



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102497930 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201080041002. 5

代理人 刘金辉 林柏楠

(22) 申请日 2010. 09. 01

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 18/22(2006. 01)

09170294. 4 2009. 09. 15 EP

B01J 31/02(2006. 01)

B01J 31/22(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 15

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/062779 2010. 09. 01

WO 2009050115 A1, 2009. 04. 23,

CN 1884334 A, 2006. 12. 27,

CN 101273074 A, 2008. 09. 24,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/032837 EN 2011. 03. 24

审查员 史立红

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·欣特曼 D·鲍尔 A·凯洛伊

C·罗德洛特 R·科里 斯戴克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

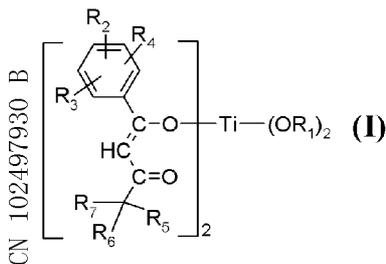
权利要求书4页 说明书32页

(54) 发明名称

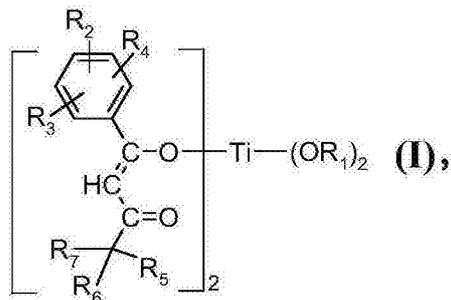
光潜钛螯合物催化剂

(57) 摘要

本发明提供了式 (I) 的光潜 Ti- 螯合物催化剂化合物, 其中 R₁ 例如为被一个或多个 R'₂、R'₃ 或 R'₄ 取代的 C₆-C₁₄ 芳基; 或者两个 R₁ 一起为未被取代的线性或支化 C₁-C₁₂ 亚烷基; R₂、R₃、R₄、R'₂、R'₃ 和 R'₄ 相互独立地例如为氢、卤素或线性或支化 C₁-C₂₀ 烷基; R₅、R₆ 和 R₇ 相互独立地为氢、线性或支化 C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₁₄ 芳基、Br 或 Cl, 条件是 R₅、R₆ 和 R₇ 中不超过一个为氢; 以及包含所述化合物和限定的 1, 3- 二酮的配制剂。



1. 式 I 的 Ti-螯合物催化剂化合物：



其中

两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基或者为被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基；

R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立地为氢、卤素、线性或支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_1-C_{20} 链烷酰基、 C_1-C_{20} 链烷酰氧基、 C_1-C_{20} 烷氧羰基、 C_7-C_{15} 芳酰基、 C_7-C_{15} 芳酰氧基、腈基、硝基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_6-C_{14} 芳硫基或 NR_8R_9 ；

R_5 、 R_6 和 R_7 相互独立地为氢、线性或支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或卤素，条件是并非所有 R_5 、 R_6 和 R_7 为卤素，以及条件是 R_5 、 R_6 和 R_7 中不超过一个为氢，

或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环；

R_8 和 R_9 相互独立地为氢，线性或支化 C_1-C_{20} 烷基，苯基， C_7-C_{15} 芳酰基， C_1-C_{20} 链烷酰基，未被取代的苯基，被一个或多个卤素、 C_1-C_6 烷氧基或 C_1-C_6 烷基取代的苯基，或者 R_8 和 R_9 与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和或不饱和环，所述环任选除了氮原子外还包含另一个氮原子或氧原子并且一个或两个苯并环任选与所述环稠合。

2. 根据权利要求 1 的式 I 化合物，其中

两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基或者为被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基；

R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立地为氢、卤素、线性或支化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯基、 C_1-C_{12} 链烷酰基、 C_1-C_{12} 链烷酰氧基、 C_1-C_{12} 烷氧羰基、苯甲酰基、苯甲酰氧基、腈基、硝基、 C_1-C_{12} 烷硫基、苯硫基或 NR_8R_9 ；

R_5 、 R_6 和 R_7 相互独立地为氢、线性或支化 C_1-C_{12} 烷基、苯基、卤素，条件是并非所有 R_5 、 R_6 和 R_7 为卤素并且条件是 R_5 、 R_6 和 R_7 中不超过一个为氢，或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环；

R_8 和 R_9 相互独立地为氢，线性或支化 C_1-C_{12} 烷基，苯甲酰基， C_1-C_{12} 链烷酰基，未被取代的苯基，被一个或多个卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代的苯基，苯基，或者 R_8 和 R_9 与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和或不饱和环，所述环任选除了氮原子外还包含另一个氮原子或氧原子并且一个或两个苯并环任选与所述环稠合。

3. 根据权利要求 1 的式 I 化合物，其中

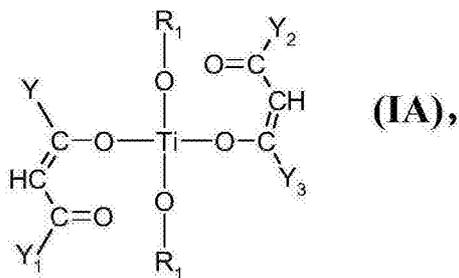
两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1-C_6 亚烷基、被一个或多个苯基或苯甲酰基取代的线性或支化 C_1-C_6 亚烷基；

R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立地为氢或 C_1-C_4 烷氧基；

R_5 、 R_6 和 R_7 为 C_1-C_4 烷基。

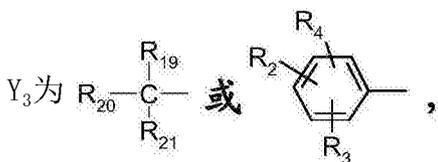
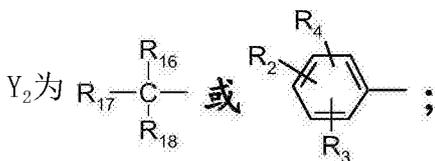
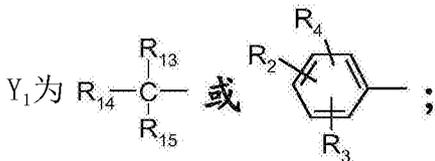
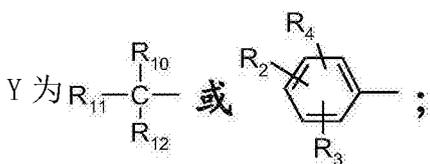
4. Ti-螯合物催化剂配制剂,包含

(i) 至少一种式 IA 化合物:



其中

两个 R₁一起为未被取代的线性或支化 C₁-C₁₂亚烷基或者为被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C₁-C₁₂亚烷基;



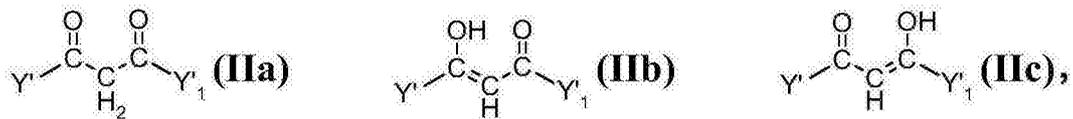
R₂、R₃和 R₄相互独立地为氢、卤素、线性或支化 C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷氧基、C₆-C₁₄芳基、C₁-C₂₀链烷酰基、C₁-C₂₀链烷酰氧基、C₁-C₂₀烷氧羰基、C₇-C₁₅芳酰基、C₇-C₁₅芳酰氧基、腈基、硝基、C₁-C₂₀烷硫基、C₆-C₁₄芳硫基或 NR₈R₉;

R₈和 R₉相互独立地为氢,线性或支化 C₁-C₂₀烷基,苄基,C₇-C₁₅芳酰基,C₁-C₂₀链烷酰基,未被取代的苯基,被一个或多个卤素、C₁-C₆烷氧基或 C₁-C₆烷基取代的苯基,或者 R₈和 R₉与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和或不饱和环,所述环任选除了氮原子外还包含另一个氮原子或氧原子并且一个或两个苯并环任选与所述环稠合;

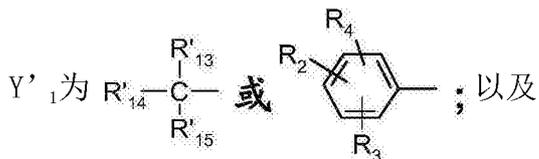
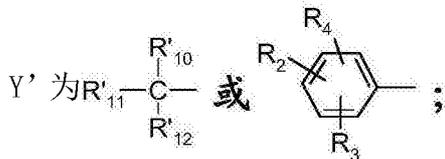
R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀和 R₂₁相互独立地为氢、线性或支化 C₁-C₂₀烷基、C₆-C₁₄芳基或卤素,条件是

R₁₀、R₁₁、R₁₂中不超过一个为氢,R₁₃、R₁₄、R₁₅中不超过一个为氢,R₁₆、R₁₇、R₁₈中不超过一个为氢且 R₁₉、R₂₀、R₂₁中不超过一个为氢,或者 R₁₀和 R₁₁、R₁₃和 R₁₄、R₁₆和 R₁₇或 R₁₉和 R₂₀与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环;以及

(ii) 至少一种式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物:



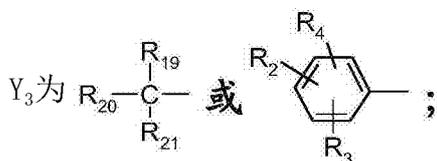
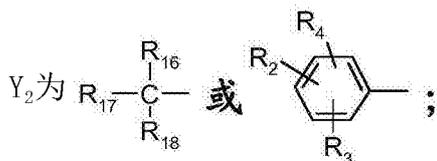
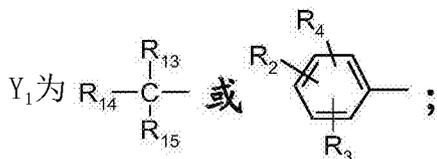
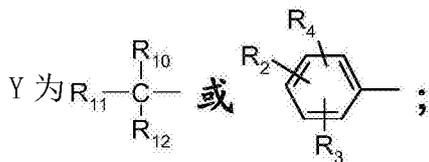
其中



R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 、 R'_{13} 、 R'_{14} 和 R'_{15} 具有对 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 所给含义之一。

5. 根据权利要求4的Ti-螯合物催化剂配制剂,其中在式IA化合物中,两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1 - C_6 亚烷基,被一个或多个苯基或苯甲酰基取代的线性或支化 C_1 - C_6 亚烷基;

R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立地为氢或 C_1 - C_4 烷氧基;



R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 为 C_1 - C_4 烷基。

6. 根据权利要求1-3中任一项的Ti-螯合物催化剂化合物或根据权利要求4或5的Ti-螯合物催化剂配制剂作为由路易斯酸型反应物催化的加聚或缩聚反应的催化剂的用途。

7. 一种可聚合组合物,包含:

- (a) 至少一种封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分,
- (b) 至少一种多元醇;和

- (c1) 至少一种如权利要求 1-3 中任一项所定义的 Ti- 螯合物催化剂化合物, 或
(c2) 至少一种如权利要求 4 或 5 所定义的 Ti- 螯合物催化剂配制剂。

8. 根据权利要求 7 的可聚合组合物, 除了组分 (a)、(b) 和 (c1) 或 (c2) 外还包含其他添加剂 (d)。

9. 根据权利要求 7 的可聚合组合物, 基于整个组合物包含 0.001-15 重量%如权利要求 1-3 中任一项所定义的 Ti- 螯合物催化剂化合物或在如权利要求 4 或 5 所定义的配制剂中的式 IA 化合物。

