

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103073658 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201110330434. 4

(22) 申请日 2011. 10. 26

(71) 申请人 深圳市有为化学技术有限公司

地址 518057 广东省深圳市南山区科技园科
技一路桑达科技大厦 1206 室

(72) 发明人 王智刚 张永波 王衍超 宋怀海

(51) Int. Cl.

C08F 2/48 (2006. 01)

C09D 4/00 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 11/00 (2006. 01)

权利要求书9页 说明书13页

(54) 发明名称

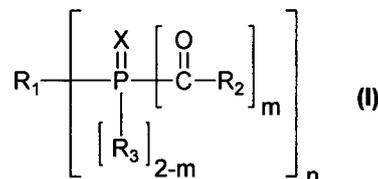
新型芳香羟基酮和磷酰氧化物的光引发剂混合物及其与光吸收剂的复合体系

(57) 摘要

本发明公开了一些芳香羟基酮和酰基磷氧化物复配组成的新型光敏引发剂体系,以及该类光敏引发剂体系和合适的具有红移光吸收特征的羟基苯并三唑类光吸收剂复配形成的可经由光(紫外光或可见光或等价光源)辐照固化的含烯不饱和体系。

1. 一种新型光引发剂复配混合物体系,该体系的特征是包含至少一种通式结构 (I) 所示的酰基磷氧化合物和至少一种通式结构 (II) 所示的芳香羟基酮化合物。

所述的酰基磷氧化合物可以含有单或多个酰基磷氧 [即 $-P(O)-C(O)-$ 单元] 光引发活性官能团,其通式结构 (I) 为:



该通式 (I) 中, X 是氧或硫, n 和 m 各自独立地可以取值为 1 或 2。

当 $n = 1$ 时, R_1 是未取代的直链或支链的含有 1-18 个碳原子 (标记为 C_1-C_{18}) 的烷基或含有 2-18 个碳原子 (标记为 C_2-C_{18} , 下同) 的烯基;或是含有一或多个取代基的直链或支链的含有 1-18 个碳原子的烷基或含有 2-18 个碳原子的烯基,这些一或多个取代基可以是卤素原子, $-NCO$ 基, $-CN$ 基, 环氧乙烷基, N- 烷基 (C_1-C_8 烷基) 取代的酰亚胺基, $-OR_{10}$ 基, $-CO-R_{10}$ 基, $-CONR_{10}R_{11}$ 基, $-NR_{10}R_{11}$ 基, $-SiR_{10}R_{11}R_{12}$ 基, $-OSiR_{10}R_{11}R_{12}$ 基, $-NR-CO-R_{10}$ 基, $-NR-CO-OR_{10}$ 基, $-NR-COR_{10}R_{11}$ 基, $-SR_{10}$ 基, $-SO_2R_{10}$ 基, $-SO_2-OR_{10}$ 基, $-SO_2-NR_{10}R_{11}$ 基, $-PO-OR_{10}R_{11}$ 基, $-PO-R_{10}R_{11}$ 基, $-COOR_{10}$ 基, $-OC(O)R_{10}$ 基, $-CH=CH-CO-OR_{10}$ 基, 或 $-C(C_1-C_4 \text{ 烷基}) = C(C_1-C_4 \text{ 烷基})-CO-OR_{10}$; 这里 R_{10} , R_{11} , R_{12} 彼此独立地是氢, C_1-C_{18} 烷基, 为一或多个非连续性氧或硫或氮原子所间断的 C_2-C_{18} 基, 含一或多个乙烯醇单元的取代基, C_3-C_{12} 环状烷基, 2- 呋喃基, 四氢呋喃基, 苯基 $-C_1-C_4-$ 亚烷基, 苯基 $-C_1-C_4-$ 烯基, 含有卤素或环己基或环戊基或四氢呋喃基或呋喃基的 C_1-C_6 烷基, C_2-C_{18} 烯基, 苯基, 未取代的萘基或联苯基, 含有一至五个 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基或 C_1-C_8 烷硫基或卤素取代基的苯基或萘基或联苯基; R_{10} , R_{11} , 或 R_{12} 的一个或多个氢原子还可以被氟原子取代;

或 R_1 是 $-OR_{10}$ 基;

或 R_1 是被 $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCOO-$, $-CO-NR_{10}-$, $-NR_{10}-CO-$, $-NR_{10}-CO-NR_{10}-$, $-NR_{10}-COO-$, $-COO-C_1-C_{18}-$ 亚烷基, $-COS-C_1-C_{18}-$ 亚烷基, $-SO_2-$, $-SO_2-O-$, $-SO_2-NR_{10}-$, $-(CH_3)_2Si-[OSi(CH_3)_2]_m-$ (这里 $m = 1-6$), 苯基 $-C_1-C_4-$ 亚烷基, $-C_6H_4-$, 萘环, 联苯环, C_5-C_{12} 环, 或含氧或硫或氮原子的五或六元杂环间断的 C_1-C_{18} 烷基或 C_2-C_{18} 烯基;

或 R_1 是三甲基硅基, $Cl-(CH_3)_2Si-[OSi(CH_3)_2]_s-$, 或 $-(CH_3)_3Si-[OSi(CH_3)_2]_s-$ (这里 $s = 1-6$);

或 R_1 是 $-CO_2H$, $-CO_2R_{10}$, $-CONR_{10}R_{11}$, $-CO-$ 乙烯-, $-CO-$ 苯基- (这里的苯基可以含有一或多个 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基或 C_1-C_8 烷硫基或氯原子), 或 $-CO-CR_{10}R_{11}R_{12}$;

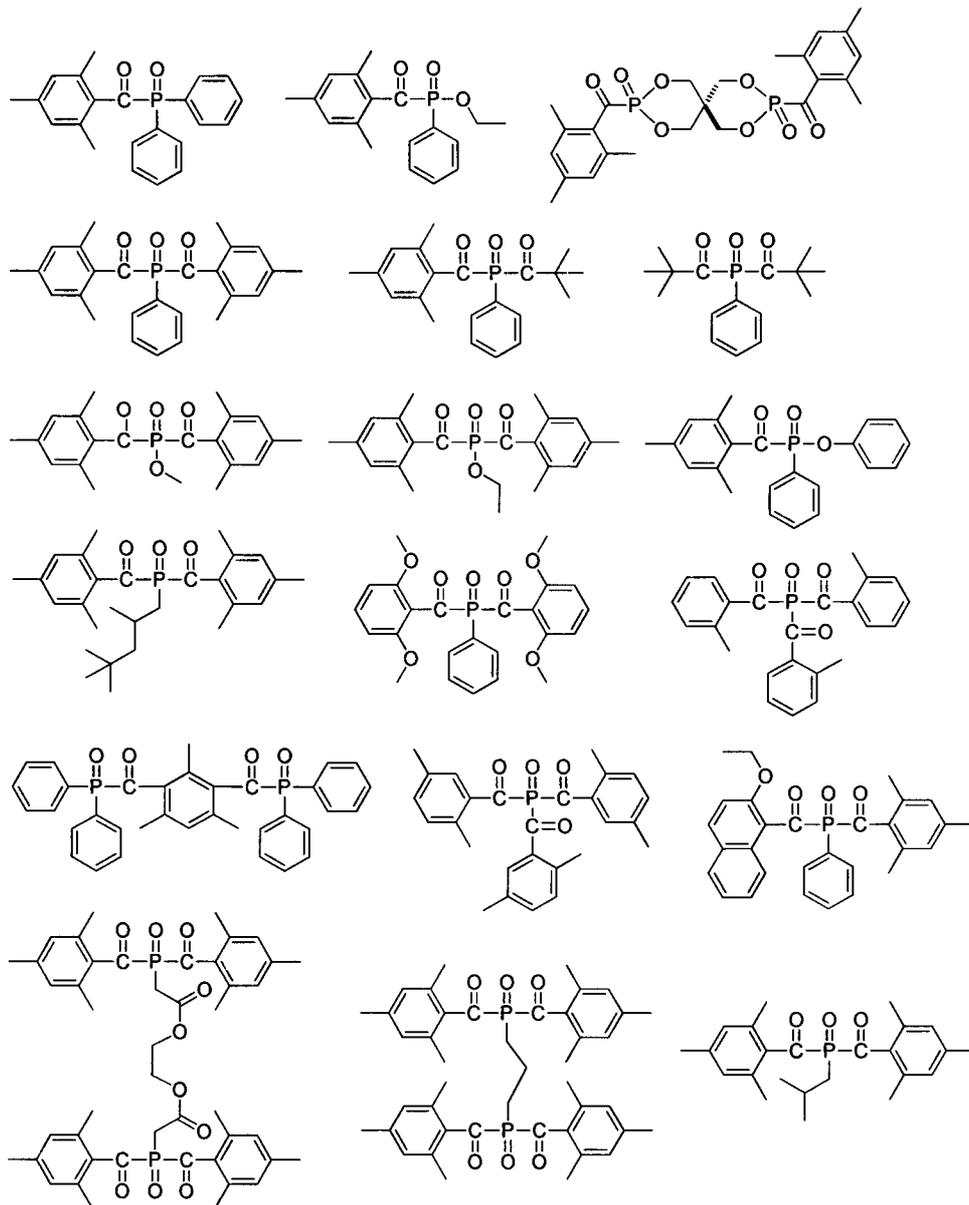
或 R_1 是苯基 $-C_1-C_4-$ 烷基, 苯基, 萘基, 联苯基, C_5-C_{12} 环烷基, 或含氧或硫或氮原子的五或六元杂环; 这里这些取代基均可以含有一或多个 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基或 C_1-C_8 烷硫基或氯原子或 $-NR_{10}R_{11}$ 取代基;

当 $n = 2$ 时, R_1 是一个与上述 R_1 (当 $n = 1$ 时) 定义相符的二价基团, 或 R_1 是 $-CH_2CH=CHCH_2-$, $-CH_2-C-$ 炔键 $-C-CH_2-$, $-CH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2O-C_6H_4-OCH_2CH_2-$, $-CH_2-CO_2-Y-OCO-CH_2-$, 或 $-C_6H_3R_4-T-C_6H_3R_5-$; 这里 T 是一个单键, CH_2 , $C(CH_3)_2$, CH_2CH_2 , O, 或 S; R_4 和 R_5 彼此独立地是氢, C_1-C_8 烷基, 或 C_1-C_8 烷氧基; Y 是 C_1-C_{18} 亚烷基或由一个或多个乙烯醇重复单元组成的二价联接体;

