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物包括丙烯酸或甲基丙烯酸或者其混合物或合成等效物与端羟基基团型聚酯多元醇的反应产物。反应过程可进行成使得聚酯多元醇的羟基基团的全部或基本上全部已经被(甲基)丙烯酸酯化,特别是在聚酯多元醇为二官能的情况下。聚酯多元醇可通过多羟基官能组分(特别是二醇)和多元羧酸官能化合物(特别是二羧酸和酐)的缩聚反应而制造。多羟基官能组分和多元羧酸官能组分可各自具有线型、支化、脂环族或芳族结构并且可单独地或者作为混合物使用。

[0104] 适合的环氧(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与环氧树脂(多缩水甘油基醚或酯)的反应产物。环氧树脂可特别地选自双酚A二缩水甘油基醚,双酚F二缩水甘油基醚,双酚S二缩水甘油基醚,溴化双酚A二缩水甘油基醚,溴化双酚F二缩水甘油基醚,溴化双酚S二缩水甘油基醚,环氧线型酚醛树脂,氢化双酚A二缩水甘油基醚,氢化双酚F二缩水甘油基醚,氢化双酚S二缩水甘油基醚,3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯,2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-1,4-二氧六环,己二酸二(3,4-环氧环己基甲酯),乙烯基环己烯环氧化物,4-乙烯基环氧环己烷,己二酸二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲酯),3,4-环氧-6-甲基环己基-3',4'-环氧-6'-甲基环己烷羧酸酯,亚甲基双(3,4-环氧环己烷),二环戊二烯二环氧化物,乙二醇的二(3,4-环氧环己基甲基)醚,亚乙基双(3,4-环氧环己烷羧酸酯),1,4-丁二醇二缩水甘油基醚,1,6-己二醇二缩水甘油基醚,甘油三缩水甘油基醚,三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚,聚乙二醇二缩水甘油基醚,聚丙二醇二缩水甘油基醚,通过一种或多种环氧烷烃对脂族多羟基醇例如乙二醇、丙二醇、和甘油加成而获得的聚醚多元醇的多缩水甘油基醚,脂族长链二元酸的二缩水甘油基酯,脂族高级醇的单缩水甘油基醚,苯酚、甲酚、丁基苯酚、或者通过环氧烷烃对这些化合物加成而获得的聚醚醇的单缩水甘油基醚,高级脂肪酸的缩水甘油基酯,环氧化大豆油,环氧丁基硬脂酸,环氧辛基硬脂酸,环氧化亚麻籽油,环氧化聚丁二烯等。

[0105] 适合的聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物包括,但是不限于,丙烯酸或甲基丙烯酸或其合成等效物或混合物与作为聚醚多元醇的聚醚醇(例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基

二醇)的缩合反应产物。适合的聚醚醇可为含有醚键和末端羟基基团的线型或支化物质。聚醚醇可通过用起始剂分子使环醚例如四氢呋喃或环氧烷烃(例如,环氧乙烷和/或环氧丙烷)开环聚合而制备。适合的起始剂分子包括水、多羟基官能材料、聚酯多元醇和胺。

[0106] 适合用于本发明的辐射固化性组合物中的聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(有时也称作“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)包括用(甲基)丙烯酸酯末端基团封端的基于脂族、脂环族和/或芳族聚酯多元醇和聚醚多元醇以及脂族、脂环族和/或芳族聚酯二异氰酸酯和聚醚二异氰酸酯的氨基甲酸酯。适合的聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物包括,例如,基于脂族聚酯的氨基甲酸酯二和四丙烯酸酯低聚物、基于脂族聚醚的氨基甲酸酯二和四丙烯酸酯低聚物、以及基于脂族聚酯/聚醚的氨基甲酸酯二和四丙烯酸酯低聚物。

[0107] 聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可通过如下制备:使脂族、脂环族和/或芳族多异氰酸酯(例如,二异氰酸酯、三异氰酸酯)与端OH基团型聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚有机硅氧烷多元醇(例如,聚二甲基硅氧烷多元醇)、或聚二烯多元醇(例如,聚丁二烯多元醇)、或其组合反应以形成异氰酸酯官能化的低聚物,然后使其与羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯例如丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯反应以提供末端(甲基)丙烯酸酯基团。例如,聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可每个分子含有两个、三个、四个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团。也可实践其它添加次序来制备聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,这是本领域中已知的。例如,可首先使羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯与多异氰酸酯反应以获得异氰酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯,然后可使其与端OH基团型聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚二甲基硅氧烷多元醇、聚丁二烯多元醇、或其组合反应。在又一实施方式中,可首先使多异氰酸酯与多元醇(包括任意前述类型多元醇)反应,以获得异氰酸酯官能化的多元醇,之后使其与羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯反应以产生聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。替代地,可将所有组分同时组合并且反应。

[0108] 适合的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物(本领域中有时也称作“丙烯酸类低聚物”)包括如下的低聚物:其可被描述为具有低聚型丙烯酸类骨架、用一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团(其可在该低聚物的末端处或者悬垂至丙烯酸类骨架)官能化的物质。丙烯酸类骨架可为由丙烯酸类单体的重复单元组成的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物。丙烯酸类单体可为任何单体型(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸C1-C6烷基酯以及官能化的(甲基)丙烯酸酯例如带有羟基、羧酸和/或环氧基团的(甲基)丙烯酸酯。丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物可使用本领域中已知的任何程序,例如通过如下而制备:使其至少一部分用羟基、羧酸和/或环氧基团官能化的单体(例如,(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯)低聚以获得官能化的低聚物中间体,然后使其与一种或多种含有(甲基)丙烯酸酯的反应物反应以引入期望的(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0109] 可将任意上述类型低聚物按照本领域中已知的程序用胺或硫化物(例如,硫醇)改性。这样的胺和硫化物改性的低聚物可例如通过如下而制备:使基础低聚物中存在的(甲基)丙烯酸酯官能团的相对小部分(例如,2-15%)与胺(例如,仲胺)或硫化物(例如,硫醇)反应,其中该改性用化合物以迈克尔加成反应对(甲基)丙烯酸酯的碳-碳双键进行加成。