10. 一种使能够在路易斯酸存在下交联的化合物聚合的方法, 其特征在于将如权利要求 1-3 中任一项所定义的 Ti- 螯合物催化剂化合物或如权利要求 4 或 5 所定义的 Ti- 螯合物催化剂配制剂加入所述能够在路易斯酸存在下交联的化合物中, 并将所得混合物用波长范围为 200-800nm 的电磁辐射辐照。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中将如权利要求 1-3 中任一项所定义的 Ti- 螯合物催化剂化合物或如权利要求 4 或 5 所定义的 Ti- 螯合物催化剂配制剂加入 (a) 封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分和 (b) 多元醇的混合物中。

12. 根据权利要求 10 的方法, 其特征在于代替用电磁辐射辐照, 对所述混合物进行热处理或者将所述混合物用电磁辐射辐照并同时或在辐照之后进行热处理。

13. 根据权利要求 10 的方法, 其用于制备粘合剂、密封剂、涂料、封装组分、印刷油墨、印刷版、泡沫、模塑化合物或光构化层。

14. 根据权利要求 7-9 中任一项的可聚合组合物在制备粘合剂、涂料、密封剂、封装组分、印刷油墨、印刷版、泡沫、模塑化合物或光构化层中的用途。

15. 一种在至少一个表面上涂有根据权利要求 7-9 中任一项的组合物涂敷基材。

16. 一种通过固化根据权利要求 7-9 中任一项的可聚合组合物而得到的聚合或交联组合物。

光潜钛螯合物催化剂

[0001] 本发明涉及新型光潜 (photolatent) 催化剂化合物及其作为尤其用于交联双组分聚氨酯的催化剂的用途。

[0002] 本领域已知例如通过用包括任何羟基官能化合物在内的多元醇以及还有多硫醇在有机金属催化剂,尤其是锡催化剂存在下交联异氰酸酯组分而制备聚氨酯 (PU)。对应的催化剂由许多公布已知,例如由 US 2005/0282700, US 5545600, US 4292252 等已知。也可以使用相同类型的有机金属催化剂,以催化经由其他缩合或加成反应的交联,如用于硅烷交联粘合剂或密封剂中的硅氧烷改性基料,例如正如 WO 2006/136211 所报道的那样。

[0003] 当前所用标准催化剂基于 Sn 化合物。这些催化剂并非潜在的,因此一加入该催化剂就加速多元醇和多异氰酸酯之间的反应。在短反应时间 (约 0.5-2 小时,取决于浓度和条件) 之后,反应完成。该反应时间限制了生产出该混合物之后该树脂体系的最佳加工时间。

[0004] 因此,高度希望能够通过外部活化如热或光仅在需要时触发该反应。这将允许理想地将树脂混合物的最佳加工时间延长至外部触发源开启。

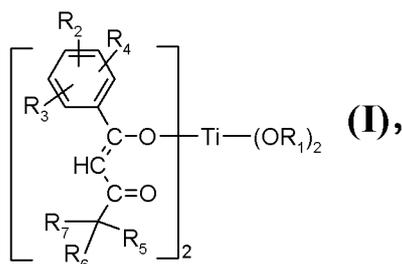
[0005] 本发明所面临的另一问题在于由于锡催化剂所产生的环境问题而对这些产品的立法压力。该行业所遇到的一般性趋势是由对环境具有较低危害或者无危害的替代金属替换锡催化剂。

[0006] PU 交联用光潜催化剂在现有技术 (例如 W02007/147851 和 W02009/050115) 中已有报道。这些催化剂可以通过用 UV 光辐照而活化。现有技术大多数情况下描述了光潜锡催化剂,但还有 Bi、Zr、Al 和 Ti 催化剂。仅描述了光潜 Ti 催化剂的非常有限的几个实例。这些 Ti 催化剂确实显示出良好的光潜行为,但含有它们的 PU 配制剂提供的储存期不够。

[0007] 现已发现特殊 Ti-螯合物配合物也提供了足够的储存期稳定性。

[0008] 因此,本发明涉及式 I 的 Ti-螯合物催化剂化合物:

[0009]



[0010] 其中

[0011] R_1 表示被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的 C_6-C_{14} 芳基;

[0012] 或者两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基或者为被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基,

[0013] 或者两个 R_1 一起为被一个或多个非连续氧原子间隔且未被取代的线性或支化 C_2-C_{12} 亚烷基或者为被一个或多个非连续氧原子间隔且被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_2-C_{12} 亚烷基,

[0014] 或者两个 R_1 一起为亚苯基、亚联苯基或亚萘基, 其中所述亚苯基、亚联苯基或亚萘基未被取代或被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代,

[0015] 或者两个 R_1 一起为 $-(CH_2)_n-$ 亚苯基 $-(CH_2)_n-$, 其中 CH_2 基团任选被 C_1-C_{20} 烷基或 C_6-C_{14} 芳基取代;

[0016] n 为整数 1 或 2;

[0017] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立地为氢、卤素、线性或支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_1-C_{20} 链烷酰基、 C_1-C_{20} 链烷酰氧基、 C_1-C_{20} 烷氧羰基、 C_7-C_{15} 芳酰基、 C_7-C_{15} 芳酰氧基、腈基、硝基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_6-C_{14} 芳硫基或 NR_8R_9 ;

[0018] R_5 、 R_6 和 R_7 相互独立地为氢、线性或支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或卤素, 条件是并非所有 R_5 、 R_6 和 R_7 为卤素, 以及

[0019] 条件是 R_5 、 R_6 和 R_7 中不超过一个为氢,

[0020] 或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环;

[0021] R_8 和 R_9 相互独立地为氢, 线性或支化 C_1-C_{20} 烷基, 苄基, C_7-C_{15} 芳酰基, C_1-C_{20} 链烷酰基, 未被取代的苯基, 被一个或多个卤素、 C_1-C_6 烷氧基或 C_1-C_6 烷基取代的苯基, 或者 R_8 和 R_9 与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和或不饱和环, 所述环任选除了氮原子外还包含另一个氮原子或氧原子并且一个或两个苯并环任选与所述环稠合。

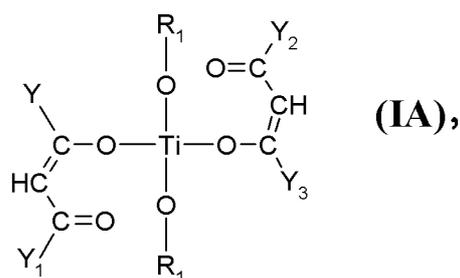
[0022] 式 I 的 Ti- 螯合物化合物与现有技术不同在于取代基 OR_1 的性质。 OR_1 为酚盐, 或者两个配体 OR_1 共价连接在一起形成二齿配体。惊人地发现与现有技术相比, 本发明的光潜 Ti 化合物具有更长的储存期, 但光潜性相当。

[0023] 本发明额外涉及 Ti- 螯合物化合物与过量 (1-50 重量%) 的特定螯合物配体的特定组合的用途, 这导致配制剂的储存期显著改善, 同时维持该催化剂的良好光潜性。惊人地发现现在为本发明目的的光潜 Ti 化合物中仅加入少量特定 1,3- 二酮添加剂与现有技术相比导致更长的储存期, 但光潜性相当。

[0024] 因此, 本发明的主题还有 Ti- 螯合物催化剂配制剂, 包含:

[0025] (i) 至少一种式 IA 化合物:

[0026]



[0027] 其中

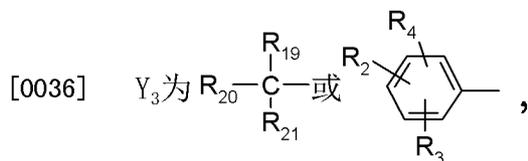
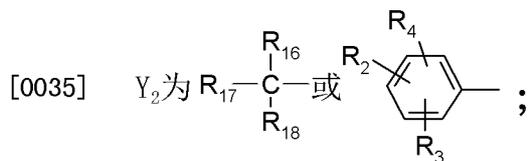
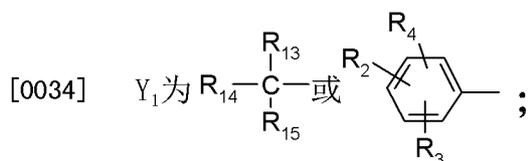
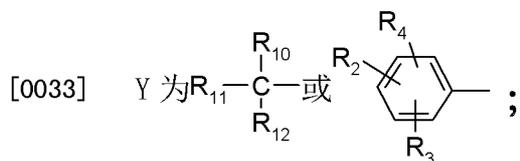
[0028] R_1 表示被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的 C_6-C_{14} 芳基;

[0029] 或者两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基或者为被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_1-C_{12} 亚烷基,

[0030] 或者两个 R_1 一起为被一个或多个非连续氧原子间隔且未被取代的线性或支化 C_2-C_{12} 亚烷基或者为被一个或多个非连续氧原子间隔且被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_2-C_{12} 亚烷基,

[0031] 或者两个 R_1 一起为亚苯基、亚联苯基或亚萘基, 其中所述亚苯基、亚联苯基或亚萘基未被取代或被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代,

[0032] 或者两个 R_1 一起为 $-(CH_2)_n-$ 亚苯基 $-(CH_2)_n-$, 其中 CH_2 基团任选被 C_1-C_{20} 烷基或 C_6-C_{14} 芳基取代;



[0037] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立地为氢、卤素、线性或支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_1-C_{20} 链烷酰基、 C_1-C_{20} 链烷酰氧基、 C_1-C_{20} 烷氧羰基、 C_7-C_{15} 芳酰基、 C_7-C_{15} 芳酰氧基、腈基、硝基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_6-C_{14} 芳硫基或 NR_8R_9 ;

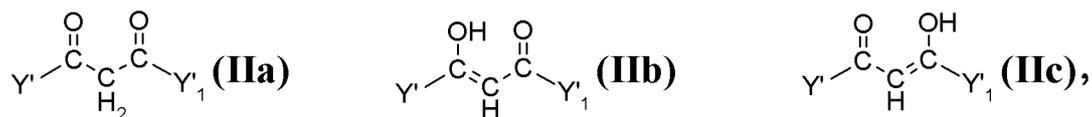
[0038] R_8 和 R_9 相互独立地为氢, 线性或支化 C_1-C_{20} 烷基, 苯基, C_7-C_{15} 芳酰基, C_1-C_{20} 链烷酰基, 未被取代的苯基, 被一个或多个卤素、 C_1-C_6 烷氧基或 C_1-C_6 烷基取代的苯基, 或者 R_8 和 R_9 与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和或不饱和环, 所述环任选除了氮原子外还包含另一个氮原子或氧原子并且一个或两个苯并环任选与所述环稠合;

[0039] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或卤素, 条件是

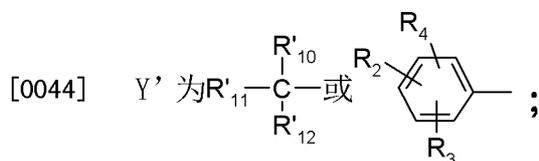
[0040] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 中不超过一个为氢, R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 中不超过一个为氢, R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 中不超过一个为氢且 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 中不超过一个为氢, 或者 R_{10} 和 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 、 R_{16} 和 R_{17} 或 R_{19} 和 R_{20} 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环; 以及

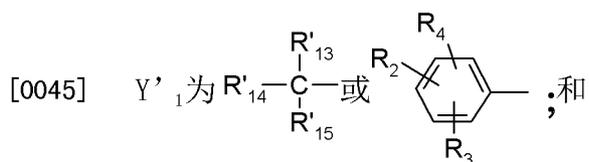
[0041] (ii) 至少一种式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物:

[0042]



[0043] 其中





[0046] R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 、 R'_{13} 、 R'_{14} 和 R'_{15} 具有对 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 所给含义之一。