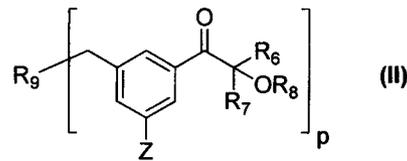
R_2 是直链或支链的 C_1-C_{18} 烷基或 C_2-C_{18} 烯基, 或含有一或多个卤素取代基的 C_1-C_{18} 烷基或 C_2-C_{18} 烯基, 或是 $-OR_{10}$, $-COR_{10}$, $-CO_2R_{10}$, $-\text{CH}=\text{CH}-CO_2R_{10}$, $-\text{C}(C_1-C_4 \text{ 烷基})=\text{C}(C_1-C_4 \text{ 烷基})-\text{CO}-OR_{10}$, $-\text{NR}_{10}-\text{CO}-R_{11}$, $-\text{CO}-\text{NR}_{10}R_{11}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}-$, $-\text{C}(C_1-C_4 \text{ 烷基})=\text{C}(C_1-C_4 \text{ 烷基})-\text{Ph}-$, C_3-C_{12} 环烷基, 苯基 $-C_1-C_4$ 烷基, 苯基, 萘基, 蒽基, 联苯基, 含氧或硫或氮原子的五或六元杂环, 或含有一或多个 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基或 C_1-C_8 烷硫基或氯原子取代基的苯基, 萘基, 蒽基, 联苯基, 含氧或硫或氮原子的五或六元杂环;

R_3 的定义与 R_1 相同;

优选的符合通式结构 (I) 的酰基磷氧化物例子包括但不限于下述结构:



所述的芳香羟基酮化合物可以含有一个或多个光引发活性的羟基酮官能团, 其特征是在芳环上羟基酮结构和其它取代基呈现不同寻常的间位 (meta) 关系, 其通式结构 (II) 为:

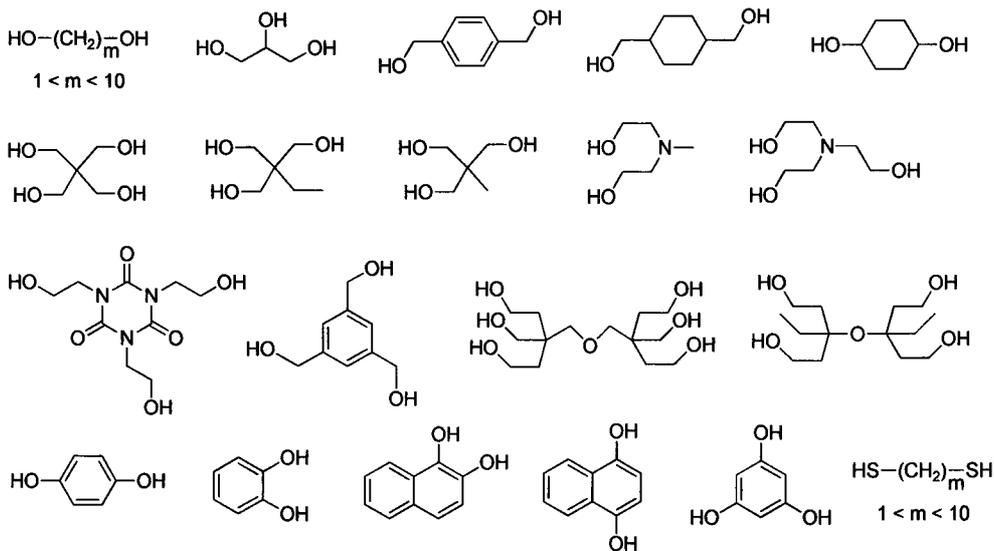


该通式 (II) 中, p 取值为 1 至 2000 间的整数, 优选的, p 取值为 1 至 20 间的整数; 更优选的, p 取值为 1 至 6 间的整数; 当 p 值远大于 20 时, 其代表一个 p 重聚合型的结构 (II); R_6 和 R_7 彼此独立地是苯基, 直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基, 该烷基可以含有被一至五个 R_{10} 或 OR_{10} 或卤素取代的苯基或萘基或联苯基, 或该烷基可以为一个或多个非连续性氧或硫或氮原子所间断; R_6 和 R_7 也可以形成一个 5 至 10 元的环状结构。优选的例子是 $\text{R}_6 = \text{R}_7 = \text{CH}_3$, 或 R_6 和 R_7 形成一个 6 元环 (即环己烷基);

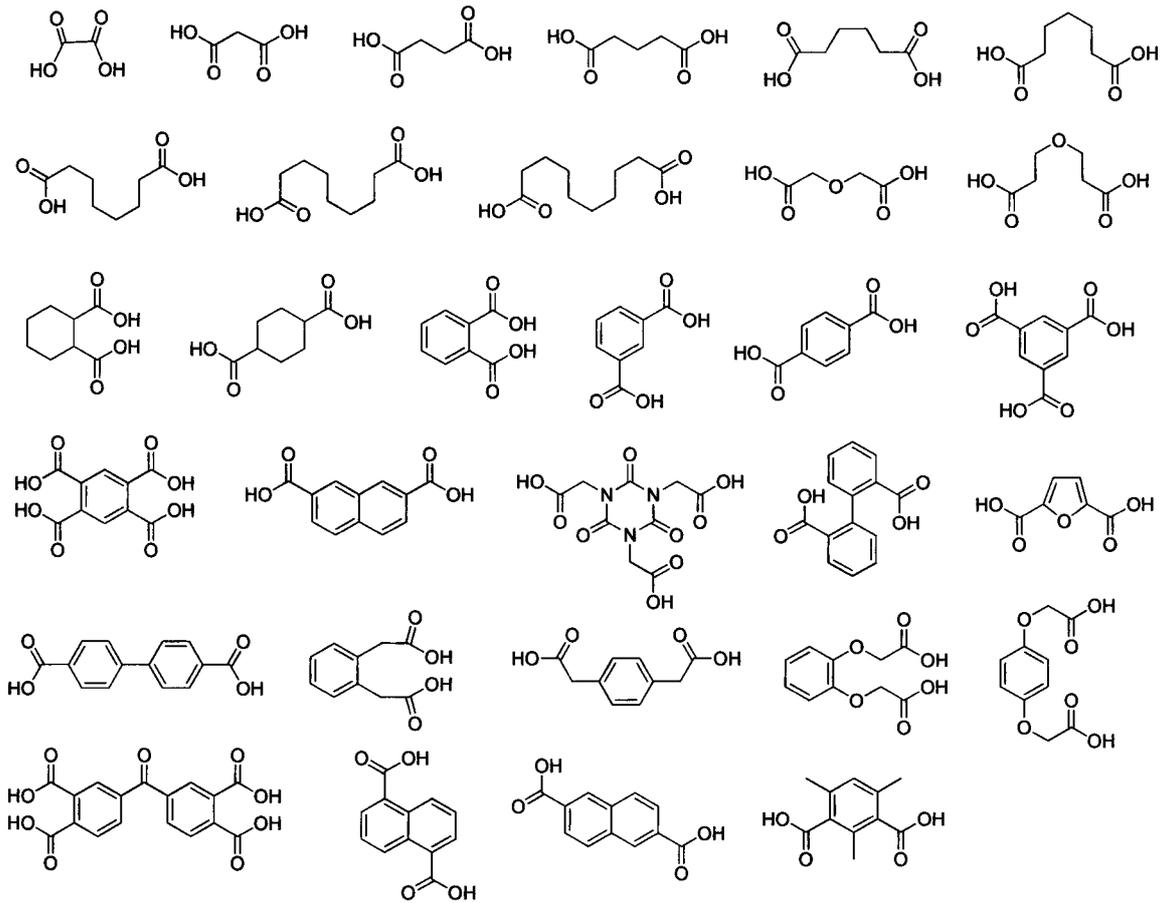
R_8 是氢或符合 R_{10} 定义的基团, 优选地 R_8 是氢, C_1 - C_6 烷基, 或含碳原子总数为 C_3 - C_{12} 的硅烷基, 该硅烷基碳链可以为一个至四个非连续性氧或硫或氮原子所间断;

R_9 是一个与上述 R_1 定义相符的 p 价联结单元; 优选的, 当 p 取值为 1 时, R_9 是 OH , Cl , SH , NH_2 , OR_{10} , SR_{10} , NHR_{10} , $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$, 或季胺盐阳离子形式 ($\text{R}_{10}\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{N}^+$); 当 p 取值大于或等于 2 时, R_9 是 N , NR_{10} , SO_2 , $\text{P}(\text{O})\text{O}_3$, PO_3 , 或 $\text{R}_9(\text{H})_p$ 相应地是一个 p 元醇, p 元硫醇, p 元酚, p 元羧酸, p 元酰氯, p 元胺, p 元酰胺, 或 p 元异氰酸酯。当 p 取值为 2 时, R_9 也可以是个单键;

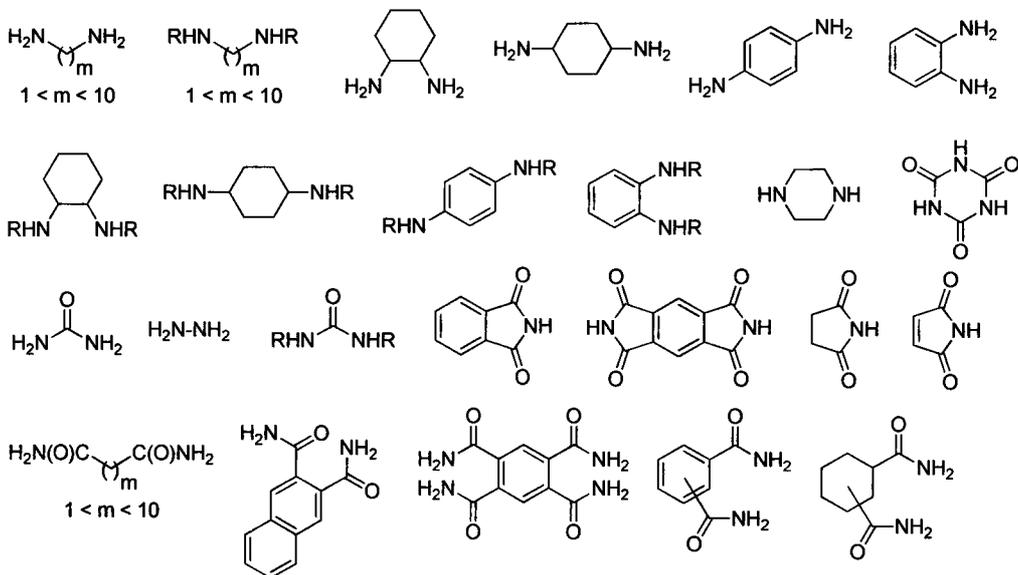
优选的 p 元醇或 p 元硫醇或 p 元酚例子是:



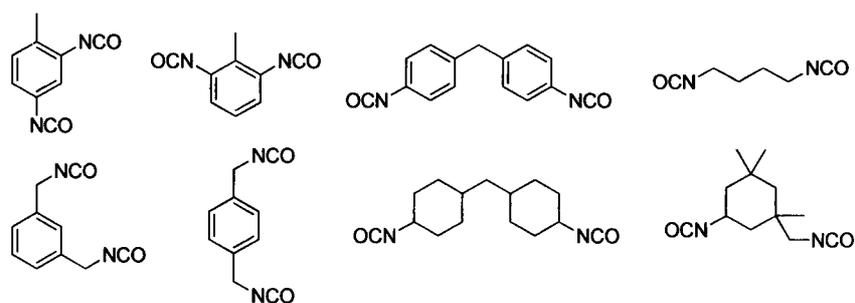
优选的 p 元羧酸例子是:



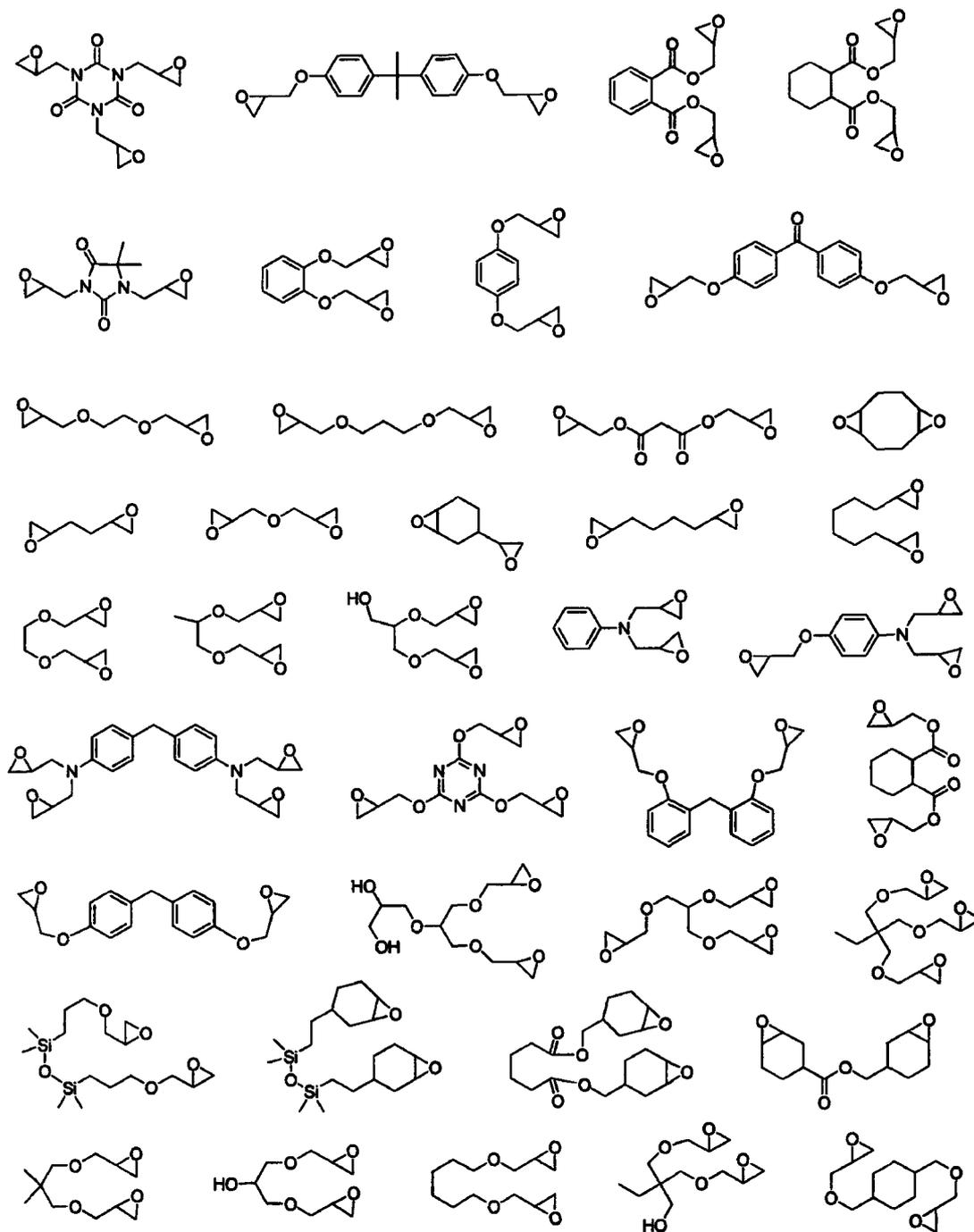
优选的 p 元酰氯的例子是上述 p 元羧酸例子相对应的酰氯结构；
 优选的 p 元胺或 p 元酰胺的例子是：



优选的 p 元异氰酸酯的例子是：

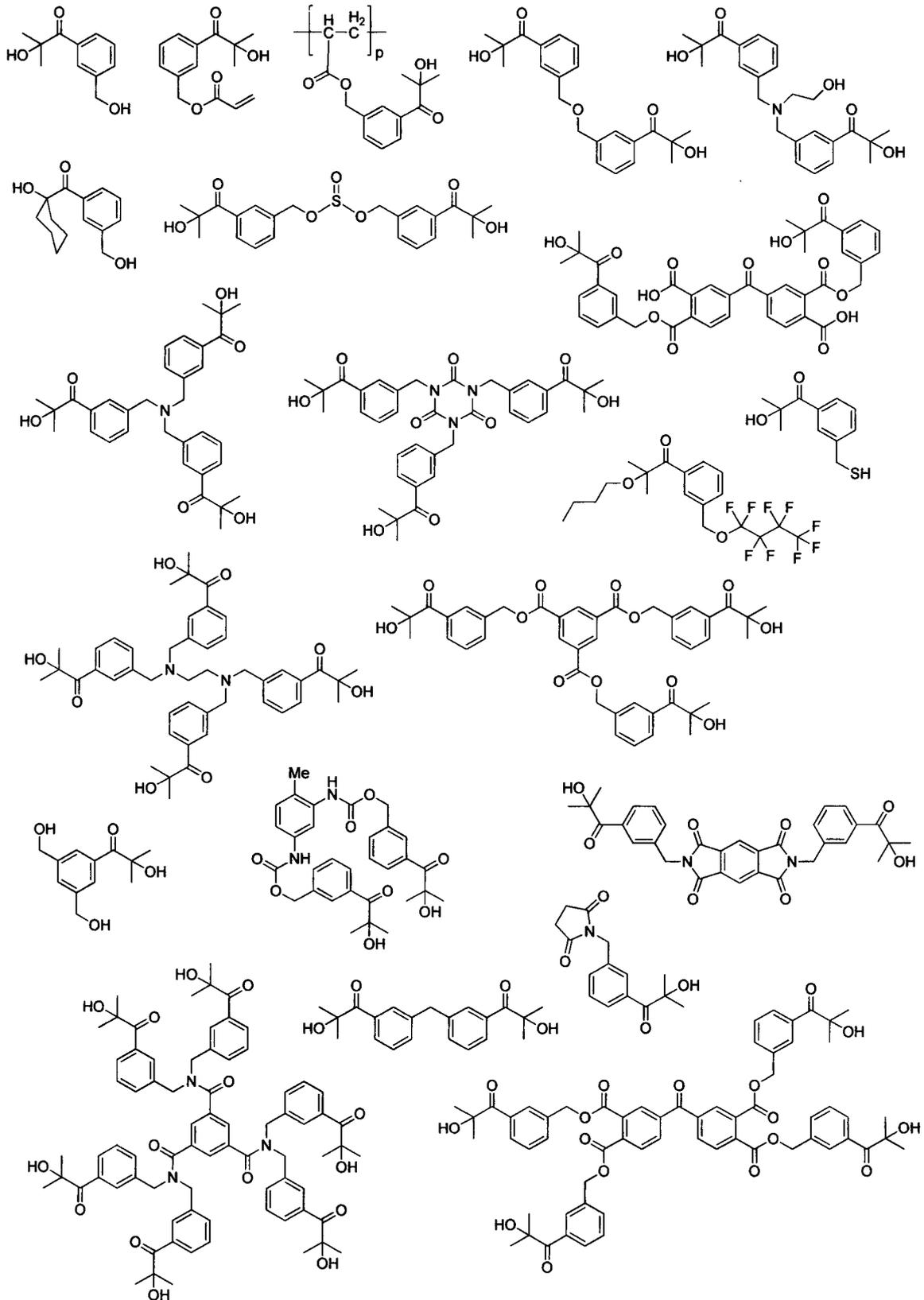


优选的, $R_9(H)_p$ 可以是 p 元 1,2- 二醇, p 元 1,2- 硫醇, p 元 1,2- 胺基醇, 或 p 元 1,2- N - 取代胺基醇; 当 $R_9(H)_p$ 取这些结构时, 具有通式结构 (II) 的 p 元间位取代型芳香羟基酮化合物优选地是经由相应的单体化合物 [即 p 取值为 1, R_9 是 OH, SH, NH_2 , 或 NHR_{10} 时的化合物 (II)] 和合适的 p 元环氧化合物经由经典的环氧开环反应得到的结构。优选的 p 元环氧化合物的例子是:



Z 是氢或 CH_2R_9 ;

优选的符合通式结构 (II) 的间位取代型芳香羟基酮化合物的例子包括但不限于下述结构:



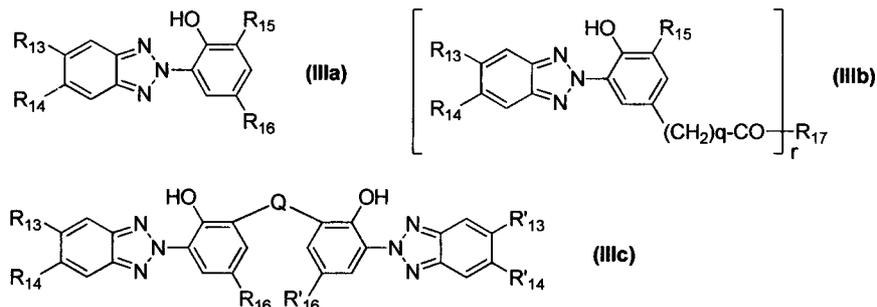
2. 在权利要求(1)定义的复配光引发剂混合物体系中,以每单元份重量为100%计,其中通式结构(I)所示的酰基磷氧化合物的重量百分比可以在0.5%至99.5%之间变化,相应的,通式结构(II)所示的芳香羟基酮化合物的重量百分比可以在99.5%至0.5%之间变化。

3. 本发明同时披露一种可经由光(紫外或可见光或等价光源)辐射固化的混合物,这

种混合物的特征是含有至少一种可聚合的含烯不饱和化合物以及权利要求(1)定义的新型酰基磷氧/芳香羟基酮复配光引发剂体系。以每100份重量的这样的含烯不饱和物质总重计,权利要求(1)定义的酰基磷氧/芳香羟基酮复配光引发剂的使用量可以在0.01至20份之间变动,优选0.5至10份。

4. 本发明同时披露一种新型的可经由光(紫外或可见光或等价光源)辐射固化的混合物体系,该体系的特征是包含至少一种权利要求(1)定义的光引发剂混合物,至少一种通式结构(III)描述的羟基苯并三唑类光吸收剂化合物,以及至少一种可聚合的含烯不饱和化合物。

所述的羟基苯并三唑类光吸收剂的通式结构(III)为:



在该通式(III)的(a-b-c)三个结构中, R_{13} 和 R'_{13} 彼此独立地是氢或卤素; R_{14} 和 R'_{14} 彼此独立的是卤素, $-CF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-COR_{20}$, $-CO_2R_{20}$, $-CONHR_{20}$, $-CONR_{20}R_{21}$, $-POR_{20}R_{21}$, $-NR_{20}-COR_{21}$, $-OSR_{20}$, $-O_2SR_{20}$, 或 C_1-C_{12} 多氟取代烷基;

R_{20} 和 R_{21} 彼此独立地是氢,直链或支链的 C_1-C_{24} 烷基,直链或支链的 C_2-C_{24} 烯基,含 C_5-C_{24} 的环烷基,含 C_7-C_{15} 的苯基烷基,或苯基,该苯基烷基或苯基的苯环上可以含有1-4个 C_1-C_4 的烷基或烷氧取代基; R_{20} 和 R_{21} 的链可以为不超过6个的非连续性氧或硫或氮原子所间断,也可含有不超过4个的OH, NH_2 , 取代 NH_2 , SH, NCO, 或酯基;

R_{15} 的定义和 R_{20} 或 R_{21} 相同;当 R_{15} 是含 C_7-C_{15} 的苯基烷基,或苯基,该苯基烷基或苯基的苯环上可以含有1-4个 C_1-C_4 的烷基或烷氧取代基,此时 R_{14} 可以是氢;

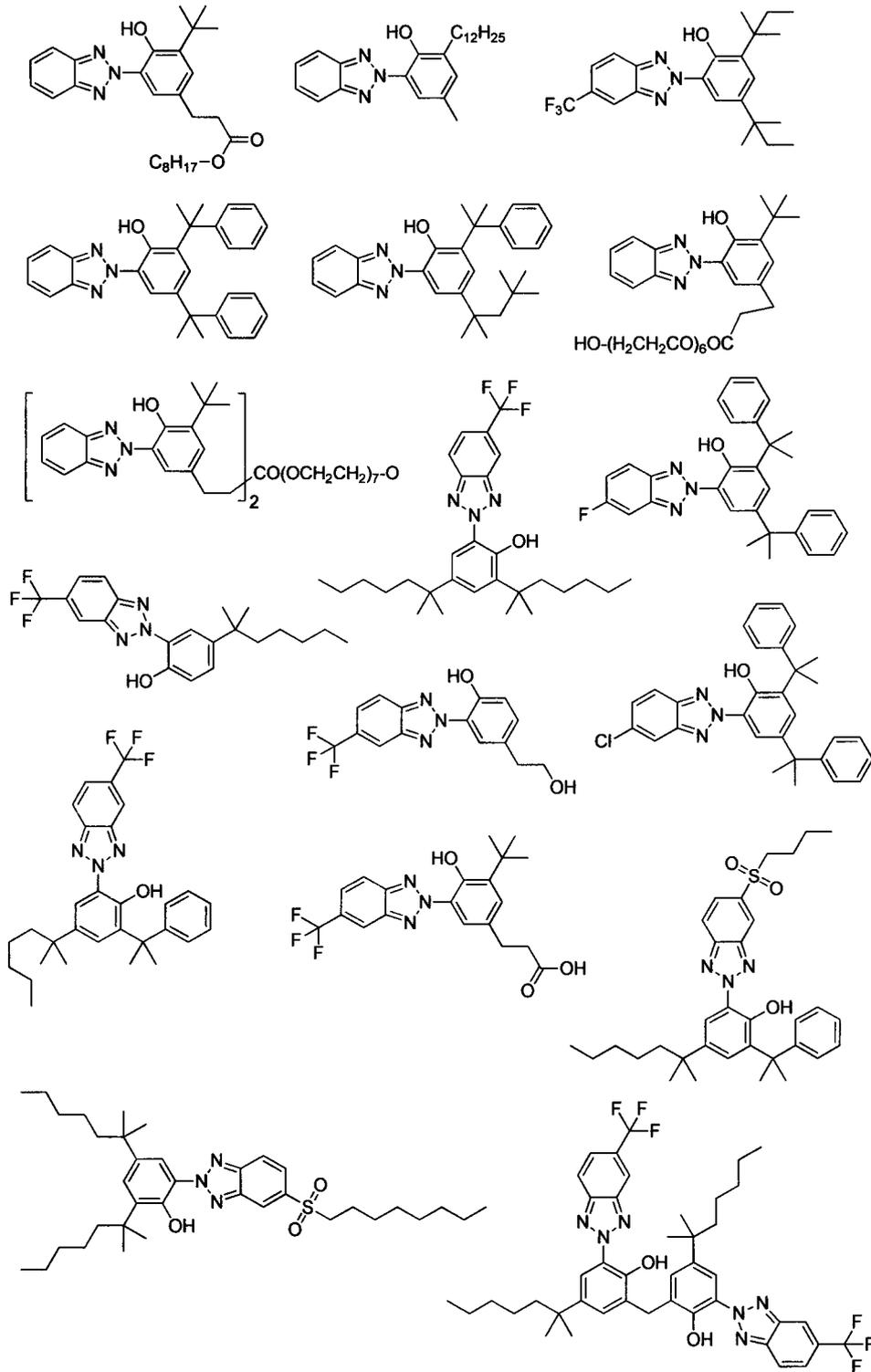
R_{16} 和 R'_{16} 的定义彼此独立的和 R_{20} 或 R_{21} 相同;

r 取值1或2; q 取值为0,1或2;

R_{17} 是 R_{20} , $-OR_{20}$, $-NR_{20}R_{21}$, $-PO(OR_{20})_2$, $-OSi(R_{20})_3$, 或 $-OCO-R_{20}$;

Q 是一个二价联结单元,其为含有 C_1-C_{24} 的烷基或 C_6-C_{24} 的取代的芳基;其链可以为不超过6个的非连续性氧或硫或氮原子所间断;

优选的符合通式结构(III)的羟基苯并三唑类化合物的例子包括但不限于下述结构:



5. 在权利要求(4)定义的可经由光(紫外或可见光或等价光源)辐射固化的混合物体系中,以其每100份重量计,通式结构(III)描述的羟基苯并三唑类化合物光吸收剂的含量可以在0.1至10份间变动,优选的,可以在0.5至5份间变动;而权利要求(1)定义的光引发剂含量可以在0.1至20份间变动,优选的,可以在1至10份间变动。

新型芳香羟基酮和磷酰氧化物的光引发剂混合物及其与光吸收剂的复合体系

【技术领域】

【0001】 本发明涉及光辐射固化技术领域,特别涉及一些芳香羟基酮和酰基磷氧化物复配组成的新型光敏引发剂体系,以及该类光敏引发剂体系和合适的具有红移光吸收特征的羟基苯并三唑类光吸收剂复配形成的可经由光(紫外光或可见光或等价光源)辐照固化的含烯不饱和体系。

【背景技术】

【0002】 磷酰类化合物是重要的光引发剂,在专利文献中已由相当丰富的披露,例如 EP1106627A1, EP0615980A2, WO2006056541A1, WO2011003772A1, CN1823077A, CN1659175A 等。磷酰类化合物在实际应用场合所体现的一个特征性缺点是引发聚合时其空气氧阻效应显著,使得含有其的固化涂层表干(Surface Curing)效果欠佳。有鉴于此,磷酰类化合物常常和羟基酮类光引发剂复配使用,以取得平衡的表干和深层固化(Through Curing)固化效果。

【0003】 我们近期在专利 CN102060684 中披露了一类新型的“间位取代型”羟基酮光引发剂,该类羟基酮可以直接以传统市售产品例如 Darocure 1173 或 Irgacure 184 为原料衍生制备,具备优异的光引发活性和经济竞争力。

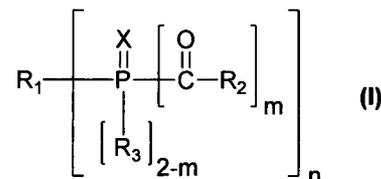
【0004】 现已发现,这类羟基酮化合物和文献已知的磷酰类化合物复配后是性能优异的新型混合光引发剂体系;同时进一步发现,这样形成的新型光引发剂体系和紫外光吸收剂(例如 US5977219, US6187845)——特别是具有红移光吸收特征的羟基苯并三唑类紫外光吸收剂——进一步复配后可以有效克服光吸收剂的强烈光吸收干扰从而令人意外地取得了对含烯不饱和体系具有满意固化效果的混合物。