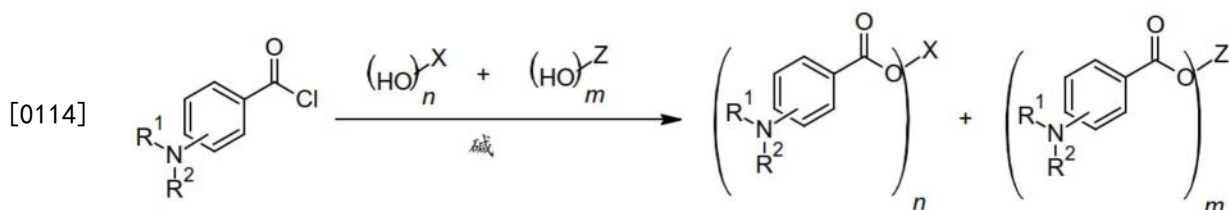
[0110] 本发明的辐射固化性组合物可包括按重量计10-80%、特别地15-75%、更特别地20-70%的(甲基)丙烯酸酯(根)官能化的低聚物,基于辐射固化性组合物的总重量。

[0111] 根据本发明的共引发剂混合物可用于包括清漆、亮漆(亮面漆,lacquer)或印刷用

油墨在内的任何辐射固化性组合物中。所述组合物可另外含有其它添加剂例如分散剂,分散增效剂,抑制剂,表面活性剂,或着色剂,即颜料或染料。

[0112] 包括根据式I的化合物的共引发剂可通过如下制备:在适合的酰氯和两种或更多种醇或多元醇(包括二(三羟甲基丙烷))之间进行简单的缩合反应,从而在相同的反应容器提供产物酯的混合物产物(方案1)。然后可利用酸-碱提取将所述混合物分离和纯化。

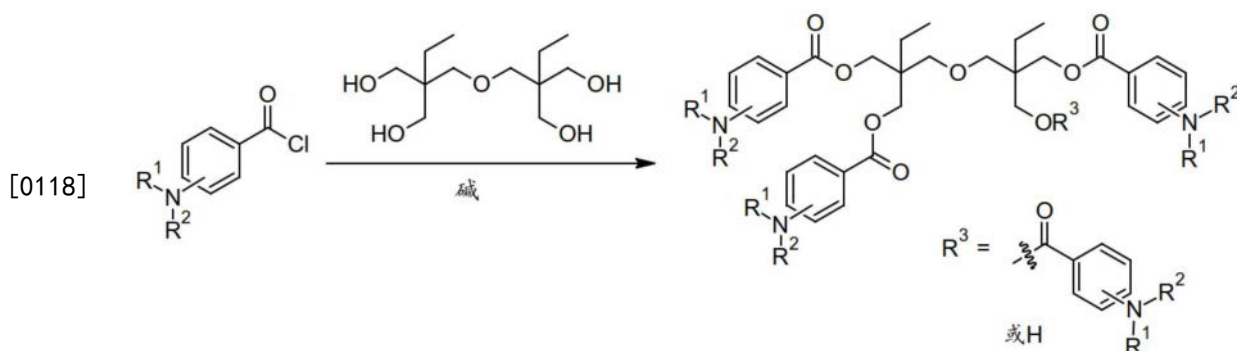
[0113] 方案1



[0115] 其中 R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基基团并且 n 和 m 表示整数。经常 n 和 m 将独立地为在1-8的范围内、经常在2-4的范围内的整数,包括2、3和4。

[0116] 取决于所用多元醇和酰氯的化学计量,使用仅一种多元醇(特别是二(三羟甲基丙烷))也可得到被完全和部分地取代的产物的混合物,从而也导致产物混合物(方案2)。

[0117] 方案2



[0119] 其中 R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基基团。

[0120] 相应的乙氧基化的化合物可使用乙氧基化的多元醇(特别是乙氧基化的二(三羟甲基丙烷))以类似方式获得。

[0121] 用于制造包括根据式I的化合物的共引发剂的适合酰氯的实例包括4-(二甲基氨基)苯甲酰氯、4-(二乙基氨基)苯甲酰氯和4-[乙基(甲基)氨基]苯甲酰氯、或其盐酸盐。

[0122] 用于制造包括根据式I的化合物的共引发剂的适合多元醇的实例包括二(三羟甲基丙烷)、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇、葡萄糖、蔗糖、新戊二醇、其任何乙氧基化或丙氧基化的变体、以及其任何立体异构体形式,而不限于此。

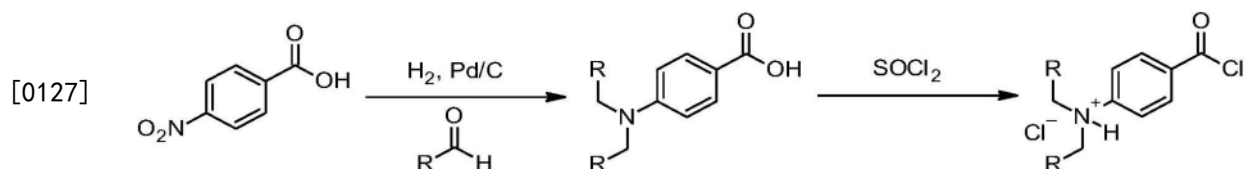
[0123] 替代地,包括根据式I的化合物的共引发剂可通过如下制备:单独地合成(例如通过醇与适合酰氯的反应而合成)式I的化合物和辅助胺,然后可将式I的化合物和辅助胺以期望的比例组合,例如通过将这些化合物溶解于适合的溶剂中,然后除去溶剂以提供混合物而组合。

[0124] N,N-二甲基氨基苯甲酸酯可使用以上描述的方法从N,N-二甲基氨基苯甲酸制备,N,N-二甲基氨基苯甲酸本身可经由硝基苯甲酸在甲醛、适合的还原剂(例如氢气)和适合的

催化剂存在下的还原烷基化而制备。酰氯可通过使羧酸与适合的氯化用试剂例如亚硫酰氯反应而制备(方案3)。

[0125] 为了制备这些产物的N,N-二烷基氨基变体,可经由硝基苯甲酸在乙醛、还原剂和催化剂存在下的还原烷基化而制备必要的N,N-二烷基氨基苯甲酸中间体。混合的甲基和乙基取代的衍生物可经由依次使用甲醛和乙醛两者进行逐步烷基化而制备。