[0047] C_1 - C_{20} 烷基为线性或支化或环状的且例如为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{14} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_6 - 或 C_1 - C_4 烷基。实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基如环戊基、己基如环己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十八烷基和二十烷基, 优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0048] C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{14} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_4 烷基具有上面对 C_1 - C_{20} 烷基所给直到对应碳原子数的相同含义。

[0049] C_6 - C_{14} 芳基例如为苯基、萘基、蒽基或菲基, 尤其是苯基或萘基, 优选苯基。

[0050] 被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的 C_6 - C_{14} 芳基例如被 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代 1-5 次, 例如 1-4 次, 或 1、2 或 3 次。取代基例如键合在苯基环的 2,4,6-、2,6-、2,4-、2,5-、2,3,4-、2-、4- 或 5- 位。

[0051] C_1 - C_{12} 亚烷基为线性或支化亚烷基, 例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、1-甲基亚乙基、1,2-二甲基亚乙基、1,1,2,2-四甲基亚乙基、1,4-二甲基亚丁基、1,3-二甲基亚丙基、亚丁基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基或亚十二烷基, 尤其是亚乙基、亚丙基、1,2-二甲基亚乙基、1,1,2,2-四甲基亚乙基、1,4-二甲基亚丁基或 1,3-二甲基亚丙基。

[0052] 卤素表示氟、氯、溴或碘基团, 尤其是氟、氯或溴, 特别是氯和溴。

[0053] C_1 - C_{20} 烷氧基为线性或支化的并且例如为 C_1 - C_{16} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_6 烷氧基或 C_1 - C_4 烷氧基。实例是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、2,4,4-三甲基戊氧基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十二烷氧基、十六烷氧基、十八烷氧基或二十烷氧基, 尤其是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基, 尤其是甲氧基。

[0054] C_1 - C_{20} 链烷酰基为线性或支化的并且例如为 C_1 - C_{18} 链烷酰基、 C_1 - C_{14} 链烷酰基、 C_1 - C_{12} 链烷酰基、 C_1 - C_8 链烷酰基、 C_1 - C_6 链烷酰基或 C_1 - C_4 链烷酰基或 C_4 - C_{12} 链烷酰基或 C_4 - C_8 链烷酰基。实例是甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十二烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十八烷酰基、二十烷酰基, 优选乙酰基。

[0055] C_2 - C_{20} 链烷酰氧基为线性或支化的并且例如为 C_2 - C_{12} 链烷酰氧基、 C_2 - C_6 链烷酰氧基、 C_2 - C_4 链烷酰氧基。实例是乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、异丁酰氧基, 优选乙酰氧基。

[0056] C_7 - C_{15} 芳酰基为在“基”结构部分带有 $-CO-$ 基团的如上所定义的 C_6 - C_{14} 芳基。实例是苯甲酰基、萘甲酰基、菲甲酰基和邻氨基苯甲酰基, 尤其是苯甲酰基和萘甲酰基, 特别是苯甲酰基。

[0057] C_7 - C_{15} 芳酰氧基是在“基”结构部分带有 $-(CO)O-$ 基团的如上所定义的 C_6 - C_{14} 芳基。实例是苯甲酰氧基、萘甲酰氧基、菲甲酰氧基和邻氨基苯甲酰氧基, 尤其是苯甲酰氧基和萘

甲酰氧基,特别是苯甲酰氧基。

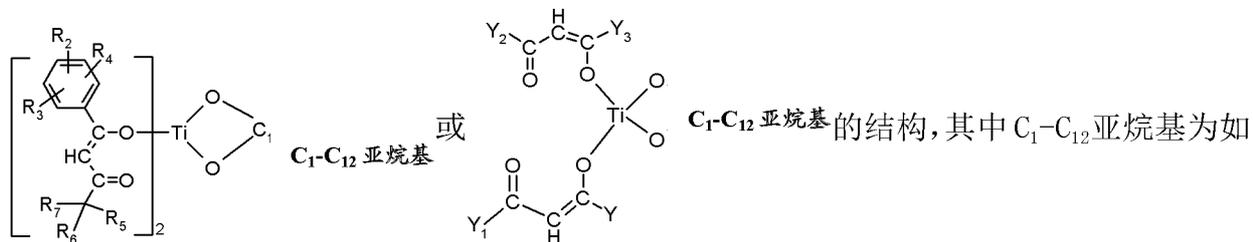
[0058] C₁-C₂₀烷硫基为在“基”结构部分带有硫原子的 C₁-C₂₀烷基。C₁-C₂₀烷基具有上面对 C₁-C₂₀烷基所给直到相应碳原子数的相同含义。C₁-C₂₀烷硫基为线性或支化或环状的,例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、仲丁硫基、异丁硫基、叔丁硫基,尤其是甲硫基。

[0059] C₆-C₁₄芳硫基为在“基”结构部分带有硫原子的 C₆-C₁₄芳基。C₆-C₁₄芳基具有上面对 C₆-C₁₄芳基所给相同含义。实例是苯硫基、萘硫基、蒽硫基、菲硫基,特别是苯硫基。

[0060] 若 R₈和 R₉与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和或不饱和环,该环除了氮原子外任选包含另一个氮原子或氧原子,则例如形成吡咯、吡咯烷、噁唑、吡啶、1,3-二嗪、1,2-二嗪、哌啶或吗啉环,尤其是吗啉环。

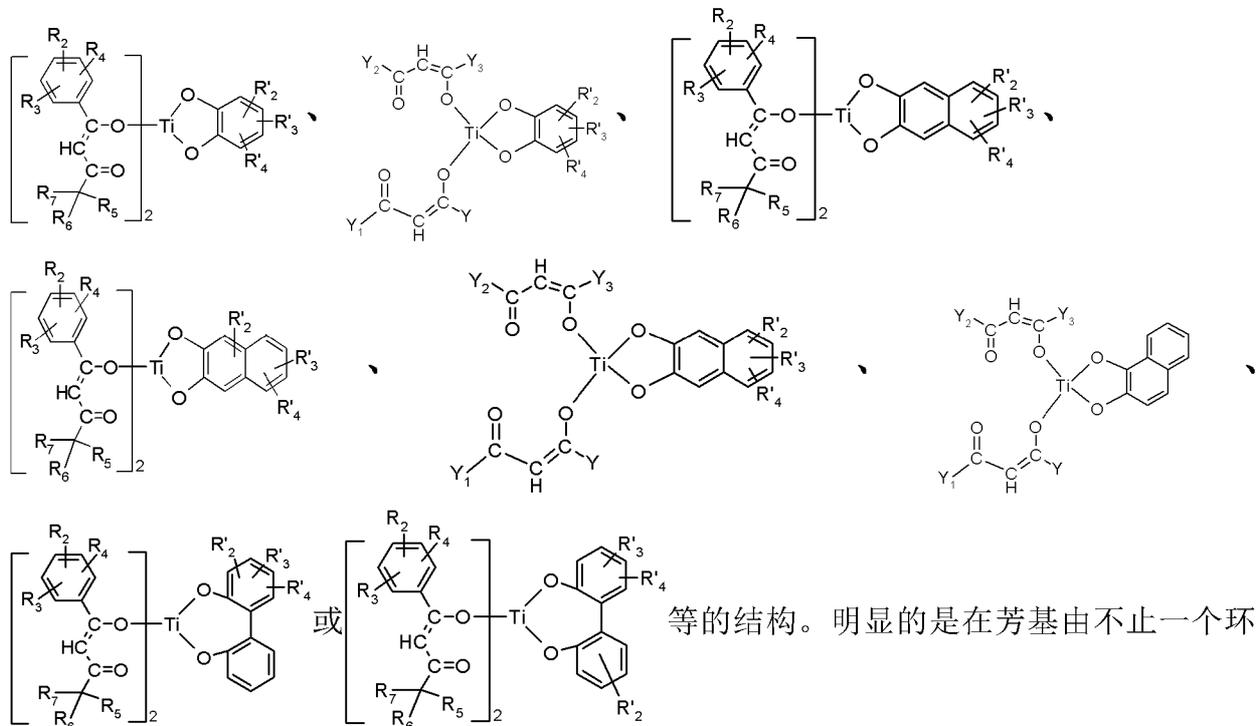
[0061] 若所述 5 或 6 员饱和或不饱和环额外与一个或两个苯并环稠合,则例如形成咪唑结构。

[0062] 在式 I 或 IA 的两个 R₁一起为线性或支化 C₁-C₁₂亚烷基的情况下,例如形成诸如



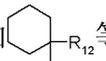
上所定义的线性或支化且任选如权利要求书中所定义那样被取代。

[0063] 在式 I 或 IA 的两个 R₁一起为亚苯基、亚联苯基或亚萘基的情况下,例如形成诸如



构成的情况下,取代基 R'₂、R'₃和 R'₄仅位于一个环上或者分布在所述“不止一个”环上。

[0064] 若 R₁₀和 R₁₁与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环,或者 R₁₃和 R₁₄与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环,或者 R₁₆和 R₁₇与它们所连接的碳原子一起形成 5-7

员饱和环,或者 R_{19} 和 R_{20} 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环,则所述环为环戊基、环己基或环庚基并且例如形成诸如  等的结构。

[0065] “光潜催化剂”是指在用光,尤其是波长为 150-800nm,例如 200-800nm 或 200-600nm 的光辐照时提供活性催化剂的化合物。

[0066] 术语“和 / 或”或“或 / 和”就本发明而言是指不仅可以存在所定义的限定选项(取代基)之一,而且限定选项(取代基)中的几个可以一起存在,即存在不同选项(取代基)的混合物。

[0067] 术语“至少”定义为一个或不止一个,例如 1 或 2 或 3 个,优选 1 或 2 个。

[0068] 术语“任选被取代”是指所涉及的基团未被取代或被取代。

[0069] 在整个说明书以及下面的权利要求书中,除非上下文另有要求,否则措辞“包含”应理解为包括所述整数或步骤或整数或步骤组,而不是排除任何其他整数或步骤或整数或步骤组。

[0070] 术语“(甲基)丙烯酸酯”就本发明而言指丙烯酸酯以及对应的甲基丙烯酸酯。

[0071] 一般性地涉及前文、下文和整个文本上下文中所给潜在催化剂化合物(以及尤其是式 I、IA、I'、I''、IA' 和 IA'') 的优选情形不是用来仅指该化合物本身,而是指权利要求书的所有类别。也就是说包含潜在催化剂化合物的组合物以及其中使用所述化合物的用途或方法权利要求。

[0072] 令人感兴趣的例如是如上所述的式 I 化合物,其中

[0073] R_1 表示被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的苯基;

[0074] 或者两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1 - C_8 亚烷基或者为被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_1 - C_8 亚烷基,

[0075] 或者两个 R_1 一起为被一个或多个非连续氧原子间隔且未被取代的线性或支化 C_2 - C_8 亚烷基或者为被一个或多个非连续氧原子间隔且被一个或多个苯基、苯甲酰基、萘基或萘甲酰基取代的线性或支化 C_2 - C_8 亚烷基,

[0076] 或者两个 R_1 一起为亚苯基、亚联苯基或亚萘基,其中所述亚苯基、亚联苯基或亚萘基未被取代或被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代,

[0077] 或者两个 R_1 一起为 $-(CH_2)_n-$ 亚苯基 $-(CH_2)_n-$,其中 CH_2 基团任选被 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基取代;

[0078] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立地为氢、卤素、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、苯基、 C_1 - C_{12} 链烷酰基、 C_1 - C_{12} 链烷酰氧基、 C_1 - C_{12} 烷氧羰基、苯甲酰基、苯甲酰氧基、腈基、硝基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、苯硫基或 NR_8R_9 ;