【发明内容】

【0005】 定义下述酰基磷氧化物,芳香羟基酮化合物,以及苯并三唑类化合物三种化合物体系:

【0006】 所述的酰基磷氧化物可以含有单或多个酰基磷氧[即 $-P(O)-C(O)-$ 单元]光引发活性官能团,其通式结构(I)为:

【0007】



【0008】 该通式(I)中,X是氧或硫,n和m各自独立地可以取值为1或2。

【0009】 当 $n = 1$ 时, R_1 是未取代的直链或支链的含有1-18个碳原子(标记为 C_1-C_{18})的烷基或含有2-18个碳原子(标记为 C_2-C_{18} ,下同)的烯基;或是含有一或多个取代基的

直链或支链的含有 1-18 个碳原子的烷基或含有 2-18 个碳原子的烯基, 这些一或多个取代基可以是卤素原子, -NCO 基, -CN 基, 环氧乙烷基, N- 烷基 (C₁-C₈ 烷基) 取代的酰亚胺基, -OR₁₀ 基, -CO-R₁₀ 基, -CONR₁₀R₁₁ 基, -NR₁₀R₁₁ 基, -SiR₁₀R₁₁R₁₂ 基, -OSiR₁₀R₁₁R₁₂ 基, -NR-CO-R₁₀ 基, -NR-CO-OR₁₀ 基, -NR-COR₁₀R₁₁ 基, -SR₁₀ 基, -SO₂R₁₀ 基, -SO₂-OR₁₀ 基, -SO₂-NR₁₀R₁₁ 基, -PO-OR₁₀R₁₁ 基, -PO-R₁₀R₁₁ 基, -COOR₁₀ 基, -OC(O)R₁₀ 基, -CH=CH-CO-OR₁₀ 基, 或 -C(C₁-C₄ 烷基) = C(C₁-C₄ 烷基) -CO-OR₁₀; 这里 R₁₀, R₁₁, R₁₂ 彼此独立地是氢, C₁-C₁₈ 烷基, 为一或多个非连续性氧或硫或氮原子所间断的 C₂-C₁₈ 基, 含一或多个乙烯醇单元的取代基, C₃-C₁₂ 环状烷基, 2- 呋喃基, 四氢呋喃基, 苯基 -C₁-C₄- 亚烷基, 苯基 -C₁-C₄- 烯基, 含有卤素或环己基或环戊基或四氢呋喃基或呋喃基的 C₁-C₆ 烷基, C₂-C₁₈ 烯基, 苯基, 未取代的萘基或联苯基, 含有一至五个 C₁-C₈ 烷基或 C₁-C₈ 烷氧基或 C₁-C₈ 烷硫基或卤素取代基的苯基或萘基或联苯基; R₁₀, R₁₁, 或 R₁₂ 的一个或多个氢原子还可以被氟原子取代;

[0010] 或 R₁ 是 -OR₁₀ 基;

[0011] 或 R₁ 是被 -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -CO-NR₁₀-, -NR₁₀-CO-, -NR₁₀-CO-NR₁₀-, -NR₁₀-COO-, -COO-C₁-C₁₈- 亚烷基, -COS-C₁-C₁₈- 亚烷基, -SO₂-, -SO₂-O-, -SO₂-NR₁₀-, -(CH₃)₂Si-[OSi(CH₃)₂]_m- (这里 m = 1-6), 苯基 -C₁-C₄- 亚烷基-, -C₆H₄-, 萘环, 联苯环, C₅-C₁₂ 环, 或含氧或硫或氮原子的五或六元杂环间断的 C₁-C₁₈ 烷基或 C₂-C₁₈ 烯基;

[0012] 或 R₁ 是三甲基硅基, Cl-(CH₃)₂Si-[OSi(CH₃)₂]_s-, 或 -(CH₃)₃Si-[OSi(CH₃)₂]_s- (这里 s = 1-6);

[0013] 或 R₁ 是 -CO₂H, -CO₂R₁₀, -CONR₁₀R₁₁, -CO- 乙烯-, -CO- 苯基- (这里的苯基可以含有一或多个 C₁-C₈ 烷基或 C₁-C₈ 烷氧基或 C₁-C₈ 烷硫基或氯原子), 或 -CO-CR₁₀R₁₁R₁₂;

[0014] 或 R₁ 是苯基 -C₁-C₄- 烷基, 苯基, 萘基, 联苯基, C₅-C₁₂ 环烷基, 或含氧或硫或氮原子的五或六元杂环; 这里这些取代基均可以含有一或多个 C₁-C₈ 烷基或 C₁-C₈ 烷氧基或 C₁-C₈ 烷硫基或氯原子或 -NR₁₀R₁₁ 取代基;

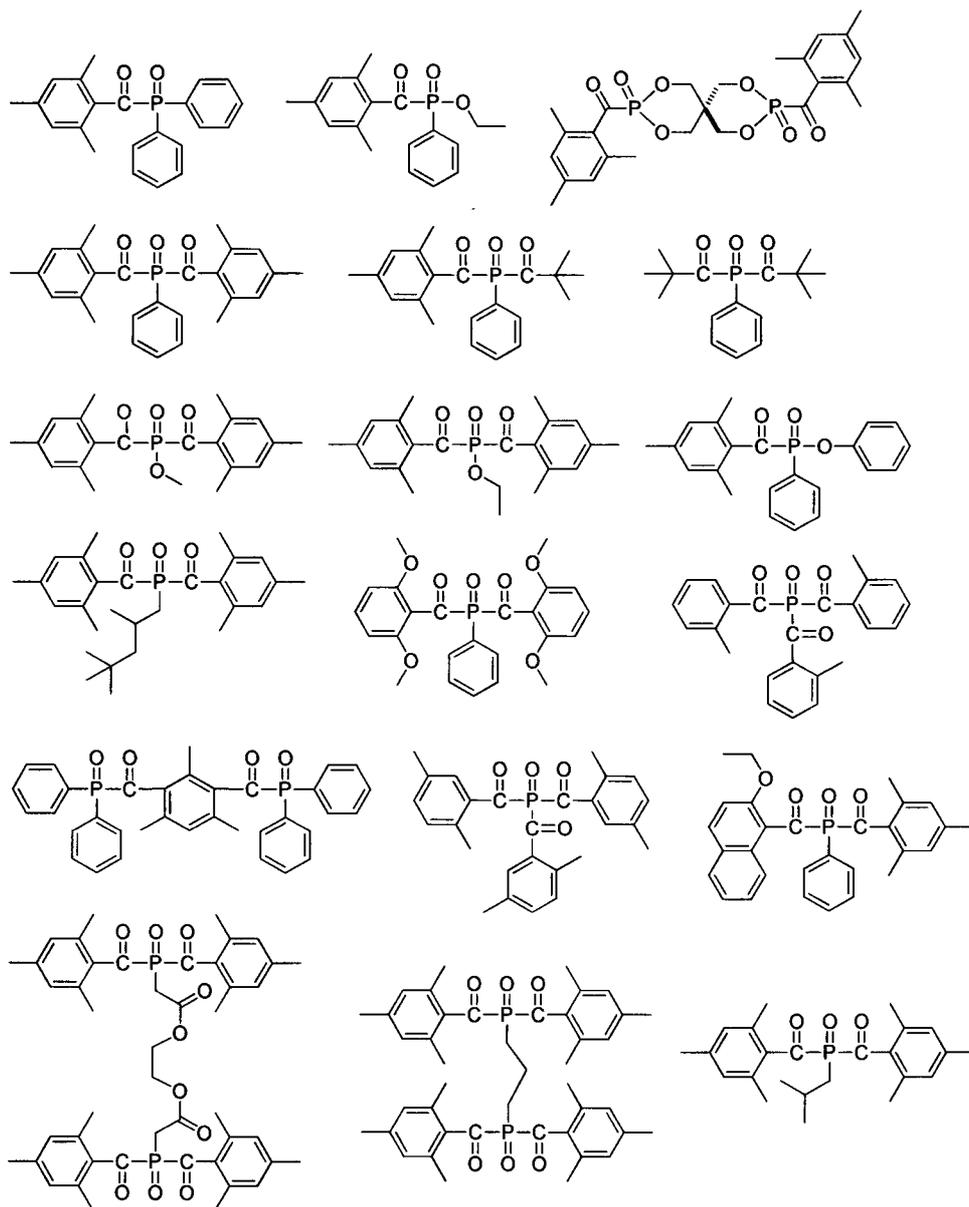
[0015] 当 n = 2 时, R₁ 是一个与上述 R₁ (当 n = 1 时) 定义相符的二价基团, 或 R₁ 是 -CH₂CH = CHCH₂-, -CH₂-C- 炔键 -C-CH₂-, -CH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂O-C₆H₄-OCH₂CH₂-, -CH₂-CO₂-Y-OCO-CH₂-, 或 -C₆H₃R₄-T-C₆H₃R₅-; 这里 T 是一个单键, CH₂, C(CH₃)₂, CH₂CH₂, O, 或 S; R₄ 和 R₅ 彼此独立地是氢, C₁-C₈ 烷基, 或 C₁-C₈ 烷氧基; Y 是 C₁-C₁₈ 亚烷基或由一个或多个乙烯醇重复单元组成的二价联接体;

[0016] R₂ 是直链或支链的 C₁-C₁₈ 烷基或 C₂-C₁₈ 烯基, 或含有一或多个卤素取代基的 C₁-C₁₈ 烷基或 C₂-C₁₈ 烯基, 或是 -OR₁₀, -COR₁₀, -CO₂R₁₀, -CH = CH-CO₂R₁₀, -C(C₁-C₄ 烷基) = C(C₁-C₄ 烷基) -CO-OR₁₀, -NR₁₀-CO-R₁₁, -CO-NR₁₀R₁₁, -CH = CH-Ph-, -C(C₁-C₄ 烷基) = C(C₁-C₄ 烷基) -Ph-, C₃-C₁₂ 环烷基, 苯基 -C₁-C₄ 烷基, 苯基, 萘基, 蒽基, 联苯基, 含氧或硫或氮原子的五或六元杂环, 或含有一或多个 C₁-C₈ 烷基或 C₁-C₈ 烷氧基或 C₁-C₈ 烷硫基或氯原子取代基的苯基, 萘基, 蒽基, 联苯基, 含氧或硫或氮原子的五或六元杂环;