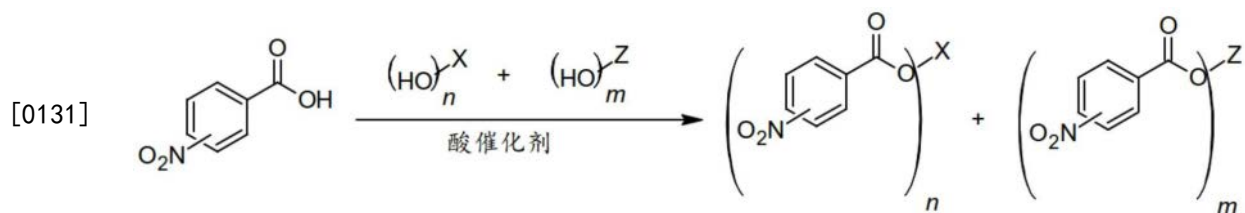
[0126] 方案3



[0128] 其中R表示H或甲基基团

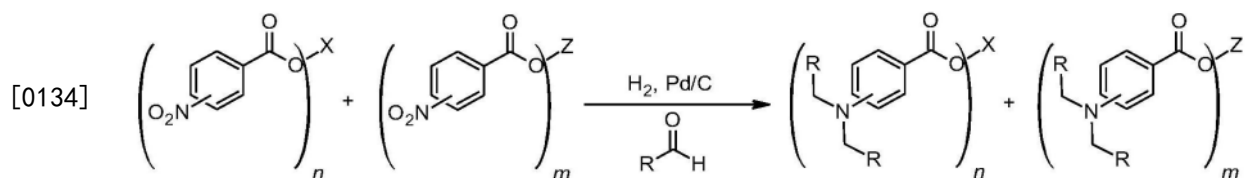
[0129] 替代地,可通过硝基苯甲酸与一种或多种多元醇(包括二(三羟甲基丙烷))在酸催化剂例如硫酸或对甲苯磺酸存在下酯化而制备多官能硝基苯甲酸酯的混合物(方案4)。硝基苯甲酸酯的该混合物使用甲醛或乙醛在适合的还原剂和催化剂存在下的还原烷基化可同样得到包括根据式I的化合物的二烷基氨基苯甲酸酯的混合物(方案5)。

[0130] 方案4



[0132] 其中n和m表示整数。经常n和m将独立地为在1-8的范围内、经常在2-4的范围内的整数,包括2、3和4。

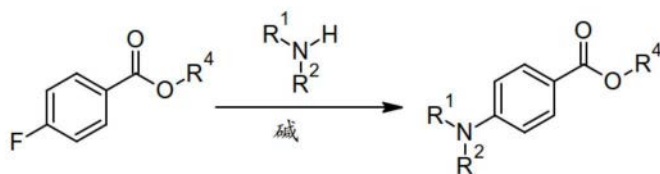
[0133] 方案5



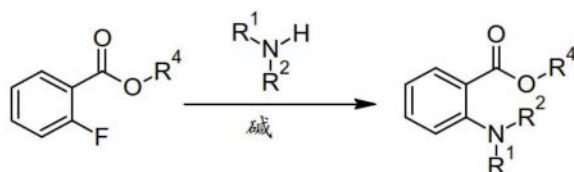
[0135] 其中R表示H或甲基基团并且n和m表示整数。经常n和m将独立地为在1-8的范围内、经常在2-4的范围内的整数,包括2、3和4。

[0136] 二烷基氨基苯甲酸酯衍生物也可经由在适合的碱存在下二烷基胺(例如二甲基胺或二乙基胺)和氟代苯甲酸酯衍生物之间的亲核芳族取代反应而制备(方案6)。在更强有力的条件下、或者如果使用交叉偶联催化剂例如过渡金属盐的话,也可使用其它卤素取代的芳族酯例如氯代苯甲酸酯或溴代苯甲酸酯、或者含有其它离去基团例如碘根或三氟甲磺酸根的化合物。

[0137] 方案6



[0138]



[0139] 其中 R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基基团并且 R^4 表示任何取代基。

[0140] 令人惊讶地,发现使用这些方法制备的、包括根据式I的化合物的共引发剂混合物能充分溶解于丙烯酸酯树脂中而在UV固化工艺中具有广泛的适用性,而单独的组分不能充分地溶解而独自使用。此外,混合物显示出高的反应性,尽管在本发明的优选实例中组分具有高的分子量。

[0141] 除非另有声明,否则所描述的整数各自可与任何其它整数组合使用,这是本领域技术人员将理解的。此外,虽然本发明的所有方面优选地“包括”关于该方面所描述的特征,但是具体地想到,它们可由权利要求中概述的那些特征“构成”或“基本上”由其“构成”。此外,除非本文中具体地定义,否则所有术语意图以它们在本领域中通常理解的含义给出。

[0142] 此外,在讨论本发明时,除非有相反的声明,否则参数的所允许范围的上限和下限值的替代值的公开内容应被解释为如下的隐含声明:所述参数的位于更小和更大替代值之间的各中间值本身也被作为该参数的可能值而公开。

[0143] 此外,除非另有声明,否则本申请中出现的所有数值应被理解为被术语“约”所修饰。

[0144] 为了使本发明可被容易地理解,将在下文中参照附图和具体实施例对其进行进一步描述。

[0145] 图1说明在60°C达10天、平均三次运行的情况下,胺共引发剂(胺SpeedCure EDB和SpeedCure 7040、以及混合物AM1)向乙腈中的迁移(迁移率)(包括标准偏差);

[0146] 图2说明在60°C达10天、平均三次运行的情况下,胺共引发剂(胺SpeedCure EDB和SpeedCure 7040、以及混合物AM1)向在去离子水中的50%v/v乙醇中的迁移(包括标准偏差);和

[0147] 图3说明在60°C达10天、平均三次运行的情况下,胺共引发剂(胺SpeedCure EDB和SpeedCure 7040、以及混合物AM1)向在去离子水中的3%w/v乙酸中的迁移(包括标准偏差)。