[0079] R_5 、 R_6 和 R_7 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基、苯基、卤素,条件是并非所有 R_5 、 R_6 和 R_7 为卤素并且条件是 R_5 、 R_6 和 R_7 中不超过一个为氢,或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环;

[0080] R_8 和 R_9 相互独立地为氢,线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基,苯甲酰基, C_1 - C_{12} 链烷酰基,未被取代的苯基,被一个或多个卤素、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的苯基,苄基,或者 R_8 和 R_9 与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和或不饱和环,所述环任选除了氮原子外还包含另一个氮原子或氧原子并且一个或两个苯并环任选与所述环稠合。

[0081] 还令人感兴趣的例如是如下所述的式 I 化合物, 其中

[0082] R_1 为被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的苯基;

[0083] 或者一起作为未被取代或被取代的线性或支化 C_1 - C_{20} 亚烷基的两个 R_1 为 $-C(R_{22})_2-(CH_2)_n-C(R_{22})_2-$;

[0084] n 为整数 1-3;

[0085] R_{22} 相互独立地为氢, C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基, 苯基或苯甲酰基;

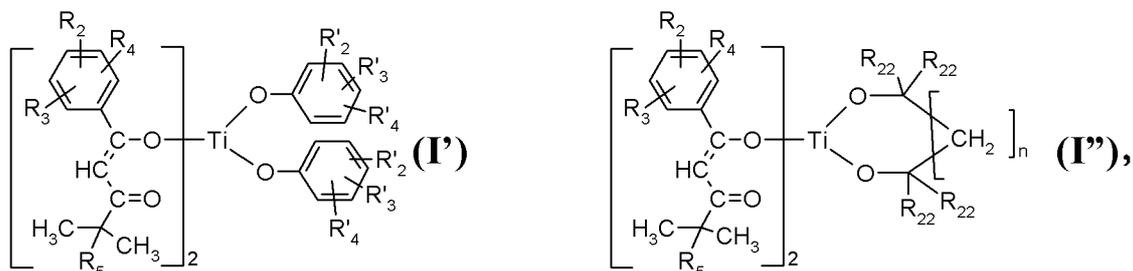
[0086] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立地如上所定义,

[0087] R_5 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或卤素, 尤其是 R_5 为甲基; 和

[0088] R_6 和 R_7 为甲基。

[0089] 例如, 式 I' 和 I'' 化合物:

[0090]



[0091] 其中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R_5 、 R_{22} 和 n 如上所定义。

[0092] 优选在式 I、I' 和 I'' 中, R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立地为氢、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基。

[0093] 在式 I'' 中, R_{22} 优选为氢, C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基, 或苯基并且 n 优选为 1 或 2。

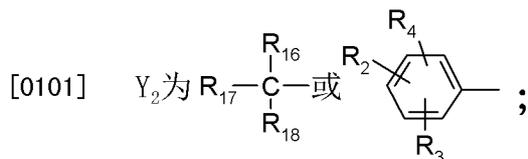
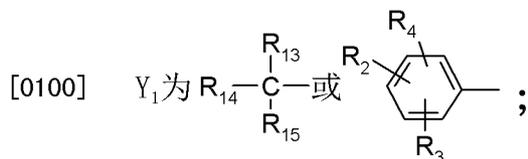
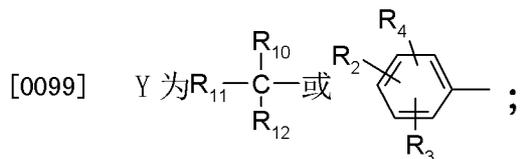
[0094] 还令人感兴趣的是式 IA 化合物, 其中

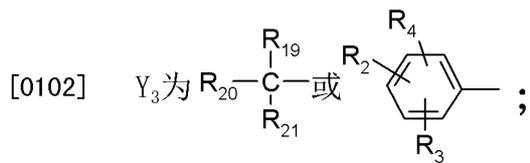
[0095] R_1 为被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的苯基;

[0096] 或者一起作为未被取代或被取代的线性或支化 C_1 - C_{20} 亚烷基的两个 R_1 是 $-C(R_{22})_2-(CH_2)_n-C(R_{22})_2-$;

[0097] n 为整数 1-3;

[0098] R_{22} 相互独立地为氢, C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基, 苯基或苯甲酰基;





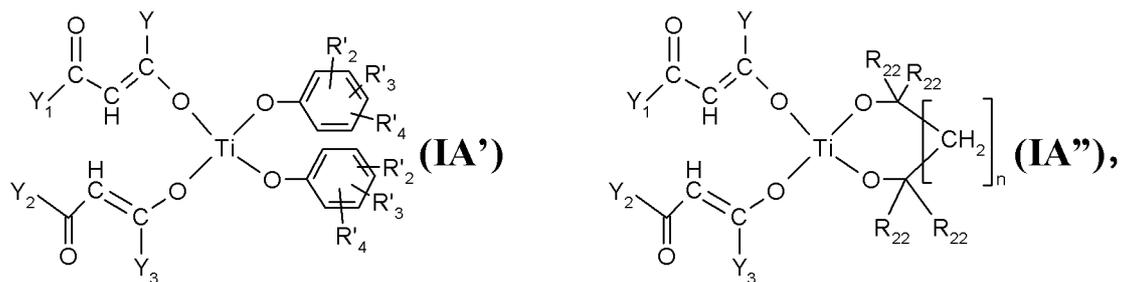
[0103] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 相互独立地如上所定义，

[0104] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{19} 和 R_{20} 相互独立地为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或卤素， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{19} 和 R_{20} 尤其为甲基；以及

[0105] R_{12} 、 R_{15} 、 R_{18} 和 R_{21} 为甲基。

[0106] 例如式 IA' 和 IA'' 化合物：

[0107]



[0108] 其中 Y 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R_{22} 和 n 如上所定义。

[0109] 令人感兴趣的尤其是如上所定义的式 I 化合物，其中

[0110] R_1 为被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的苯基；

[0111] 或者两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1 - C_6 亚烷基，被一个或多个苯基或苯甲酰基取代的线性或支化 C_1 - C_6 亚烷基，或者两个 R_1 一起为亚联苯基；

[0112] R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立地为氢或 C_1 - C_4 烷氧基；

[0113] R'_2 、 R'_3 、 R'_4 相互独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基；

[0114] R_5 、 R_6 和 R_7 为 C_1 - C_4 烷基，尤其是甲基。

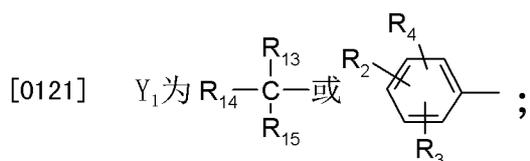
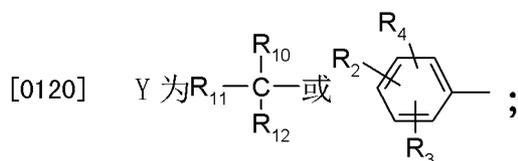
[0115] 还令人感兴趣的是如上所述的 Ti-螯合物催化剂配制剂，其中在式 IA 化合物中，

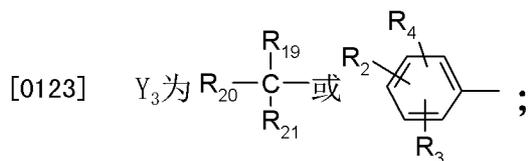
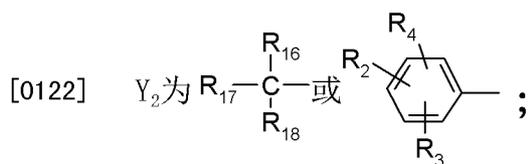
[0116] R_1 为被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的苯基；

[0117] 或者两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1 - C_6 亚烷基，被一个或多个苯基或苯甲酰基取代的线性或支化 C_1 - C_6 亚烷基，或者两个 R_1 一起为亚联苯基；

[0118] R_2 、 R_3 和 R_4 相互独立地为氢或 C_1 - C_4 烷氧基；

[0119] R'_2 、 R'_3 、 R'_4 相互独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基；





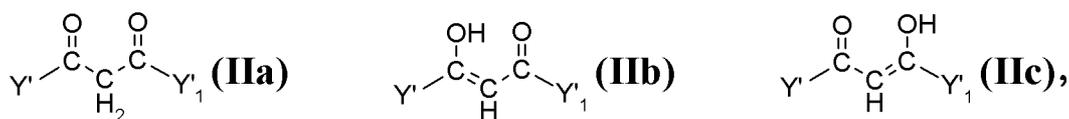
[0124] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 为 C_1 - C_4 烷基, 尤其是甲基。

[0125] 尤其令人感兴趣的是如下 Ti-螯合物催化剂配制剂, 其包含

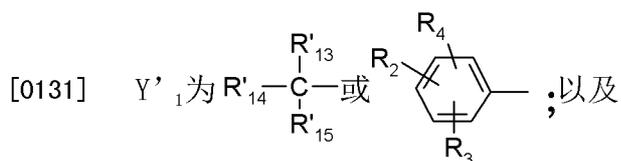
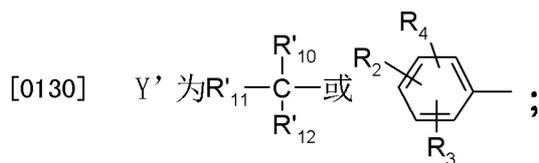
[0126] (i) 至少一种如上所定义的式 I 化合物; 和

[0127] (ii) 至少一种式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物:

[0128]



[0129] 其中



[0132] R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 、 R'_{13} 、 R'_{14} 和 R'_{15} 具有对 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 所给含义之一。

[0133] R_1 例如表示苯基或萘基, 这二者被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代;

[0134] 或者两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1 - C_8 亚烷基, 被一个或多个苯基或苯甲酰基取代的线性或支化 C_1 - C_8 亚烷基, 或者两个 R_1 一起为亚苯基或亚联苯基, 其中所述亚苯基或亚联苯基未被取代或被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代;

[0135] 优选 R_1 为被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代的苯基; 或者两个 R_1 一起为未被取代的线性或支化 C_1 - C_8 亚烷基, 被一个或多个苯基或苯甲酰基取代的线性或支化 C_1 - C_8 亚烷基, 或者两个 R_1 一起为亚苯基或亚联苯基, 尤其是亚联苯基, 其中所述亚苯基或亚联苯基未被取代或被一个或多个 R'_2 、 R'_3 或 R'_4 取代。

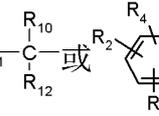
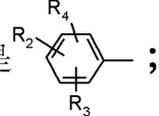
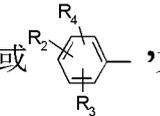
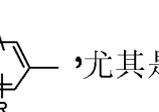
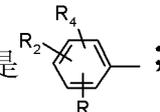
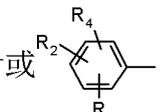
[0136] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 例如相互独立地为氢、卤素、线性或支化 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_6 - C_{14} 芳基、 C_1 - C_{20} 链烷酰基、 C_2 - C_{20} 链烷酰氧基、 C_7 - C_{15} 芳酰基、 C_7 - C_{15} 芳酰氧基、腈基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_6 - C_{14} 芳硫基或 NR_8R_9 ;

[0137] R_2 、 R_3 和 R_4 例如相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或苯基; 例如氢, 线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; 尤其是氢或 C_1 - C_4 烷氧基。

[0138] R'_2 、 R'_3 和 R'_4 例如相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或苯基; 例如氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; 尤其是氢或线性或支化 C_1 - C_4 烷基。

[0139] R_5 、 R_6 和 R_7 例如相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基或苯基,条件是 R_5 、 R_6 和 R_7 中不超过一个为氢;或者例如为氢或线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基,特别是线性或支化 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基。例如,基团 R_5 、 R_6 和 R_7 中的两个为线性或支化 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基,而另外的(第三个)基团为氢。