[0017] R₃ 的定义与 R₁ 相同;

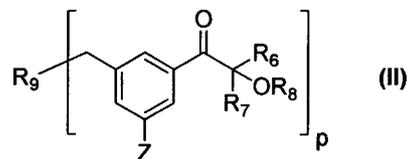
[0018] 优选的符合通式结构 (I) 的酰基膦氧化物例子包括但不限于下述结构:

[0019]



[0020] 所述的芳香羟基酮化合物可以含有一个或多个光引发活性的羟基酮官能团,其特征是在芳环上羟基酮结构和其它取代基呈现不同寻常的间位 (meta) 关系,其通式结构 (II) 为:

[0021]



[0022] 该通式 (II) 中, p 取值为 1 至 2000 间的整数, 优选的, p 取值为 1 至 20 间的整数; 更优选的, p 取值为 1 至 6 间的整数; 当 p 值远大于 20 时, 其代表一个 p 重聚合型的结构 (II); R_6 和 R_7 彼此独立地是苯基, 直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基, 该烷基可以含有被一至五个 R_{10} 或 OR_{10} 或卤素取代的苯基或萘基或联苯基, 或该烷基可以为一或多个非连续性氧或硫或氮原子所间断; R_6 和 R_7 也可以形成一个 5 至 10 元的环状结构。优选的例子是 $\text{R}_6 = \text{R}_7 = \text{CH}_3$,

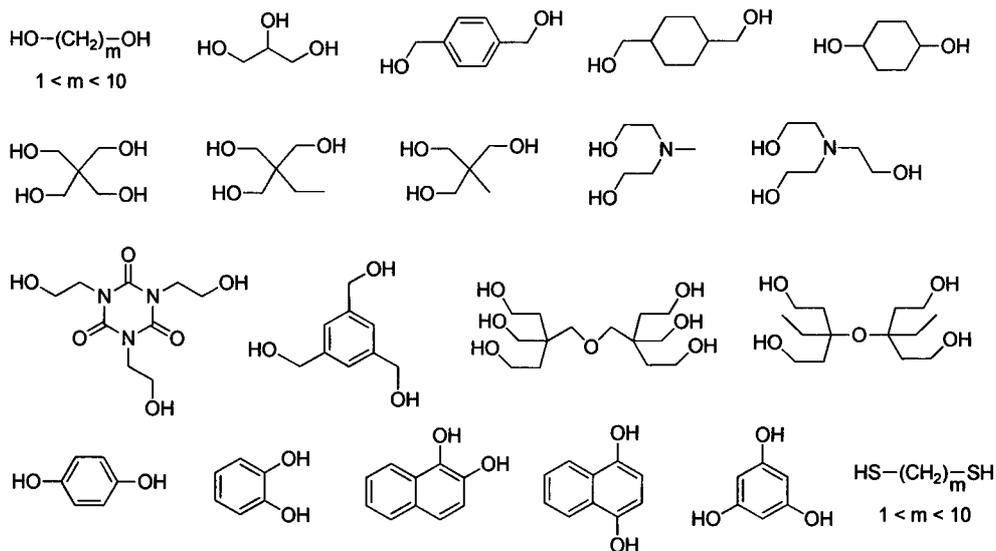
或 R_6 和 R_7 形成一个 6 元环（即环己烷基）；

[0023] R_8 是氢或符合 R_{10} 定义的基团，优选地 R_8 是氢， C_1 - C_6 烷基，或含碳原子总数为 C_3 - C_{12} 的硅烷基，该硅烷基碳链可以为一至四个非连续性氧或硫或氮原子所间断；

[0024] R_9 是一个与上述 R_1 定义相符的 p 价联结单元；优选的，当 p 取值为 1 时， R_9 是 OH，Cl，SH， NH_2 ， OR_{10} ， SR_{10} ， NHR_{10} ， $NR_{10}R_{11}$ ，或季胺盐阳离子形式 ($R_{10}R_{11}R_{12}N^+$)；当 p 取值大于或等于 2 时， R_9 是 N， NR_{10} ， SO_2 ， $P(O)O_3$ ， PO_3 ，或 $R_9(H)_p$ 相应地是一个 p 元醇， p 元硫醇， p 元酚， p 元羧酸， p 元酰氯， p 元胺， p 元酰胺，或 p 元异氰酸酯。当 p 取值为 2 时， R_9 也可以是个单键；

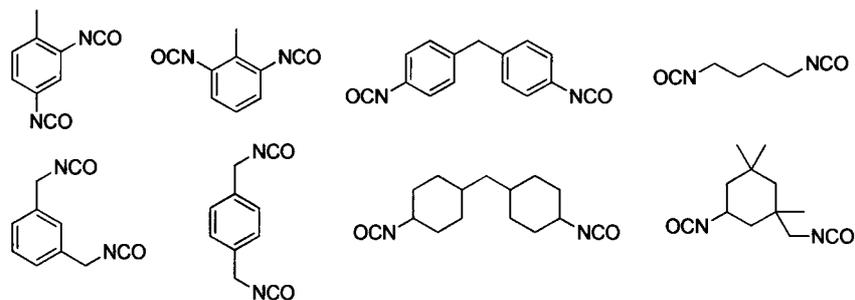
[0025] 优选的 p 元醇或 p 元硫醇或 p 元酚例子是：

[0026]



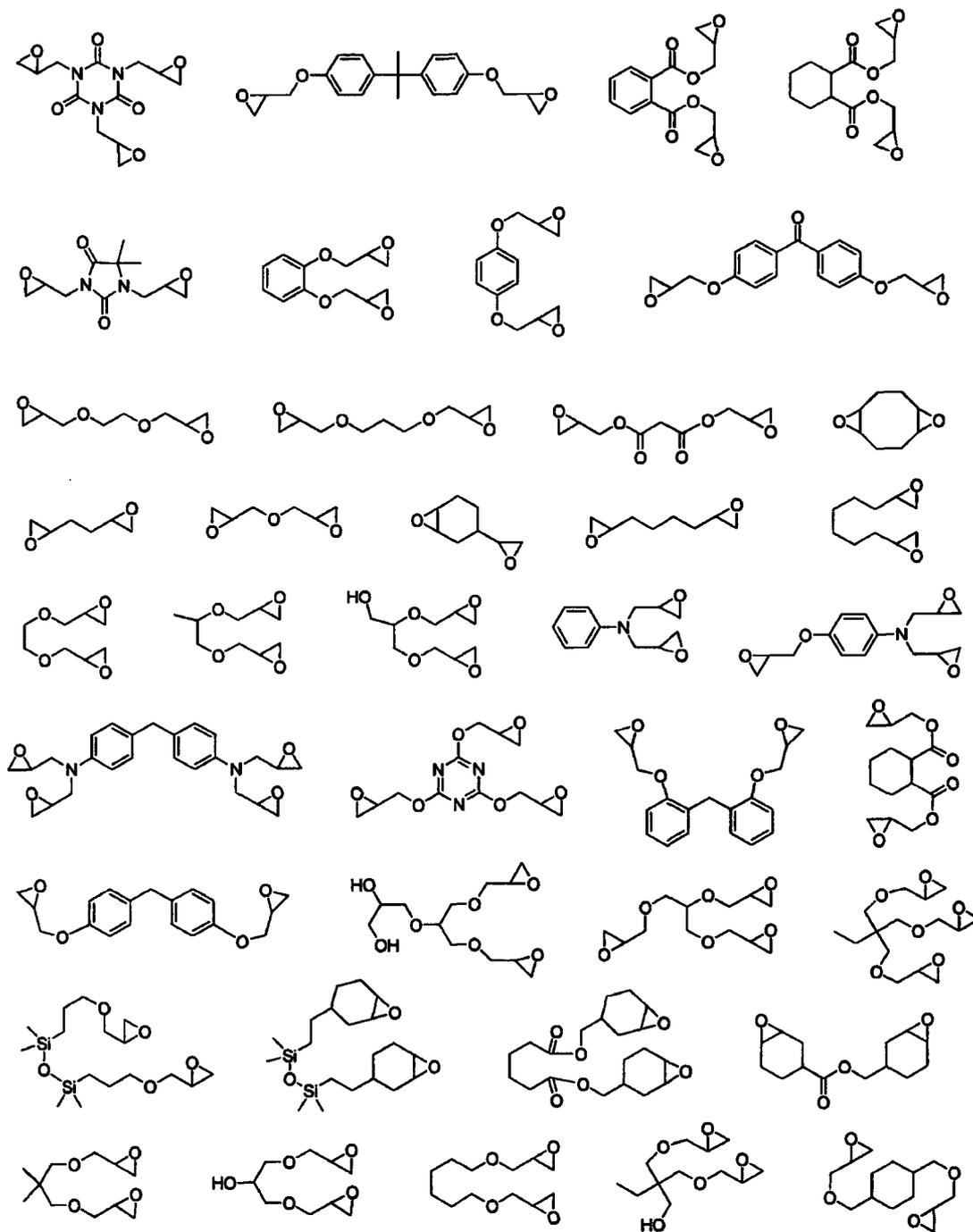
[0027] 优选的 p 元羧酸例子是：

[0028]



[0034] 优选的, $R_9(H)_p$ 可以是 p 元 1,2- 二醇, p 元 1,2- 硫醇, p 元 1,2- 胺基醇, 或 p 元 1,2- N - 取代胺基醇; 当 $R_9(H)_p$ 取这些结构时, 具有通式结构 (II) 的 p 元间位取代型芳香羧基酮化合物优选地是经由相应的单体化合物 [即 p 取值为 1, R_9 是 OH, SH, NH_2 , 或 NHR_{10} 时的化合物 (II)] 和合适的 p 元环氧化合物经由经典的环氧开环反应得到的结构。优选的 p 元环氧化合物的例子是:

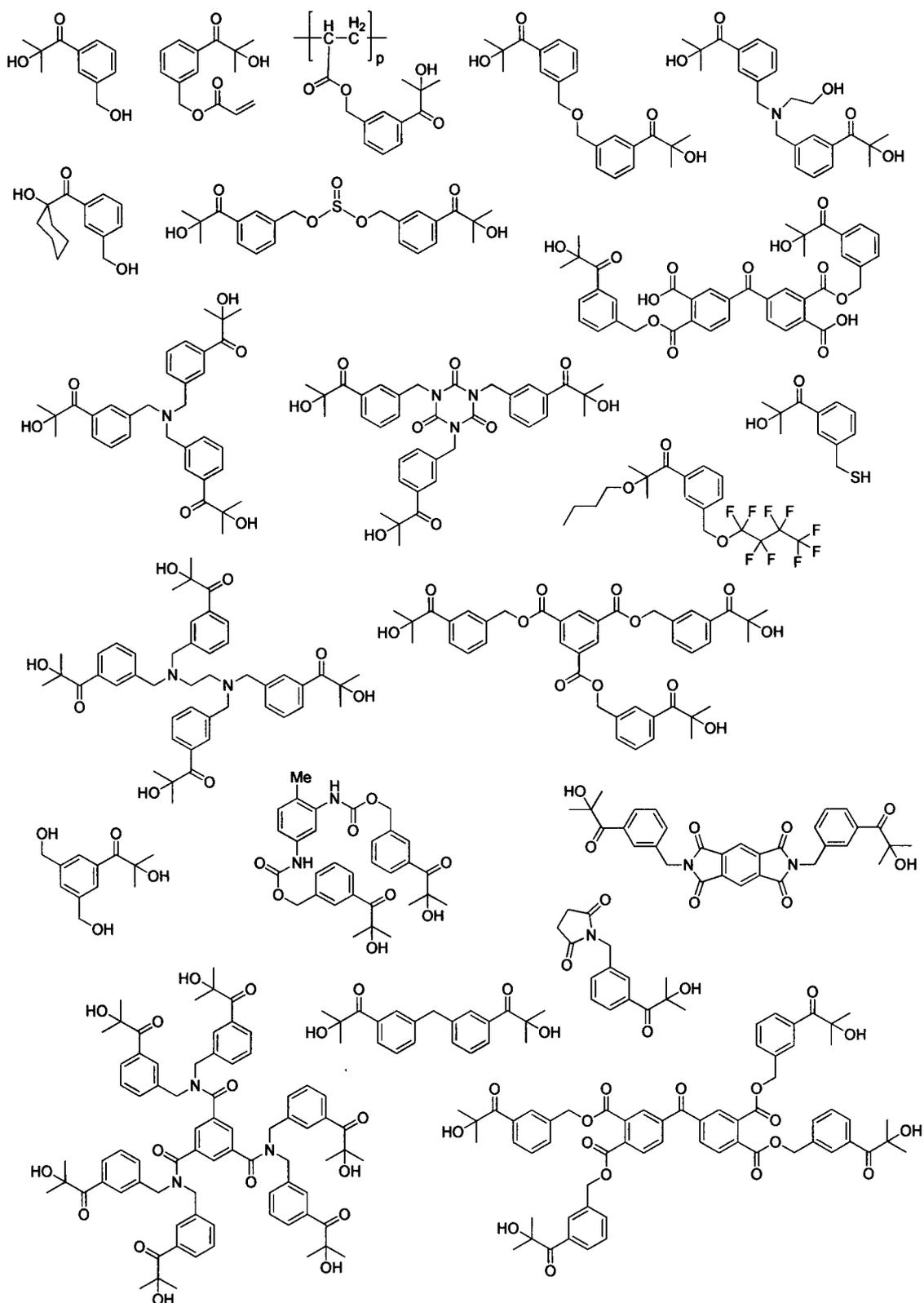
[0035]



[0036] Z 是氢或 CH_2R_9 ;

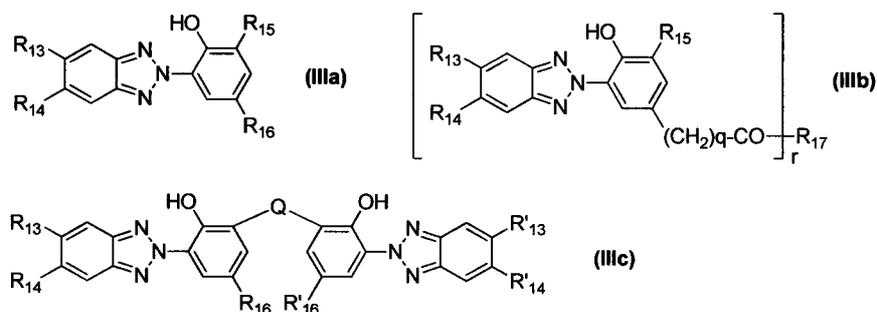
[0037] 优选的符合通式结构 (II) 的间位取代型芳香羟基酮化合物的例子包括但不限于下述结构 :

[0038]



[0039] 所述的具有红移 (Red-shifted) 光吸收特征的羟基苯并三唑类紫外光吸收剂 (Hydroxyphenylbenzotriazole UV absorber) 的通式结构 (III) 为：

[0040]



[0041] 在该通式 (III) 的 (a-b-c) 三个结构中, R₁₃ 和 R'₁₃ 彼此独立地是氢或卤素; R₁₄ 和 R'₁₄ 彼此独立的是卤素, -CF₃, -NO₂, -CN, -COR₂₀, -CO₂R₂₀, -CONHR₂₀, -CONR₂₀R₂₁, -POR₂₀R₂₁, -NR₂₀-COR₂₁, -OSR₂₀, -O₂SR₂₀, 或 C₁-C₁₂ 多氟取代烷基;

[0042] R₂₀ 和 R₂₁ 彼此独立地是氢, 直链或支链的 C₁-C₂₄ 烷基, 直链或支链的 C₂-C₂₄ 烯基, 含 C₅-C₂₄ 的环烷基, 含 C₇-C₁₅ 的苯基烷基, 或苯基, 该苯基烷基或苯基的苯环上可以含有 1-4 个 C₁-C₄ 的烷基或烷氧取代基; R₂₀ 和 R₂₁ 的链可以为不超过 6 个的非连续性氧或硫或氮原子所间断, 也可含有不超过 4 个的 OH, NH₂, 取代 NH₂, SH, NCO, 或酯基;

[0043] R₁₅ 的定义和 R₂₀ 或 R₂₁ 相同; 当 R₁₅ 是含 C₇-C₁₅ 的苯基烷基, 或苯基, 该苯基烷基或苯基的苯环上可以含有 1-4 个 C₁-C₄ 的烷基或烷氧取代基, 此时 R₁₄ 可以是氢;

[0044] R₁₆ 和 R'₁₆ 的定义彼此独立的和 R₂₀ 或 R₂₁ 相同;

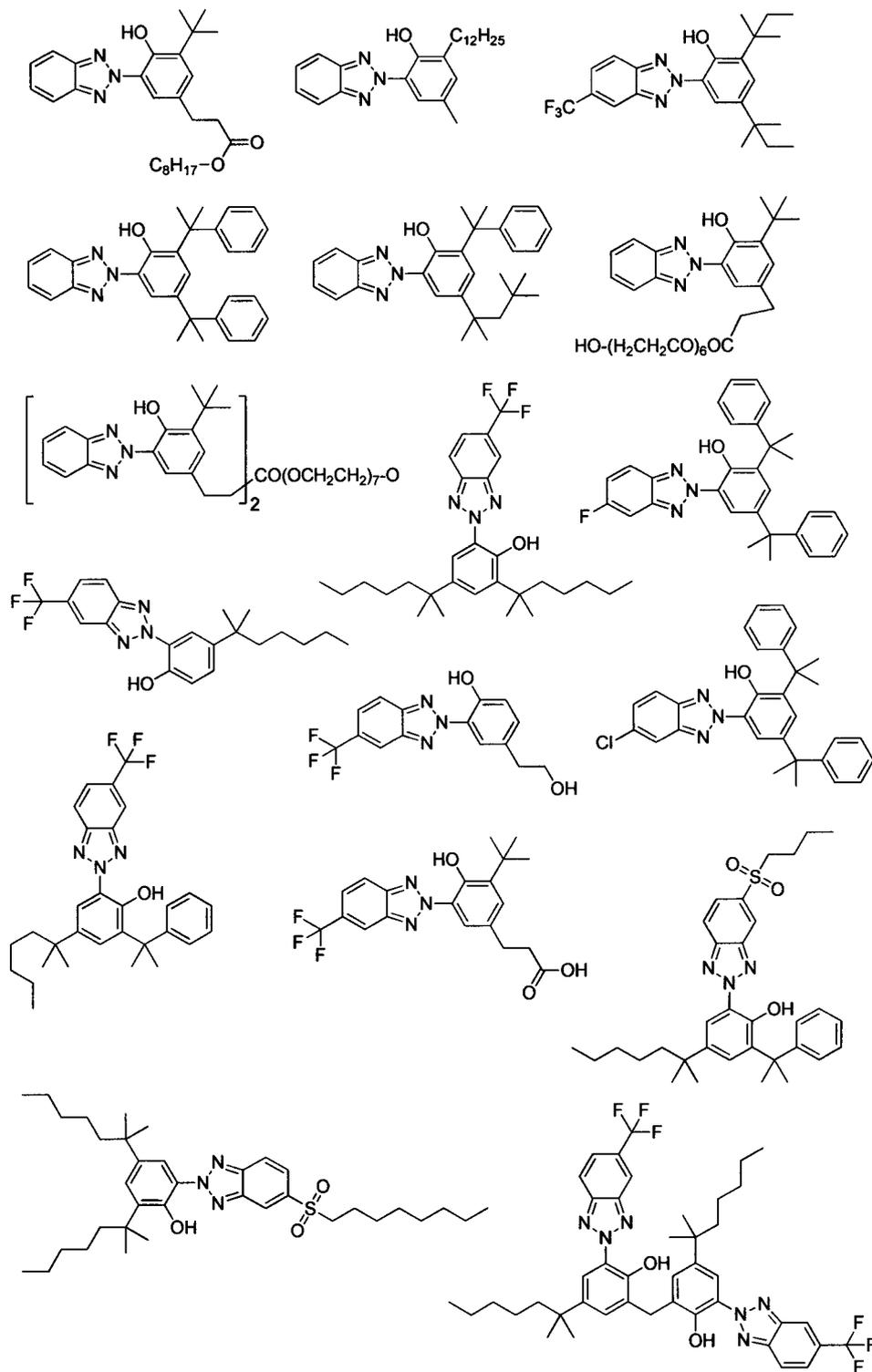
[0045] r 取值 1 或 2; q 取值为 0, 1 或 2;