[0148] 以下实施例涉及本发明的优选示例的制备方法,并且之后描述对该材料进行的相关测试的结果。

实施例

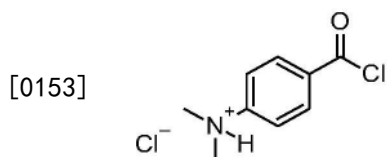
[0149] 材料

[0150] 实施例中使用的所有材料可容易地得自标准商业来源例如Sigma-Aldrich Company Ltd.和Tokyo Chemical Industry Ltd.,除非另有说明。乙氧基化的双酚A二甲基

丙烯酸酯(E0/酚10)和三丙二醇二丙烯酸酯可得自Sartomer。Ebercryl 40可得自Allnex。

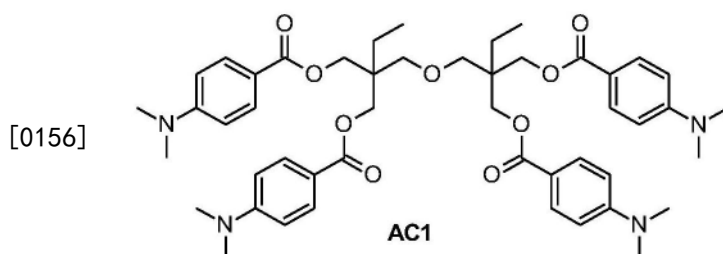
[0151] 实施例1:胺共引发剂组分的合成

[0152] 4-(二甲基氨基)苯甲酰氯盐酸盐的合成



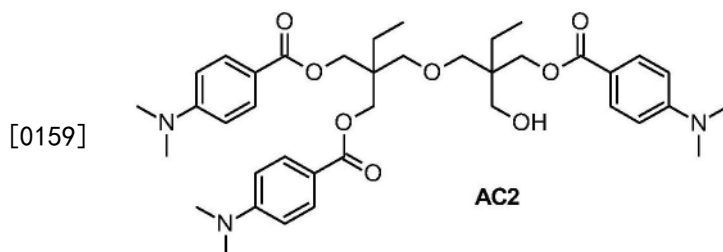
[0154] 在室温下将N,N-二甲基甲酰胺(7.0mL,91.0mmol)添加至被搅拌的4-二甲基氨基苯甲酸(300g,1.82mol)在甲苯(1.5L)中的悬浮液并且将混合物加热至65°C。在该温度下用约1.5h加入亚硫酰氯(158mL,2.18mol),并且将反应混合物在60-65°C下加热另外5h。在该时间期间,起始材料溶解,从而得到双相橙色溶液。通过HPLC的分析表明,该阶段的反应是完全的。在减压下的浓缩得到作为盐酸盐和游离胺的混合物的酰氯,其被立即用于下一步骤中。

[0155] 胺AC1(式I-a的化合物)的合成



[0157] 在室温下用30分钟将三乙基胺(508mL,3.64mol)添加至被搅拌的4-(二甲基氨基)苯甲酰氯盐酸盐(1.82mol)在甲苯(2.5L)中的悬浮液。将二(三羟甲基丙烷)(118g,0.473mol)一次性加入并且将混合物加热至85°C达16h。容许混合物冷却至室温并且添加水(1L)。将层分离并且将有机层用水(2x500mL)、饱和碳酸氢钠溶液(500mL)和盐水(500mL)洗涤。将有机相干燥(MgSO₄),在减压下浓缩并且彻底干燥而得到作为淡奶油色固体的粗产物(368g,96%)。将一部分固体(30g)从沸腾的乙酸乙酯(150mL)重结晶得到作为无色固体的纯净产物,将其在二氯甲烷(100mL)中重新溶解,在减压下浓缩并且在真空中彻底干燥,从而得到纯净产物AC1。¹H NMR(400MHz,CDCl₃);7.87(d,J=9.0Hz,8H),6.59(d,J=9.0Hz,8H),4.32(d,J=1.5Hz,8H),3.51(s,4H),3.01(s,24H),1.62(q,J=7.5Hz,4H),0.91(t,J=7.5Hz,6H)。

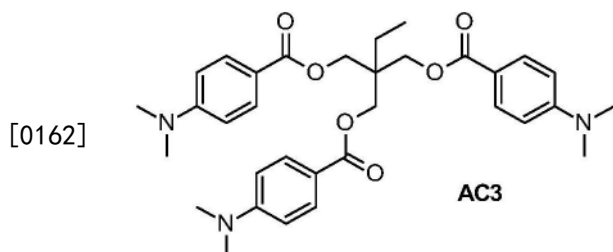
[0158] 胺AC2(式II的化合物)的合成



[0160] 在室温下用10分钟将三乙基胺(42.4mL,303mmol)添加至被搅拌的4-(二甲基氨基)苯甲酰氯盐酸盐(151mmol)在甲苯(125mL)中的悬浮液。将二(三羟甲基丙烷)(12.6g,50.5mmol)一次性加入并且将混合物加热至85°C达16h。容许混合物冷却至室温并且添加水

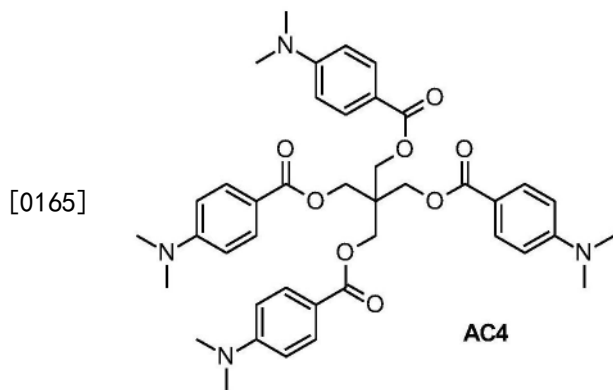
(50mL)。将层分离并且将有机层用水 (2x50mL)、饱和碳酸氢钠溶液 (50mL) 和盐水 (50mL) 洗涤。将有机相干燥 (MgSO_4) 并且在减压下浓缩而得到粗产物。通过柱色谱法 (用50:1二氯甲烷-甲醇洗脱) 的纯化得到作为无色固体的纯净产物AC2 (4.7g, 13%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) ; 7.98-7.66 (m, 6H), 6.73-6.49 (m, 6H), 4.45-4.15 (m, 6H), 3.62-3.28 (m, 6H), 3.02 (s, 18H), 1.62 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.46 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 0.86 (t, $J=7.5$ Hz, 3H)。