[0140] R_8 和 R_9 例如相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_6 烷基、苯基、苄基,或者 R_8 和 R_9 与它们所连接的氮原子一起形成 5 或 6 员饱和环,该环任选除了氮原子外还包含另一氮原子或氧原子,优选氧原子;或者 R_8 和 R_9 例如相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_6 烷基、苯基、苄基,或者 R_8 和 R_9 与它们所连接的氮原子一起形成吗啉环;或者 R_8 和 R_9 例如相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_6 烷基、苯基或苄基。

[0141] Y 为 $R_{11}-\overset{R_{10}}{\underset{R_{12}}{C}}$ 或 , 尤其是 ; Y_1 为 $R_{14}-\overset{R_{13}}{\underset{R_{15}}{C}}$ 或 , 尤其是 $R_{14}-\overset{R_{13}}{C}$; Y_2 为 $R_{17}-\overset{R_{16}}{\underset{R_{18}}{C}}$ 或 , 尤其是 ; Y_3 为 $R_{20}-\overset{R_{19}}{\underset{R_{21}}{C}}$ 或 , 尤其是 $R_{20}-\overset{R_{19}}{C}$ 。

[0142] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或卤素,或者 R_{10} 和 R_{11} 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环,条件是 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 中仅一个为氢;例如 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基或苯基,条件是 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 仅一个为氢;例如 R_{10} 为氢且 R_{11} 和 R_{12} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基;优选 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基。

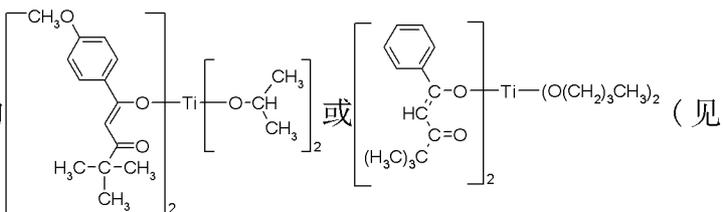
[0143] R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或卤素,或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环,条件是 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 中仅一个为氢;例如 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基或苯基,条件是 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 中仅一个为氢;例如 R_{13} 为氢且 R_{14} 和 R_{15} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基;优选 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基。

[0144] R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或卤素,或者 R_{16} 和 R_{17} 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环,条件是 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 中仅一个为氢;例如 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基或苯基,条件是 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 中仅一个为氢;例如 R_{16} 为氢且 R_{17} 和 R_{18} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基;优选 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基。

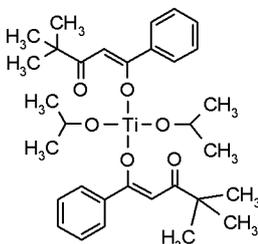
[0145] R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或卤素,或者 R_{19} 和 R_{20} 与它们所连接的碳原子一起形成 5-7 员饱和环,条件是 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 中仅一个为氢;例如 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 相互独立地为氢、线性或支化 C_1 - C_{12} 烷基或苯基,条件是 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 中仅一个为氢;例如 R_{19} 为氢且 R_{20} 和 R_{21} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基;优选 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 为 C_1 - C_4 烷基,尤其是甲基。

[0146] 本发明化合物可以由已知方法,例如通过配体交换反应由特定的已知 Ti-螯合物

化合物,例如如 WO2009/050115 所述的



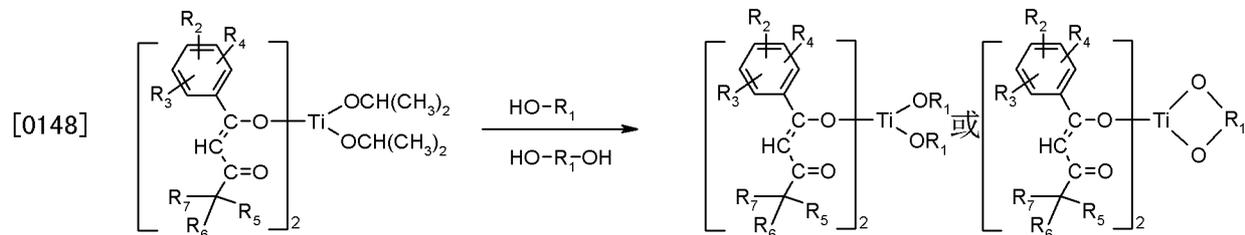
WO2009/050115 的实施例 57 和 55) 或化合物 A



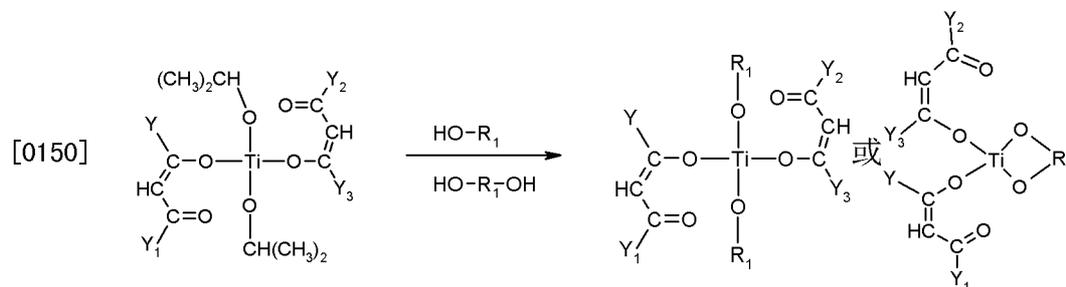
(制备在下文中见具体实

施例) 制备。

[0147] 本发明化合物通过使这些化合物(或具有对应取代基的类似化合物)与合适的酚类或螯合双官能醇反应而由它们制备。配体交换反应自发发生或者共沸除去低级醇并用该酚或螯合双官能醇替换。本领域熟练技术人员熟知该类反应及其所用条件。

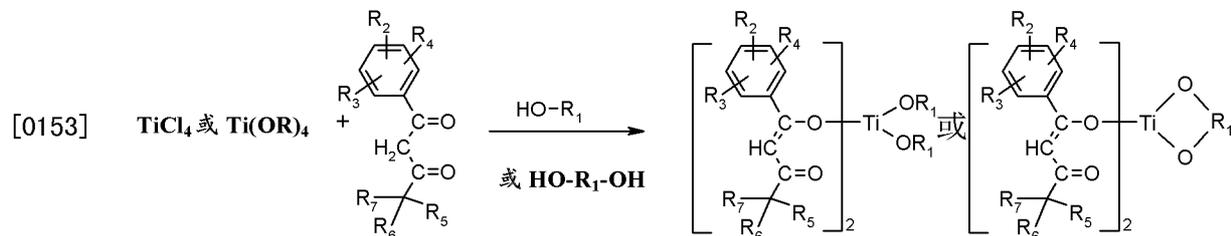


[0149] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和 R₇的定义如前所给。



[0151] R₁、Y、Y₁、Y₂、Y₃和 X 的定义如前所给。

[0152] 本发明化合物还可以根据下列方案通过一釜法由四氯化钛或四烷氧基钛制备：



[0154] 本领域熟练技术人员熟知在该类有机金属反应中必须采取的条件和预防措施。

[0155] 例如,有利的是在惰性气氛下操作,因为原则上讲有机金属中间体(金属醇盐,金属烯醇盐等)对水分非常敏感。因此,该反应有利地在氮气或氩气流下通过在反应之前以常规方法如加热并随后抽空有利地使相应反应设备惰性化而进行。

[0156] 在本发明产物的分离和后处理中,还必要的是采取相应的合适预防措施,这取决

于对水分和氧气的稳定性。

[0157] 在本发明化合物的制备方法中合适的溶剂例如为无水非质子溶剂,尤其是甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、二氯甲烷、二噁烷和四氢呋喃 (THF),或无水醇,尤其是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或异丙醇。该反应也可以在不使用溶剂下进行。

[0158] 反应温度例如为0℃至约200℃,或室温(例如20℃)至150℃,优选室温至100℃。

[0159] 压力例如为常压(760 托)至 1mmHg,优选使用轻微真空或常压。

[0160] 可以在上述反应中用作中间体的几种化合物可以市购,例如 Ti 配合物,或者例如如上述 WO2009/050115 所述制备。

[0161] 本发明的化合物 IIa、IIb 和 IIc(描述一种化合物的互变异构形式)可以市购或者可以通过相应酯或活化羧酸与甲基酮的 Claisen 缩合制备,该缩合为本领域熟练技术人员众所周知的反应。或者它们可以通过如 R. Noyori 等在 J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2095 中所述的环氧酮重排而制备。

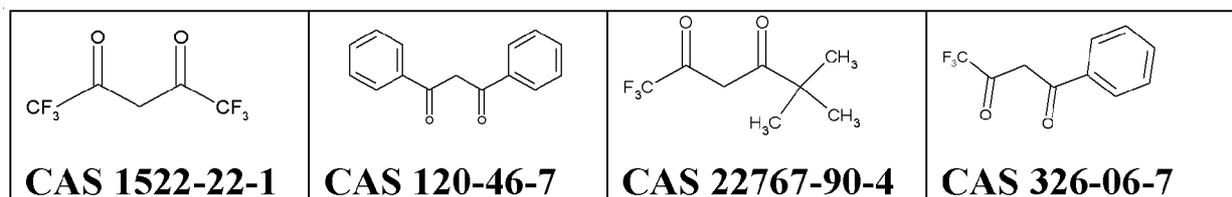
[0162] 包含式 IA 化合物以及式 IIa、IIb 和 IIc 化合物的 Ti-螯合物催化剂配制剂例如使用不同方法形成:

[0163] i) 将式 IA 的光潜催化剂溶于溶剂或部分待交联的配制剂中并将式 IIa、IIb 和 IIc 的 1,3-二酮化合物加入该溶液中或加入另一部分配制剂中(或以相反顺序);

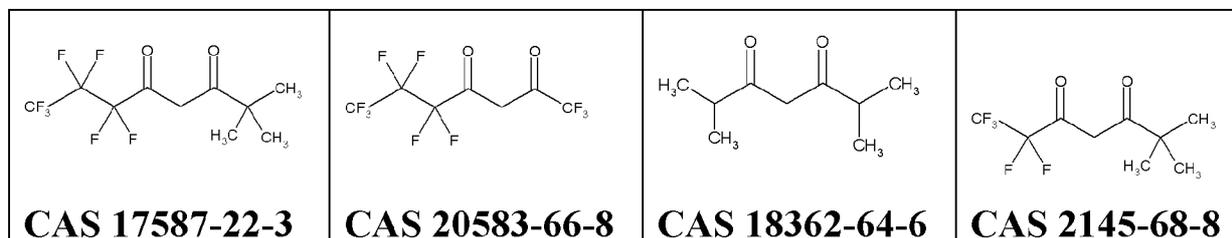
[0164] ii) 预先以式 IA 的光潜催化剂以及式 IIa、IIb 和 IIc 的 1,3-二酮化合物的物理混合物制备 Ti-螯合物催化剂配制剂,任选作为在有机溶剂如二甲苯或乙酸丁酯中的溶液,该溶液可以储存(该混合物可以通过将式 IA 化合物与 1,3-二酮混合或在式 IA 化合物的制备过程中加入 1,3-二酮而制备)。

[0165] 式 IIa、IIb 和 IIc 化合物的合适实例例如为如下,但不限于此:

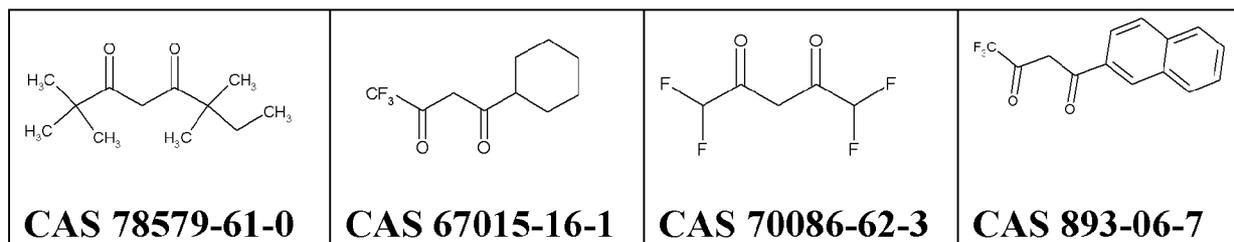
[0166]



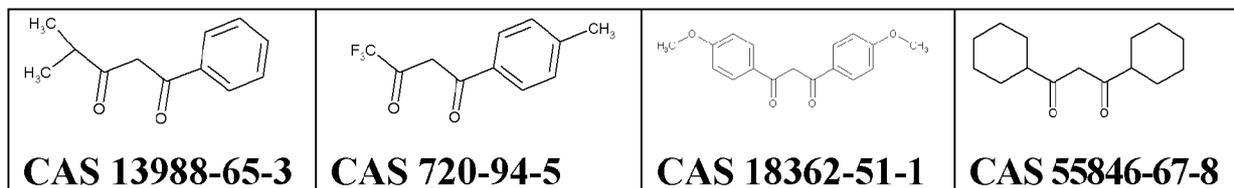
[0167]



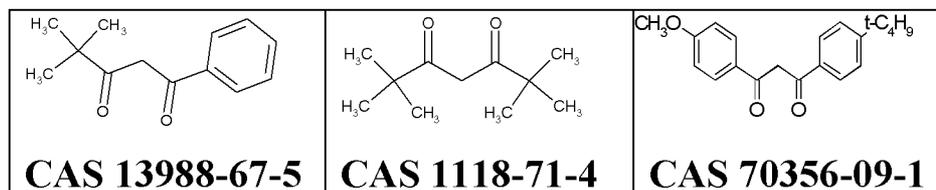
[0168]



[0169]



[0170]



[0171] Ti-螯合物催化剂配制剂例如包含 1-50 重量%式 IIa、IIb 或 IIc 的 1,3-二酮 [即组分 (ii)] 和 99-50 重量%的式 I 化合物 [即组分 (i)]。Ti-螯合物催化剂配制剂优选包含 2-35 重量%式 IIa、IIb 或 IIc 的 1,3-二酮 [即组分 (ii)] 和 98-65 重量%的式 I 化合物 [即组分 (i)]，尤其是 5-30%式 IIa、IIb 或 IIc 的 1,3-二酮 [即组分 (ii)] 和 95-70 重量%式 I 化合物 [即组分 (i)]。

[0172] 本发明组合物以及使其交联的方法可以用作封装剂、密封剂、粘合剂、泡沫、印刷版和涂料，尤其是运输工具（汽车）和工业涂料。作为运输工具涂料，本发明组合物可以用作 OEM（原始设备制造商）和汽车修复涂料二者。它们还可以用作底漆涂料。它们通常在环境条件下固化成韧性硬涂层且可以用作基础涂层、中间涂层和顶涂层，可以为透明或着色的。这使得它们特别可以用于在该领域中重涂运输车辆。

[0173] 本发明提供了作为由路易斯酸型反应物催化的加聚或缩聚反应催化剂的（光）潜在化合物。尤其优选多元醇与异氰酸酯的反应。

[0174] 因此，本发明主题还在于如上所述的 Ti-螯合物催化剂化合物或如上所述的 Ti-螯合物催化剂配制剂作为由路易斯酸型反应物催化的加聚或缩聚反应的催化剂的用途，尤其是用多元醇交联封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分以形成聚氨酯（PU）的用途；以及包含如下组分的可聚合组合物：

[0175] (a) 至少一种封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯，

[0176] (b) 至少一种多元醇；以及

[0177] (c1) 至少一种如上所述的 Ti-螯合物催化剂化合物，或

[0178] (c2) 至少一种如上所述的 Ti-螯合物催化剂配制剂。

[0179] 所述可聚合组合物除了组分 (a)、(b) 和 (c1) 或 (c2) 外还可以包含其他添加剂 (d)，尤其是感光剂化合物。

[0180] 可光聚合组合物基于整个组合物通常包含 0.001-15 重量%，例如 0.05-15 重量%，优选 0.01-5 重量%，最优选 0.05-2.5%如上所定义的 Ti-螯合物催化剂化合物或在

如上所定义的配制剂中的式 IA 的 Ti-螯合物催化剂化合物。换言之,如上所定义的量涉及活性催化剂化合物,不包括存在于如上所定义的 Ti-螯合物催化剂配制剂中的式 IIa、IIb 和 IIc 化合物。这些量基于该组合物的总重量。

[0181] Ti 螯合物催化剂在水分固化聚硅氧烷弹性体的交联中的用途例如由 J.-M. Pujol 和 C. Prébet 描述于 J. Adhesion Sci. Technol. 2003, 17, 261 中。通过交联固化聚硅氧烷组合物用于许多应用如建筑中的防水密封剂 (G. M. Lucas, W002/062893 或 T. Detemmerman 等, W02008/045395), 结构玻璃装配中的粘合剂, 汽车发动机中的垫圈, 电子器件用粘合剂以及防污或拒水涂料 (H. Kobayashi 等, W002/098983)。Ti 螯合物还可以用于例如用作电路和电极用密封剂或涂敷剂的可室温固化有机聚硅氧烷组合物 (A. Nabeta 等, W02009/054279), 如 K. Fujimoto 和 K. Ueda 在 EP1715015 中所述用于固化压敏粘合剂或用于固化基于硅烷和酚醛树脂的粘合剂组合物 (S. Sano 等, EP1842889)。它们还可以例如如 T. W. Wilson 在 W002/100937 中所述用于固化非聚硅氧烷橡胶组合物。Ti 螯合物催化剂还可以用于固化环氧树脂 (W. J. Blank 等, Journal of Coatings Technology 2002, 74, 33), 例如 J. D. B. Smith 在 J. Applied Polym. Sci. 1981, 26, 979 中所述的酸酐环氧树脂或可热活化粘带所用羧基环氧树脂 (T. Krawinkel, W02008/043660)。

[0182] 金属催化的交联反应的其他实例例如是硅氧烷封端的低聚物与用于制造耐磨和耐候涂料中的环氧化物的反应 (M. Priesch, DE19935471), 环氧树脂与羟基封端的聚(二甲氧基硅烷)和氨基丙基三乙氧基硅烷交联剂的反应 (M. Alagar 等, Eur. Polym. J. 2000, 36, 2449), 或被可水解甲硅烷基封端的聚醚与环氧硅烷和酮亚胺的反应 (Y. Murayama, JP06049346) 或如 H. M. Haugsby 等在 EP399682 中所述与肟乙氧基官能密封剂的反应。室温硫化 (RTV) 硅氧烷橡胶在生物结垢保护中的用途由 J. M. Delehanty 等在 GB2444255 中报道。由金属催化剂催化的溶胶-凝胶反应例如由 J. Mendez-Vivar 描述于 J. of Sol-Gel Sci. Technol. 2006, 38(2), 159 中。

[0183] 本发明的另一主题是一种使能够在路易斯酸存在下交联的化合物聚合的方法, 其特征在于将本发明化合物或本发明配制剂加入所述化合物并将所得混合物用波长范围为 200-800nm 的电磁辐射辐照; 尤其是其中能够在路易斯酸存在下交联的组分为 (a) 封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分和 (b) 多元醇的混合物的方法。

[0184] 还令人感兴趣的是一种如上所定义的方法, 其特征在于代替用电磁辐射辐照的是使该混合物进行热处理, 或者用电磁辐射辐照该混合物并同时或在辐照之后进行热处理。

[0185] 本发明的其他主题是一种如上所定义的方法, 用于制备粘合剂、涂料、密封剂、封装组分、印刷油墨、印刷版、泡沫、模塑化合物或光构化层, 以及如上所述的可聚合组合物在制备粘合剂、涂料、密封剂、封装组分、印刷油墨、印刷版、泡沫、模塑化合物或光构化层中的用途。

[0186] 另一主题是在至少一个表面上涂有如上所述的组合物和如上所述的聚合或交联组合物的涂敷基材。

[0187] 多元醇(组分(b))通常定义为具有至少两个羟基官能团的聚合或低聚有机物。

[0188] 合适多元醇的实例包括三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、1,2,6-己三醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷、新戊二醇和羟基新戊酸的单酯、氢化双酚 A、1,5-戊二醇、3-甲

基戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二羟甲基丙酸、季戊四醇、二-三羟甲基丙烷、二季戊四醇等及其混合物。

[0189] 合适的多元醇还包括最近开发的超支化 OH- 聚合物。

[0190] 包含至少两个羟基官能基团的羟基官能化合物例如还可以选自聚酯多元醇, 聚醚多元醇, 例如聚-THF-多元醇, 聚丙烯酸酯多元醇, 聚氨酯多元醇, 乙酸丁酸纤维素, 羟基官能环氧树脂, 醇酸树脂以及如 WO 93/17060 中所述树枝状多元醇。还可以包括羟基官能低聚物和单体, 例如 HO 官能乙烯基低聚体, 如蓖麻油和三羟甲基丙烷。令人感兴趣的多元醇是丙烯酸多元醇和聚酯多元醇, 例如可以由 BASF 购得的 **Joncryl®** 丙烯酸多元醇 (例如 **Joncryl®** 512 或 922), 可以由 Nuplex Resins 购得的或 **Setalux®** 和 **Setal®** 产品 (例如 **Setalux®** 1187XX-60, **Setal®** 1606BA-80) 或可以由 Bayer Material Science 购得的 **Desmophen®** 产品 (例如 **Desmophen®** A VP LS 2350)。

[0191] 就本发明而言, 还可以使用在水性体系如水性 2K 聚氨酯中合适的多元醇组分。该类多元醇组分可市购, 例如由 BASF 以商标 **Joncryl®**, 例如 **Joncryl®** 8311, 还有商标 **Luhydran®**, 例如 **Luhydran®** 5938T 市购以及由 Bayer Material Science 以商标 **BAYHYDROL®**, 例如 **BAYHYDROL®** XP2470 市购。

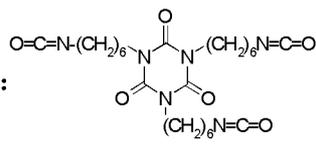
[0192] 合适的异氰酸酯组分 (a) 例如为异氰酸酯 - 具有能够与羟基反应的官能基团 - 并且结构如下: $\left[\text{O}=\text{C}=\text{N} \right]_{p>2} \text{R}_{70}$, 其中 R_{70} 为烃基结构。

[0193] 有机 (多) 异氰酸酯例如包括多官能的, 优选游离的多异氰酸酯, 例如平均 NCO 官能度为 2.5-5, 并且可以为脂族、脂环族、芳脂族或芳族的。实例是二-、三-或四异氰酸酯。多异氰酸酯可以包括缩二脲、氨基甲酸酯、二氮杂环丁二酮 (uretdione) 和异氰脲酸酯衍生物。合适的多异氰酸酯包括具有异氰脲酸酯结构单元的多异氰酸酯, 如六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯; 2 分子二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯和二醇如乙二醇的加合物; 六亚甲基二异氰酸酯的二氮杂环丁二酮; 异佛尔酮二异氰酸酯的二氮杂环丁二酮或异佛尔酮二异氰酸酯; 三羟甲基丙烷和四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯的加合物等。