[0046] R₁₇ 是 R₂₀, -OR₂₀, -NR₂₀R₂₁, -PO(OR₂₀)₂, -OSi(R₂₀)₃, 或 -OCO-R₂₀;

[0047] Q 是一个二价联结单元, 其为含有 C₁-C₂₄ 的烷基或 C₆-C₂₄ 的取代的芳基; 其链可以为不超过 6 个的非连续性氧或硫或氮原子所间断;

[0048] 优选的符合通式结构 (III) 的羟基苯并三唑类化合物的例子包括但不限于下述结构:

[0049]



[0050] 本申请的核心发明内容及权利要求如下：

[0051] 1. 本发明披露一种新型光引发剂复配混合物体系，该体系的特征是包含至少一种通式结构 (I) 所示的酰基膦氧化合物和至少一种通式结构 (II) 所示的芳香羟基酮化合物。

[0052] 2. 在权利要求 (1) 定义的复配光引发剂混合物体系中，以每单元份重量为 100% 计，其中通式结构 (I) 所示的酰基膦氧化合物的重量百分比可以在 0.5% 至 99.5% 之间变化，相应的，通式结构 (II) 所示的芳香羟基酮化合物的重量百分比可以在 99.5% 至 0.5% 之间变化。

[0053] 3. 本发明同时披露一种可经由光（紫外或可见光或等价光源）辐射固化的混合物，这种混合物的特征是含有至少一种可聚合的含烯不饱和化合物以及权利要求（1）定义的新型酰基磷氧 / 芳香羟基酮复配光引发剂体系。以每 100 份重量的这样的含烯不饱和化合物总重计，权利要求（1）定义的酰基磷氧 / 芳香羟基酮复配光引发剂的使用量可以在 0.01 至 20 份之间变动，优选 0.5 至 10 份。

[0054] 4. 本发明同时披露一种新型的可通过光（紫外或可见光或等价光源）辐射固化的混合物体系，该体系的特征是包含至少一种权利要求（1）定义的光引发剂混合物，至少一种通式结构（III）描述的羟基苯并三唑类光吸收剂化合物，以及至少一种可聚合的含烯不饱和化合物。

[0055] 5. 在权利要求（4）定义的可光（紫外或可见光或等价光源）辐射固化混合物体系中，以其每 100 份重量计，通式结构（III）描述的羟基苯并三唑类化合物光吸收剂的含量可以在 0.1 至 10 份间变动，优选的，可以在 0.5 至 5 份间变动；而权利要求（1）定义的光引发剂含量可以在 0.1 至 20 份间变动，优选的，可以在 1 至 10 份间变动。

【具体实施方式】

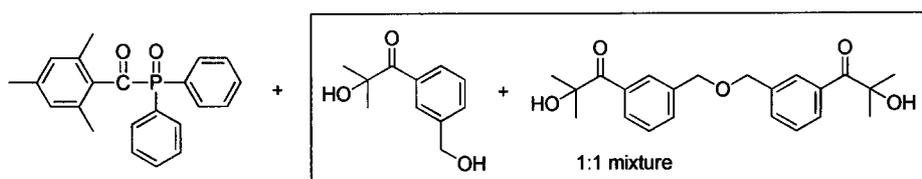
[0056] 下面举例说明上述混合光引发剂体系及其与光吸收剂复配体系在含烯不饱和体系光固化过程中的实际应用。

[0057] 按下述重量百分比（总计 100 份）配制光固化混合物体系，将此混合物搅拌分散或溶解后喷涂在铝板上（约 20 微米），以高压汞灯（400W/cm）为光源辐射引发聚合。实施例使用的酰基磷氧化合物光引发剂和间位取代型羟基酮引发剂在每一例后均标明了结构。固化效率以指压法（即大拇指指甲压膜反复擦拭涂层不破损）判定光固化完成。

[0058] 实施例一：UV 白色木器涂料

[0059] 77.2 份 PEA, 5.9 份 HDDA, 2.9 份 TMPTA, 2.5 份酰基磷氧光引发剂, 1.5 份羟基酮光引发剂, 10 份 TiO_2 。

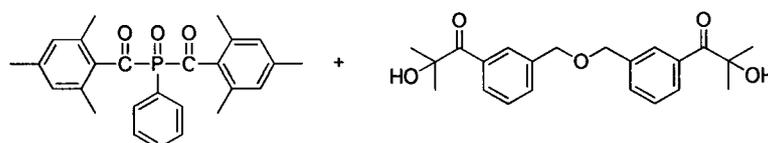
[0060]



[0061] 实施例二：UV 地板亚光面漆

[0062] 14.78 份高光泽 UP (VP LS2100), 14.78 份 Tromox R KB6, 7.39 份 Banc-Fixe N, 1.18 份 Lancowax HM 1666, 2.95 份 TPGDA, 混合研磨至 10 微米以下后再加入 14.78 份高光泽 UP (VP LS2100), 5.91 份 Gasil EBN, 35.47 份 TPGDA, 0.06 份 BYK 300, 1 份酰基磷氧光引发剂, 1.7 份羟基酮光引发剂。

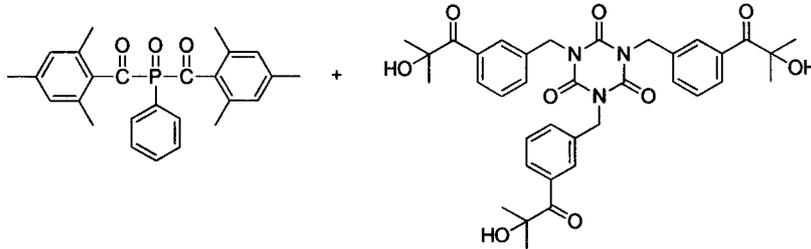
[0063]



[0064] 实施例三 :UV 汽车底漆

[0065] 55.17 份脂肪族 PUA (VP LS 2258), 1.65 份 EB168, 10.98 份 POEA, 10.98 份滑石粉, 10.98 份粘土, 5.49 份 Heucophos ZPA, 1.38 份 TiO₂, 0.08 份助剂 Bayferrox 303T, 2.46 份羟基酮光引发剂, 0.83 份酰基磷氧光引发剂。

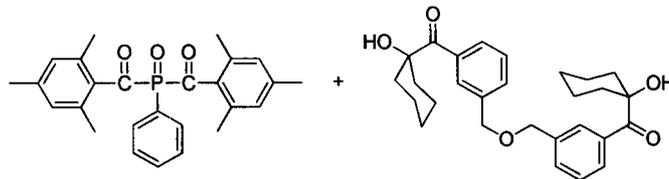
[0066]



[0067] 实施例四 :UV 粉末涂料

[0068] 62.7 份 UPE, 12.8 份乙烯基醚树脂, 20.0 份 TiO₂, 1.5 份流平剂, 2.0 份酰基磷氧光引发剂, 1.0 份羟基酮光引发剂。

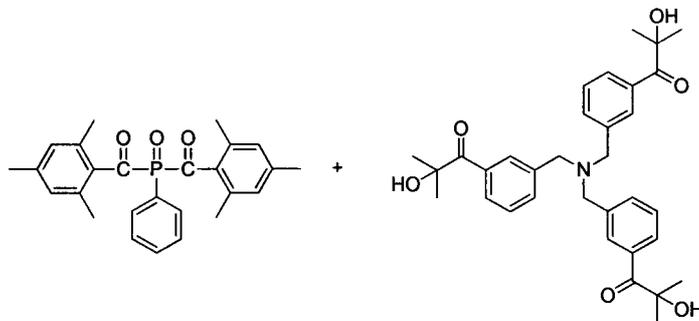
[0069]



[0070] 实施例五 :UV 水性木材涂料

[0071] 75.2 份水性 PUA 分散体, 16.2 份 75% TiO₂ 颜料, 3.3 份助剂, 1.3 份去离子水, 2.0 份酰基磷氧光引发剂 BAPO (50% 水分散体), 2.0 份羟基酮光引发剂。

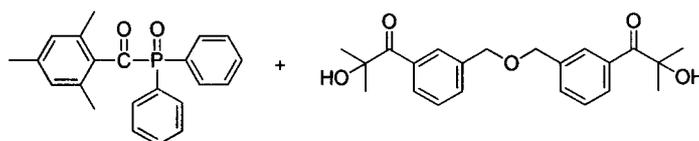
[0072]



[0073] 实施例六 :UV 光盘油墨

[0074] 20 份 PEA (EB525), 20 份 EB1710, 15 份 EO-TMPA, 10 份 TPGDA, 25 份 TiO₂, 2.5 份酰基磷氧光引发剂, 2.5 份羟基酮光引发剂, 3.0 份 SiO₂, 2.0 份消泡剂 Airex 900。

[0075]

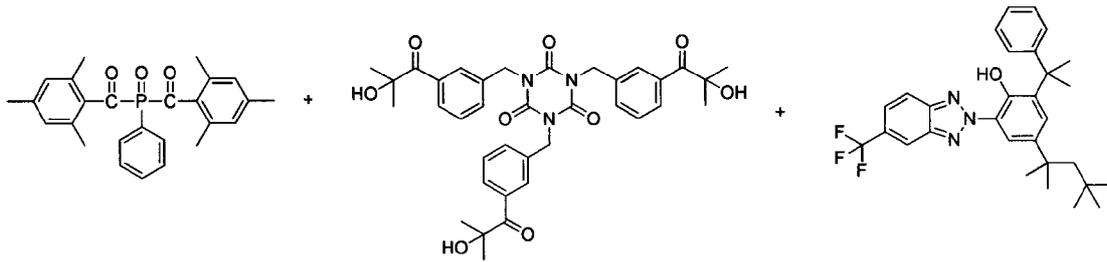


[0076] 实施例七 :含光吸收剂 UV 油墨

[0077] 19.4 份聚氨酯丙烯酸酯 (沙多玛 CN999), 19.4 份乙氧基双酚 A 二丙烯酸酯 (沙多玛 SR601), 31 份沙多玛 SR492, 24 份沙多玛 SR355, 0.32 份酰基磷氧光引发剂, 2.60 份羟

基酮光引发剂, 3.28 份羟基苯并三唑光吸收剂 (注意: 本样品的辐照在氮气保护气氛下进行)。

[0078]



[0079] 上述实施例光引发剂混合物均完成了体系充分固化, 展现了优良的光聚合引发活性。