[0161] 胺AC3 (式III的化合物) 的合成



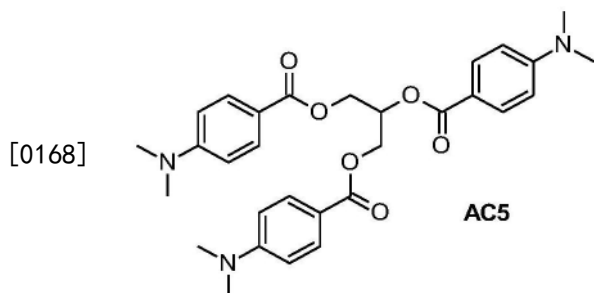
[0163] 在室温下用5分钟将三乙基胺 (17.0mL, 121mmol) 添加至被搅拌的4-(二甲基氨基)苯甲酰氯盐酸盐 (60.6mmol) 在甲苯 (50mL) 中的悬浮液。将三羟甲基丙烷 (2.85g, 21.3mmol) 一次性加入并且将混合物加热至90°C达16h。容许混合物冷却至室温并且添加水 (50mL)。将层分离并且将有机层用水 (2x50mL)、饱和碳酸氢钠溶液 (50mL) 和盐水 (50mL) 洗涤。将有机相干燥 (MgSO_4) 并且在减压下浓缩而得到粗产物。从6:1乙酸乙酯-甲苯 (70mL) 重结晶得到作为淡奶油色固体的纯净产物 (6.2g, 51%), 将其在二氯甲烷 (50mL) 中重新溶解, 在减压下浓缩并且在真空下彻底干燥, 从而得到纯净产物AC3。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : 7.87 (d, $J=9.0$ Hz, 6H), 6.60 (d, $J=9.0$ Hz, 6H), 4.41 (s, 6H), 3.01 (s, 18H), 1.72 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 0.99 (t, $J=7.5$ Hz, 3H)。

[0164] 胺AC4 (式IV的化合物) 的合成



[0166] 在室温下用5分钟将三乙基胺 (17.0mL, 121mmol) 添加至被搅拌的4-(二甲基氨基)苯甲酰氯盐酸盐 (60.6mmol) 在甲苯 (50mL) 中的悬浮液。将季戊四醇 (2.15g, 15.8mmol) 一次性加入并且将混合物加热至90°C达16h, 在此时间期间固体出现沉淀。容许混合物冷却至室温并且添加叔丁基甲基醚 (70mL)。将固体通过过滤而收集并且用水 (100mL)、甲醇 (100mL) 和叔丁基甲基醚 (50mL) 洗涤, 从而得到粗产物。从沸腾的乙腈重结晶得到作为奶油色固体的纯净产物 (7.1g, 62%), 将其在二氯甲烷 (50mL) 中重新溶解, 在减压下浓缩并且在真空下彻底干燥, 从而得到纯净产物AC4。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) ; 7.88 (d, $J=9.0$ Hz, 8H), 6.58 (d, $J=9.0$ Hz, 8H), 4.62 (s, 8H), 3.00 (s, 24H)。

[0167] 胺AC5(式V的化合物)的合成

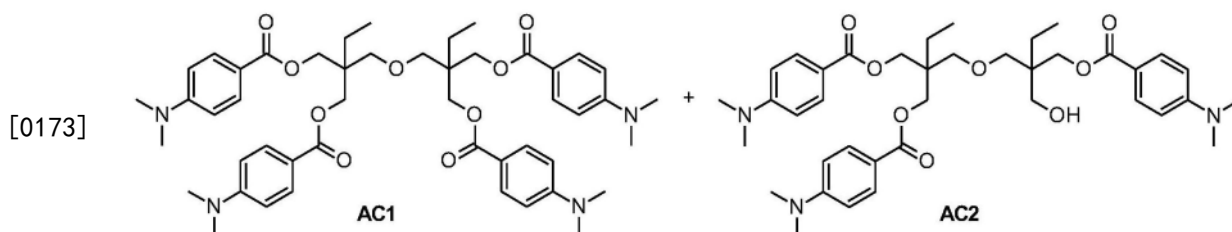


[0169] 在室温下用5分钟将三乙基胺(8.5mL, 60.6mmol)添加至被搅拌的4-(二甲基氨基)苯甲酰氯盐酸盐(30.3mmol)在甲苯(25mL)中的悬浮液。将甘油(0.85g, 9.23mmol)一次性加入并且将混合物加热至90℃达16h。容许混合物冷却至室温并且添加饱和碳酸氢钠溶液(50mL)。将层分离并且将有机层用饱和碳酸氢钠溶液(50mL)、水(50mL)和盐水(50mL)洗涤。将有机相干燥(MgSO₄)并且在减压下浓缩而得到粗产物。从沸腾的乙腈重结晶得到作为淡奶油色固体的纯净产物(1.28g, 26%), 将其在二氯甲烷(30mL)中重新溶解, 在减压下浓缩并且在真空下彻底干燥, 从而得到纯净产物AC5。¹H NMR(400MHz, CDCl₃); 7.95-7.90(m, 6H), 6.63-6.61(m, 6H), 5.74(p, J=5.0Hz, 1H), 4.62(qd, J=12.0 and 5.0Hz, 4H), 3.02(s, 18H)。

[0170] 实施例2: 共引发剂混合物的制备

[0171] 胺混合物AM1的制备

[0172] 分别地AC1和AC2的82:18混合物:



[0174] 在室温下用30分钟将三乙基胺(508mL, 3.64mol)添加至被搅拌的4-(二甲基氨基)苯甲酰氯盐酸盐(1.82mol)在甲苯(2.5L)中的悬浮液。将二(三羟甲基丙烷)(118g, 0.473mol)一次性加入并且将混合物加热至85℃达16h。容许混合物冷却至室温并且添加水(1L)。将层分离并且将有机层用水(2x500mL)、饱和碳酸氢钠溶液(500mL)和盐水(500mL)洗涤。将有机相干燥(MgSO₄), 在减压下浓缩并且彻底干燥而得到作为淡奶油色固体的产物, 其含有大约82:18比率(通过HPLC面积%)的两种产物AC1和AC2(368g, 96%产率)。