[0194] 这些有机多异氰酸酯的实例包括 1,6-二异氰酸酯基己烷, 异佛尔酮二异氰酸酯, 2,4-甲苯二异氰酸酯, 2,6-甲苯二异氰酸酯, 二苯基甲烷二异氰酸酯, 4,4'-二(异氰酸酯基环己基)甲烷, 1,4-二异氰酸酯基丁烷, 1,5-二异氰酸酯基-2,2-二甲基戊烷, 2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸酯基己烷, 1,10-二异氰酸酯基癸烷, 4,4'-二异氰酸酯基环己烷, 2,4-六氢甲苯二异氰酸酯, 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯, 降冰片烷二异氰酸酯, 1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯, 1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯, 1-异氰酸酯基-3-(异氰酸酯基甲基)-1-甲基环己烷, $\alpha, \alpha-\alpha'$, $\alpha'-$ 四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯, 1,2-亚丙基二异氰酸酯, 三亚甲基二异氰酸酯, 四亚甲基二异氰酸酯, 2,3-亚丁基二异氰酸酯, 六亚甲基二异氰酸酯, 八亚甲基二异氰酸酯, 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯, 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯, 十二亚甲基二异氰酸酯, ω, ω -二丙醚二异氰酸酯, 1,3-环戊烷二异氰酸酯, 1,2-环己烷二异氰酸酯, 1,4-环己烷二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 4-甲基-1,3-二异氰酸酯基环己烷, 反式-亚乙烯基二异氰酸酯, 二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯, 3,3'-二甲基二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯, 甲苯二异氰酸酯, 1,3-二(1-异氰酸酯

基-甲基乙基)苯,1,4-二(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯,1,3-二(异氰酸酯基甲基)苯,二甲苯二异氰酸酯,1,5-二甲基-2,4-二(异氰酸酯基甲基)苯,1,5-二甲基-2,4-二(2-异氰酸酯基乙基)苯,1,3,5-三乙基-2,4-二(异氰酸酯基甲基)苯,4,4'-二异氰酸酯基联苯,3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯基联苯,3,3'-二苯基-4,4'-二异氰酸酯基联苯,3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯基联苯,4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷,3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷,二异氰酸酯基萘,它们的上述衍生物及其混合物。其他实例是具有异氰脲酸酯结构单元的多异氰酸酯,2分子二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯与二醇如乙二醇的加合物,3分子六亚甲基二异氰酸酯和1分子水的加合物(例如可以由 Bayer Corporation 以商标**Desmodur[®]N**得到),1分子三羟甲基丙烷和3分子甲苯二异氰酸酯的加合物(可以由 Bayer Corporation 以商标**Desmodur[®]L**得到),1分子三羟甲基丙烷与3分子异佛尔酮二异氰酸酯、化合物如1,3,5-三异氰酸酯基苯和2,4,6-三异氰酸酯基甲苯的加合物,以及1分子季戊四醇和4分子甲苯二异氰酸酯的加合物。

[0195] 能够与羟基反应的异氰酸酯的具体实例是 HDI 三聚物,例如可以由 Bayer 得到的**Desmodur[®] 3300**或可以由 BASF 得到的**Basonat[®] HI 100**。后者的理想化结构如下所示(还可能存在于五聚物、七聚物和更高分子量物质):



[0196] 这些产物通常在环境温度下为液体且可广泛市购。特别优选的异氰酸酯固化剂是三异氰酸酯和加合物。其实例是1,8-二异氰酸酯基-4-(异氰酸酯基甲基)辛烷,3摩尔甲苯二异氰酸酯与1摩尔三羟甲基丙烷的加合物,1,6-二异氰酸酯基己烷的异氰脲酸酯三聚物,异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物,1,6-二异氰酸酯基己烷的二氮杂环丁二酮三聚物,1,6-二异氰酸酯基己烷的缩二脲三聚物,3摩尔 $\alpha, \alpha - \alpha'$, α' -四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯与1摩尔三羟甲基丙烷的加合物及其混合物。

[0197] 尤其令人感兴趣的是1,6-己烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的环状三聚物(异氰脲酸酯)和二氮杂环丁二酮。这些化合物通常含有少量其高级同系物。

[0198] 任选地,在本发明组合物用作水性涂料组合物的情况下,它还可以包含被非离子基团如 C_1-C_4 烷氧基聚氧化烯基团取代的有机亲水性多异氰酸酯化合物。例如30重量%,例如20重量%,优选15重量%非离子基团存在于整个固体多异氰酸酯化合物上。还可以使用离子稳定化多异氰酸酯。

[0199] 在本文的任何组合物中,聚合材料可以横跨较低分子量至较高分子量。优选它们具有较低分子量以在交联之前保持组合物的低粘度,从而避免溶剂的需要或使溶剂的需要降至最低。

[0200] 可以任选存在于组合物中的其他添加剂(d)包括一种或多种溶剂(并且是指仅用作溶剂)。这些优选不含有诸如羟基或伯或仲氨基的基团。

[0201] 取决于用途,该组合物可以含有其他材料(d)。成分、添加剂或助剂(d)的实例是颜料、染料、乳化剂(表面活性剂)、颜料分散助剂、流平剂、防堵孔剂、消泡剂、润湿剂、防流挂剂、热稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂、干燥剂和填料。

[0202] 例如,尤其当用作封装剂和密封剂时,该组合物可以含有填料、颜料和 / 或抗氧化剂。

[0203] 当用作涂料时,本发明组合物任选含有本领域已知的下述常规添加成分。例如可以是其他聚合物 (e) (尤其具有低分子量,“官能化低聚物”),其呈惰性或者具有羟基或异氰酸酯以外的官能团并且也与涂料组合物中的其他反应性材料反应。

[0204] 可以用作涂料的组分或潜在交联剂的该类官能化低聚物的代表性实例为如下那些:

[0205] - 羟基低聚物:例如多官能醇如季戊四醇、己二醇、三羟甲基丙烷等与环状单体酸酐如六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐等的反应产物得到的酸低聚物。这些酸低聚物进一步与单官能环氧化物如氧化丁烯、氧化丙烯等反应形成羟基低聚物。

[0206] - 硅烷低聚物:例如进一步与异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷反应的上述羟基低聚物。

[0207] - 环氧低聚物:例如环己烷二甲酸如来自 Huntsman 的 **Araldite**[®] CY-184 和脂环族环氧化物如来自 Daicel 的 Celoxide 2021 等的二缩水甘油酯,或例如羟基封端的环氧化聚丁二烯,例如 Sartomer 的 Poly bd 600 和 605。还适合作为反应性材料的例如是氧杂环丁烷衍生物,例如来自 Toagosei 的 OXT 101 和 121 或来自 Perstorp 的 TMO。

[0208] - 醛亚胺低聚物:例如异丁醛与二胺如异佛尔酮二胺的反应产物等。

[0209] - 酮亚胺低聚物:例如甲基异丁基酮与二胺如异佛尔酮二胺的反应产物

[0210] - 蜜胺低聚物:例如市售蜜胺如来自 Cytec Industries 的 **CYMEL**[®] 1168 等。

[0211] -AB 官能化低聚物:例如通过使上述酸低聚物与基于当量为 50% 的单官能环氧化物如氧化丁烯进一步反应而制备的酸 / 羟基官能低聚物或上述羟基和酸低聚物的共混物或任何其他上述共混物。

[0212] -CD 官能化交联剂:例如环氧 / 羟基官能交联剂如来自 Dixie Chemical 的 Sorbitol **DCE-358**[®] 的聚缩水甘油醚或羟基低聚物和上述环氧交联剂的共混物或任何其他上述共混物。

[0213] 优选的官能化低聚物例如具有的重均分子量不超过约 3,000 且多分散性不超过约 1.5;更优选的低聚物具有的分子量不超过约 2,500 且多分散性不超过约 1.4;最优选的低聚物具有的分子量不超过约 2,200 且多分散性不超过约 1.25。

[0214] 其他添加剂例如还包括聚天冬氨酸酯,其为二胺如异佛尔酮二胺与马来酸二烷基酯如马来酸二乙酯的反应产物。

[0215] 任选地,包含至少两个羟基官能团的羟基官能化合物可以存在于可固化材料中。包含至少两个羟基官能团的羟基官能化合物例如可以选自聚酯多元醇,聚醚多元醇,聚丙烯酸酯多元醇,聚氨酯多元醇,乙酸丁酸纤维素,羟基官能环氧树脂,醇酸树脂以及如 WO 93/17060 中所述树枝状多元醇。此外还可以包括羟基官能低聚物以及单体如蓖麻油和 三羟甲基丙烷。令人感兴趣的多元醇是丙烯酸酯多元醇,例如可以由 Nuplex Resins 得到的丙烯酸酯多元醇 **Setalux**[®] 1187。

[0216] 涂料组合物可以配制成溶于至少一种溶剂中的高固体含量涂料体系。该溶剂通常为有机溶剂。优选的溶剂包括芳族烃类,如石脑油或二甲苯;酮类如甲基戊基酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮或丙酮;酯类如乙酸丁酯或乙酸己酯;以及二醇醚酯类如丙二醇单甲基

醚乙酸酯等。

[0217] 本发明组合物可以额外含有无环低聚物基料 (e), 即为线性或芳族的那些。该类无环低聚物例如可以包括在羟基低聚物等中的衍生于琥珀酸酐或邻苯二甲酸酐的结构部分。

[0218] 作为涂料组合物的本发明组合物例如还可以含有重均分子量大于 3,000 的丙烯酸系聚合物或常规聚酯如来自 Etna Product Inc. 的 **SCD®-1040** 作为基料, 以改进外观、抗流挂性、流动和流平等。丙烯酸系聚合物例如由典型的单体如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯等和官能单体如丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或 γ -甲基丙烯酰丙基三甲氧基硅烷等构成。

[0219] 涂料组合物例如还可以含有分散的丙烯酸系组分的基料 (e), 该组分为分散在有机介质中的聚合物颗粒, 该颗粒由已知为空间稳定化的措施稳定化。在下文中, 被空间阻隔层保护的分散相或颗粒称为“大分子聚合物”或“核”。与该核连接的形成空间阻隔层的稳定剂称为“大分子单体链”或“臂”。

[0220] 该分散聚合物基于该分散聚合物的重量含有约 10-90 重量%, 优选 50-80 重量% 重均分子量为约 50,000-500,000 的高分子量核。优选的平均粒度为 0.1-0.5 μm 。与核连接的臂占该分散聚合物的约 10-90 重量%, 优选 10-59 重量% 并且重均分子量为约 1,000-30,000, 优选 1,000-10,000。该分散聚合物的核例如由任选与乙烯属不饱和单体共聚的聚合的丙烯酸系单体构成。合适的单体包括苯乙烯、丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 乙烯属不饱和单羧酸, 和 / 或含硅烷的单体。该类单体如甲基丙烯酸甲酯贡献于高 T_g (玻璃化转变温度) 的分散聚合物, 而该类“软化”单体如丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己基酯贡献于低 T_g 的分散聚合物。其他任选的单体是丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯或丙烯腈。任选地, 大分子核可以通过使用二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸烯丙酯或者羟基结构部分与多官能异氰酸酯的后反应而交联。与核相连的大分子单体臂可以含有各自在烷基中具有 1-12 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯以及丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯或乙烯属不饱和单羧酸的聚合单体以进行锚固和 / 或交联。通常有用的含羟基单体为上述丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯。

[0221] 任选地可以将例如酮基螯合剂 (作为其他添加剂 (d)) 加入涂料组合物中。这些螯合剂的实例包括 α -羟基酮, 稠合芳族 β -羟基酮, 丙二酸二烷基酯, 乙酰乙酸酯, 乙酰乙酰胺, 乳酸烷基酯和丙酮酸烷基酯。酮基螯合剂例如基于固体以至多 10 重量%, 优选至多 5 重量% 的量使用。