[0175] 胺混合物AM2的制备

[0176] 分别地AC1和AC2的50:50w/w混合物: 将纯净的固体胺AC1和AC2按比例组合以得到50:50w/w混合物并且将该固体混合物溶解于二氯甲烷中, 从而得到均相溶液。在旋转蒸发器上在真空下将溶剂除去并且将所得固体在真空下彻底干燥, 从而得到混合物AM2。

[0177] 胺混合物AM3的制备

[0178] 分别地AC1和AC2的25:75w/w混合物: 将纯净的固体胺AC1和AC2按比例组合以得到25:75w/w混合物并且将该固体混合物溶解于二氯甲烷中, 从而得到均相溶液。在旋转蒸发器上在真空下将溶剂除去并且将所得固体在真空下彻底干燥, 从而得到混合物AM3。

[0179] 胺混合物AM4的制备

[0180] 分别地AC1和AC3的85:15w/w混合物:将纯净的固体胺AC1和AC3按比例组合以得到85:15w/w混合物并且将该固体混合物溶解于二氯甲烷中,从而得到均相溶液。在旋转蒸发器上在真空下将溶剂除去并且将所得固体在真空下彻底干燥,从而得到混合物AM4。

[0181] 胺混合物AM5的制备

[0182] 分别地AC1和AC4的85:15w/w混合物:将纯净的固体胺AC1和AC4按比例组合以得到85:15w/w混合物并且将该固体混合物溶解于二氯甲烷中,从而得到均相溶液。在旋转蒸发器上在真空下将溶剂除去并且将所得固体在真空下彻底干燥,从而得到混合物AM5。

[0183] 胺混合物AM6的制备

[0184] 分别地AC1和AC5的85:15w/w混合物:将纯净的固体胺AC1和AC5按比例组合以得到85:15w/w混合物并且将该固体混合物溶解于二氯甲烷中,从而得到均相溶液。在旋转蒸发器上在真空下将溶剂除去并且将所得固体在真空下彻底干燥,从而得到混合物AM6。

[0185] 实施例3:溶解性实验

[0186] 该实施例说明共引发剂混合物相比于单一组分胺共引发剂组合物改善的溶解性,从而说明了提供包括式I的化合物和辅助胺两者的组合物的益处。为了对比,除了仅包括胺AC1-AC5的单一组分配方之外还测试了如由本发明提供的胺混合物(混合物AM1-AM6为其代表性实例)的溶解性。

[0187] 使用下述方法之一制备胺增效剂的混合物。

[0188] 将固体胺AC1-AC5或者胺混合物AM1-AM6分批按照1%w/w部分添加至被搅拌的以下丙烯酸酯树脂的5.0g样品并且将样品在15-20°C下搅拌直至所有的固体材料完全溶解:HDDA(1,6-己二醇二丙烯酸酯)、TMPTA(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、TPGDA(三丙二醇二丙烯酸酯)。在以下(表2a-2k)所给的浓度下,所有固体在15-20°C下保持溶解达至少7天,除非另有声明。在其中在该时间内固体开始从溶液结晶出来的情况下,将混合物温热至大约40°C以将固体重新溶解并且通过添加额外的树脂而将浓度调节至所给值,固体随之在所调节的浓度下在15-20°C下保持溶解达至少7天。在任何情况下未测试高于10%w/w的溶解性。重量%基于混合物的总重量。

[0189] 表2a-胺共引发剂AC1

[0190]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20°C下)
	HDDA	5
	TMPTA	4
	TPGDA	3

[0191] 表2b-胺共引发剂AC2

[0192]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20°C下)
	HDDA	10
	TMPTA	10
	TPGDA	10

[0193] 表2c-胺共引发剂AC3

[0194]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20°C下)
	HDDA	<2

	TMPTA	<2
	TPGDA	<2
[0195]	尽管固体材料最初以2%w/w溶解,但是其在24h内从所有三种树脂结晶出来。	
[0196]	表2d-胺共引发剂AC4	
[0197]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20℃下)
	HDDA	<1
	TMPTA	<1
	TPGDA	<1
[0198]	固体材料在1%w/w时不溶解。	
[0199]	表2e-胺共引发剂AC5	
[0200]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20℃下)
	HDDA	<1
	TMPTA	<1
	TPGDA	<1
[0201]	固体材料在1%w/w时不溶解。	
[0202]	表2f-胺混合物AM1	
[0203]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20℃下)
	HDDA	10
	TMPTA	10
	TPGDA	7
[0204]	表2g-胺混合物AM2	
[0205]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20℃下)
	HDDA	10
	TMPTA	10
	TPGDA	10
[0206]	表2h-胺混合物AM3	
[0207]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20℃下)
	HDDA	10
	TMPTA	10
	TPGDA	10
[0208]	表2i-胺混合物AM4	
[0209]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20℃下)
	HDDA	6
	TMPTA	6
	TPGDA	4
[0210]	表2j-胺混合物AM5	
[0211]	丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20℃下)

HDDA	5
TMPTA	6
TPGDA	3

[0212] 表2k-胺混合物AM6

丙烯酸酯	溶解性(%w/w,在~15-20°C下)
HDDA	6
TMPTA	6
TPGDA	4

[0214] 令人惊讶地,胺混合物AM1-AM6与大多数纯净的胺共引发剂AC1-AC5相比呈现出更好的在丙烯酸酯树脂中的溶解性,并且与单独的AC2相当。

[0215] 实施例4:固化实验

[0216] 以下实施例说明含有式I的化合物和辅助胺的共引发剂的高固化速度。为了对比,还测试了市售胺共引发剂SpeedCure EDB (Lambson Limited) 和扩散受阻的聚合物型胺SpeedCure 7040 (Lambson Limited)。另外,除了由本发明提供的混合物(混合物AM1-AM6为其代表性实例)之外还测试了纯净的胺AC1-AC5。

[0217] 在15-20°C下在搅拌的情况下将胺共引发剂或共引发剂混合物(0.20g)添加至含有在70:30乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯(E0/酚10):三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的1% w/w SpeedCure 2-ITX (Lambson Limited) 和4%w/w SpeedCure BP (Lambson Limited) 的树脂混合物(4.0g),直至所有的固体材料已经溶解。在其中固体胺未溶解的情况下,不测试这些配方。

[0218] 将配方以6和24μm膜厚度使用Dymax固化仪器在Hg灯下用大约16m/min带速度固化。为了得到‘无粘性’(TF)涂层(如在涂层的表面在轻轻触碰时不再感觉发粘时确定的)或者如通过‘拇指捻扭’试验(TT)而确定的完全固化(即直至当伴随捻扭运动将拇指向下紧紧地按压在涂层上时未产生可视痕迹)所需要的在灯下通过的次数在表3中给出。

[0219] 表3

胺或混合物	所需要的通过次数			
	6 μm		24 μm	
	TF	TT	TF	TT
无	未固化*	未固化*	20	26
SpeedCure EDB	1	6	1	2
SpeedCure 7040	2	10	1	3
AC1	1	5	1	2

[0220]

[0221]	AC2	1	6	1	2
	AC3 **	-	-	-	-
	AC4 **	-	-	-	-
	AC5 **	-	-	-	-
	AM1	1	5	1	2
	AM2	1	6	1	2
	AM3	1	6	1	2
	AM4	1	5	1	2
	AM5	1	5	1	2
	AM6	1	5	1	2

[0222] *在灯下30次通过之后未固化

[0223] **胺未溶解在制剂中并且因此不测试这些制剂。

[0224] 显然,所有的胺混合物AM1-AM6对于促进在这些条件下快速UV固化而言是有效的胺共引发剂。混合物呈现出与SpeedCure EDB相当的反应性并且与扩散受阻的聚合物型胺共引发剂SpeedCure 7040相比反应性高得多。令人惊讶地,与更小分子SpeedCure EDB相比,混合物AM1-AM6中存在的胺的相对高的分子量未不利地影响它们作为共引发剂的性能。胺AC3-AC5未充分地能溶解在待测试的丙烯酸酯树脂制剂中,但是胺混合物AM1-AM6在该浓度下完全溶解。

[0225] 实施例5:迁移实验

[0226] 以下实施例说明使用如由本发明定义的胺共引发剂的混合物作为低迁移共引发剂体系的潜力。

[0227] 将含有90%w/w Ebecryl 40(Allnex)、4%w/w SpeedCure BP(Lambson Limited)、1%w/w SpeedCure 2-ITX(Lambson Limited)和5%w/w的SpeedCure EDB、SpeedCure 7040(Lambson Limited)或者胺共引发剂混合物AM1的制剂在纸带上以24 μ m膜在Hg灯下固化直至完全固化(如通过‘拇指捻扭’试验确定的,参见实施例3)。将固化的纸带各自切割为大约100cm²的尺寸并且记录粘附至各张纸的固化树脂的质量。将固化的纸带各自在密封压力容器中浸没到15mL溶剂中并且在烘箱中在60℃下保持10天;所用溶剂为乙腈、在水中的50%v/v乙醇、或者在水中的3%w/v乙酸。随后容许所有容器冷却至20-25℃并且将纸带从所述模拟物溶剂移出。将各溶剂的样品过滤并且注入到HPLC上,并且使用合适的HPLC方法将溶解在溶剂中的所有组分洗脱。峰面积与先前制作的校准曲线的比较容许计算所注入体积的溶剂中存在的胺共引发剂的质量,并且因此还容许计算对于各样品而言溶解在15mL的模拟物溶剂中的溶解的胺的总量。由于SpeedCure 7040和混合物AM1含有多种组分,因此将这些混合物中的所有组分的峰面积加在一起。已经从固化膜迁移到模拟物溶剂中的胺的总量作为在各固化带(取为带上的固化树脂的总量的5%)上存在的胺总量的百分比表示于表4-6和图1-3中。所有实验一式三份进行,并且对于各胺,取结果的平均值。在每种情况下也看到SpeedCure 2-ITX和SpeedCure BP(与其它少量杂质一起)从固化膜迁移到周围溶剂中,但是未对这些进行定量。

[0228] 表4-在60℃下达10天、平均三次运行的情况下,胺共引发剂向乙腈中的迁移

[0229]	胺共引发剂	迁移的胺重量%
	SpeedCure EDB	47.5

胺混合物AM1	15.6
SpeedCure 7040	6.3

[0230] 表5-在60℃下达10天、平均三次运行的情况下,胺共引发剂向在去离子水中的50%v/v乙醇中的迁移

[0231]	胺共引发剂	迁移的胺的重量%
	SpeedCure EDB	42.6
	胺混合物AM1	6.6*
	SpeedCure 7040	5.6**

[0232] *共引发剂混合物AM1的一些因试验条件而被转化为(4-二甲基氨基)苯甲酸乙酯(<0.5%);这在溶剂中被检测到并且通过HPLC定量。该量被包括在所给出的总迁移百分比中。还检测到4-二甲基氨基苯甲酸(固化膜中的共引发剂的总质量的大约<0.5%),但是未对其进行精确定量。

[0233] **该值包括(4-二甲基氨基)苯甲酸乙酯,其通常在Speedcure 7040中以某一量存在,尽管也预期该7040的一些已经因试验条件而被转化为(4-二甲基氨基)苯甲酸乙酯。未检测到4-二甲基氨基苯甲酸。

[0234] 表6-在60℃下达10天、平均三次运行的情况下,胺共引发剂向在去离子水中的3%w/v乙酸中的迁移

[0235]	胺共引发剂	迁移的胺的重量%
	SpeedCure EDB	3.5
	胺混合物AM1	<0.001*
	SpeedCure 7040	1.3**

[0236] *混合物AM1的组分均没有在溶剂中被检测到在该界限以上。未检测到作为这些组分的任一个的潜在水解产物的4-二甲基氨基苯甲酸。

[0237] **未检测到4-二甲基氨基苯甲酸。

[0238] 在所有情况下,作为本发明的一种优选实例的高分子量胺共引发剂的混合物AM1与相对低分子量共引发剂SpeedCure EDB相比在低得多的程度上从固化膜迁移到周围溶剂中。在食品模拟物溶剂含水乙醇和含水乙酸(分别模拟含酒精的和酸性的食品)的情况下,混合物AM1的迁移比SpeedCure EDB低得多,并且在含水乙酸溶剂体系中未检测到混合物AM1的可检测量的任一组分。在乙醇/水溶剂体系中,混合物AM1具有与具有更高平均分子量的聚合物型胺共引发剂SpeedCure 7040的迁移性质非常类似的迁移性质,尽管该混合物AM1不是聚合物型的。因此,本发明提供了如下的新型共引发剂体系:其不仅具有良好的在丙烯酸酯树脂中的溶解性,而且具有与商业聚合物型胺共引发剂类似的迁移性质,同时还促进显著更快的UV固化速度,如在前面实施例中展现的。

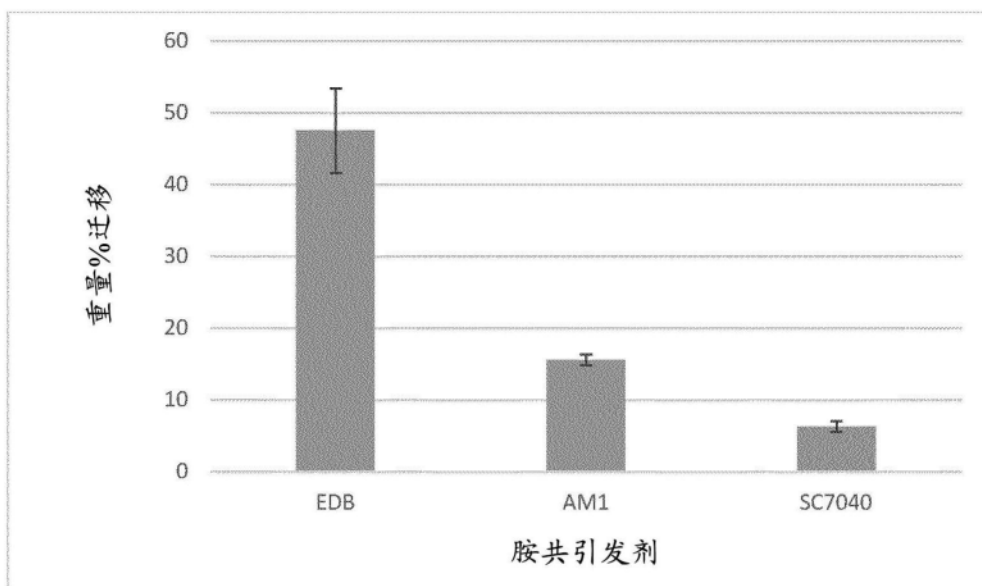


图1

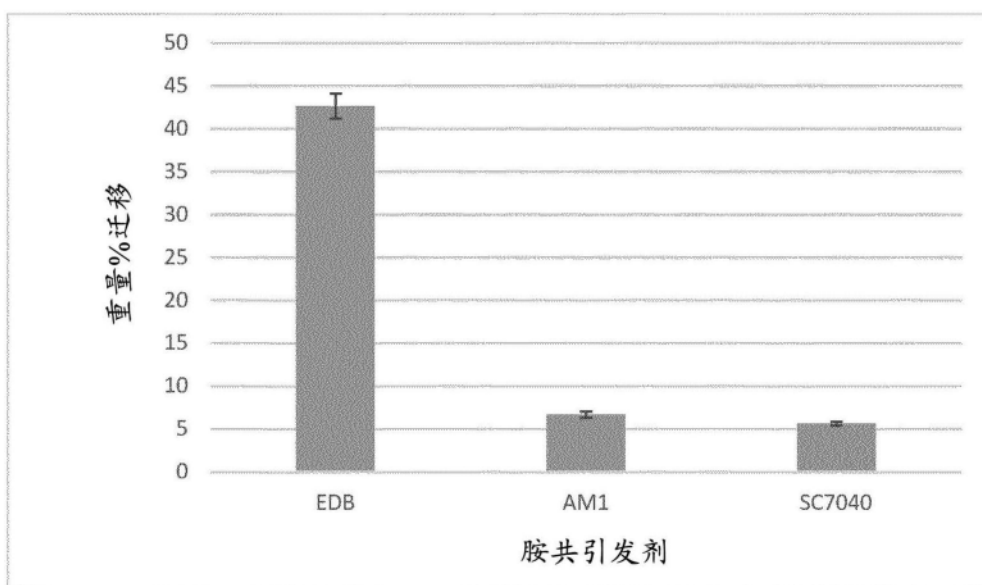


图2

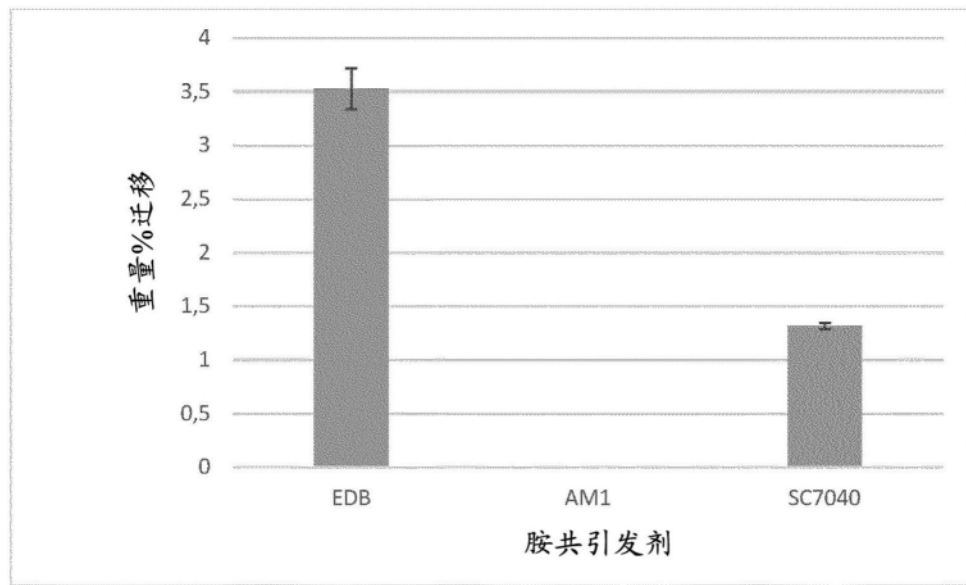


图3