[0222] 在一个实施方案中, 该涂料组合物额外包含储存期延长剂。储存期延长剂在该光潜催化剂也以潜在形式呈现一定程度的催化活性时特别有利。该光潜催化剂含有使该组合物的储存期变差的催化活性杂质时也如此。储存期延长剂提高该涂料组合物的储存期, 即混合所有组分与粘度对待施用组合物而言变得太高这一时刻之间的时间。储存期延长剂可以适当地以类似于上述光潜催化剂的量存在。优选的储存期延长剂对涂料组合物的干燥速度仅具有有限的负面影响或没有负面影响, 尤其当在升高的温度, 如 40-60 $^{\circ}\text{C}$ 下固化施加的涂料时。因此, 这些储存期延长剂改善储存期和干燥速度之间的平衡。储存期延长剂还可以对涂层的外观具有有利影响。合适储存期延长剂的实例是含羧酸基团的化合物, 如乙酸、丙酸或戊酸。优选含羧酸基团的芳族化合物, 尤其是苯甲酸。其他合适的储存期延长剂是酚类化合物, 叔醇如叔丁醇和叔戊醇, 以及含硫醇基团的化合物。还可以使用上述储存期延

长剂的组合,如含羧酸基团的芳族化合物和含硫醇基团的化合物的组合或巯基羧酸。

[0223] 本发明组合可以是水性组合、溶剂性组合或无溶剂组合。因为该组合可以由液体低聚物构成,因此尤其适合用作高固体含量组合或无溶剂组合。或者,本发明的涂料组合为粉末涂料水分散体,其中异氰酸酯反应性化合物的 T_g 大于 20°C 。该涂料组合还可以用于粉末涂料组合和热熔涂料组合中。例如,该组合中的理论挥发性有机物含量 (VOC) 小于约 450g/l ,例如小于约 350g/l ,或小于约 250g/l 。

[0224] 本发明组合,尤其作为涂料组合,例如还可以含有常规添加剂如颜料、稳定剂、流变控制剂、流动剂、增韧剂和填料。该类额外的添加剂当然取决于(涂料)组合的意欲用途。

[0225] 本发明组合通常通过常规技术如喷涂、静电喷涂、辊涂、幕涂、浸涂或刷涂施用于基材上。本发明配制剂例如可以用作室外制品如汽车和其他机动车车体部件的透明涂料。基材任选例如在用本发明组合涂敷之前用底漆和/或彩色涂层或其他表面制剂涂敷。

[0226] 涂料组合层例如在环境条件下在几分钟至 24 小时,通常短于 8 小时,优选 5 分钟至 3 小时内固化(取决于辐照源类型),例如在通过暴露于 UV 光而活化潜在催化剂之后,以在基材上形成具有所需涂层性能的涂层。熟练技术人员知晓实际固化时间取决于几个参数,包括厚度、潜在催化剂浓度、配制剂中的成分;并且还取决于任何额外的机械辅助器,如有助于使空气在涂敷的基材上连续流动以促进固化速率的风扇。需要的话,固化速率可以通过在通常为约 $60\text{--}150^\circ\text{C}$ 的温度下加热涂敷的基材例如约 15–90 分钟而进一步加速。加热例如通过在烘箱中加热、通过使样品经受热空气处理、通过 IR 暴露、通过微波或本领域已知的任何其他合适装置而进行。上述加热步骤在 OEM(原始设备制造商)条件下特别有用。固化时间还可能取决于其他参数如大气湿度。

[0227] 本发明的潜在催化剂例如可以用于涂料应用并且通常用于其中要求聚氨酯的固化的领域。例如,该组合适合在工业和维修涂敷应用中作为透明或着色涂层。

[0228] 本发明组合还适合用于 UV 固化粘合剂,例如在压敏粘合剂、层压粘合剂、热熔粘合剂、水分固化粘合剂、硅烷反应性粘合剂或硅烷反应性密封剂等的制备中,以及相关应用中。

[0229] 所述粘合剂可以是热熔粘合剂以及水性或溶剂性粘合剂,液体无溶剂粘合剂或双组分反应性粘合剂。尤其合适的是压敏粘合剂 (PSA),例如可 UV 固化的热熔压敏粘合剂。所述粘合剂例如包含至少一种橡胶组分、至少一种作为增粘剂的树脂组分和至少一种油组分,例如重量比为 30 : 50 : 20。合适的增粘剂为天然或合成树脂。本领域熟练技术人员知晓合适的对应化合物以及合适的油组分或橡胶。

[0230] 含有异氰酸酯(例如呈封闭形式)的预聚粘合剂例如可以在高温下加工并在热熔工艺之后涂敷于基材上,随后通过涉及封闭的异氰酸酯的额外固化步骤实现完全固化,这通过光潜催化剂的光活化而实现。

[0231] 热熔粘合剂作为压敏粘合剂是令人感兴趣的且适合代替溶剂基组合物的使用,后者从环境角度看是不希望的。为了实现高流体粘度的热熔挤出工艺需要高施涂温度。包含异氰酸酯的本发明组合适合在热熔涂层的制备中作为交联剂,其中交联剂与(甲基)丙烯酸酯 PSA 的官能共聚单体发生化学反应。在涂敷操作之后,首先热交联 PSA 或实施双交

联机理,然后用 UV 光交联 PSA。UV 交联辐射借助波长范围为 200-400nm 的短波紫外辐射进行,甚至扩展到可见光范围,例如至多 650nm,这取决于 UV 辐照设备源以及光潜金属催化剂。该类体系和方法例如描述于 US 2006/0052472 中,其公开内容在此作为参考引入。

[0232] 本发明组合物适合施用于各种基材上,例如尤其适合在汽车 OEM(原始设备制造商)或常用于涂敷汽车车体的修复应用中提供透明涂层。本发明的涂料组合物例如可以以透明涂料组合物、着色组合物、金属化涂料组合物、底涂层组合物、单涂层组合物或底漆形式配制。基材例如在用本发明组合物涂敷之前用底漆或透明涂层或其他表面制剂涂敷。

[0233] 适合施用本发明涂料组合物的基材包括车体(或者通常为机动车体),任何和所有由汽车子供应商制造和上漆的零件,车架纵梁,商用卡车和卡车车体,包括但不限于例如饮料罐车车体(beverage body)、多用型车体、即混凝土输送车辆车体、废料运输车辆车体以及消防车和救护车车体,还有该类卡车车体、公共汽车、农用和建筑设备、卡车盖罩、商用拖车、用户拖车、娱乐车辆的任何潜在附件或组件,包括但不限于旅宿汽车、露营车、改装货车、货车、游览车辆、游览舰艇、雪地用车、全地形车辆、私人船只、摩托车、自行车、船舶和飞机。

[0234] 基材进一步包括工业和商业新建筑及其保养;水泥和木质地板;商业和居民结构体如办公建筑和房屋的壁;游乐园设备;混凝土表面,如停车场和行车道;沥青和混凝土路面,木质基材,船舶表面;户外结构体,如桥梁、塔;线圈涂料;有轨电车;印刷电路板;机械装置;OEM 工具;标牌;玻璃纤维结构体;运动物品;高尔夫球以及运动设备。

[0235] 然而,本发明组合物通常还可以施用于基材如塑料、金属、玻璃、陶瓷等上作为粘合剂(但不限于此)。

[0236] 作为待用本发明的潜在催化剂交联的异氰酸酯,还可以使用封闭的异氰酸酯。所述化合物例如在用于该组合物中之前“解封闭”,或者可以在反应过程中解封闭,或者可以以封闭形式参与反应,例如在通过热或辐射“活化”该潜在催化剂的过程中。

[0237] 封闭的异氰酸酯在本领域是已知的且例如描述于 D. A. Wicks, Z. W. Wicks 在 Progress in Organic Coatings, 41(2001), 1-83 中的综述文章中以及由 C. Gürtler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe+Lack 2004, 110(12), 34 描述;这两篇文献在此作为参考引入。

[0238] 合适的异氰酸酯组分例如如上所给。

[0239] 适合异氰酸酯的封闭剂为本领域已知的那些,例如醇类、酚类、胺类、酰亚胺类、酰胺类、胍类、脒类、三唑类、吡唑类、活性亚甲基化合物、酮肟类、肟类、丙二酸酯类、乙酰乙烷酯、甲酸酯类、内酰胺、咪唑类、三唑类、吡唑类、CH 酸性环状酮类和硫醇类。

[0240] 实例是脂族、脂环族、芳族或烷基一元醇或酚类化合物,例如低级脂族醇,包括甲醇、乙醇、氯乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇和月桂醇,3,3,5-三甲基己醇等。芳族烷基醇例如包括苯基甲醇和乙基苯基甲醇。可以使用的二醇醚如乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁醚及其等价物。可以使用的酚类化合物实例包括苯酚,取代的酚类如甲酚、二甲苯酚、硝基酚、氯代苯酚、乙基苯酚、叔丁基苯酚和 2,5-二叔丁基-4-羟基甲苯。

[0241] 可以使用的其他封闭剂实例包括羟基叔胺如二乙基乙醇胺,内酰胺如己内酰胺和肟类如甲基乙基酮肟、丙酮肟和环己酮肟。

[0242] 具体实例是丁酮肟,二异丙胺,1,2,4-三唑,二甲基-1,2,4-三唑,咪唑,丙二酸和

乙酸的乙基化物,丙酮肟,3,5-二甲基吡唑, ϵ -己内酰胺,N-甲基-,N-乙基-,N-(异)丙基-,N-正丁基-,N-异丁基-,N-叔丁基苄基胺或1,1-二甲基苄基胺,N-烷基-N-1,1-二甲基氨基苄基胺;苄基胺与具有活化双键的化合物如丙二酸酯的加合物,N,N-二甲基氨基苄基胺和包含叔胺基团的其他化合物,合适的话取代的苄基胺和/或二苄基胺。

[0243] 在某些情况下使用肟和酚类是理想的,因为一些被这些肟或酚类封闭的特定多异氰酸酯在较低温度下解封闭。

[0244] 合适 CH 酸性酮的实例给予 WO 04/058849 中并在此作为参考引入。优选环戊酮-2-甲酸甲酯,环戊酮-2-甲酸乙酯,环戊酮-2-甲腈,环己酮-2-甲酸甲酯,环己酮-2-甲酸乙酯,环戊酮-2-羰基甲烷,尤其是环戊酮-2-甲酸甲酯,环戊酮-2-甲酸乙酯,环己酮-2-甲酸甲酯和环己酮-2-甲酸乙酯,特别是环戊酮-2-甲酸乙酯和环己酮-2-甲酸乙酯。

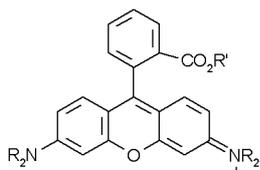
[0245] 显而易见的是也可以使用不同封闭剂的混合物并且可以用于本发明所要求保护的组合物中的封闭异氰酸酯可以具有不同的封闭基团。

[0246] 该组合物基于整个组合物以例如 5-95 重量%,优选 20-80 重量%的量含有封闭异氰酸酯。异氰酸酯与多元醇的比例例如为约 2 : 1-1 : 2,优选 1.2 : 1-1 : 1.2。封闭异氰酸酯的分子量 MW 例如为约 100-50000,尤其是 200-20000。

[0247] 除了光潜催化剂 (c) 外,可光聚合组合物可以包括各种添加剂 (d)。

[0248] 本发明主题还在于如上所述的可聚合组合物,其除了组分 (a)、(b) 和 (c1) 或 (c2) 外还包含添加剂 (d),尤其是感光剂化合物。

[0249] 添加剂 (d) 例如为额外的辅助引发剂或敏化剂,其使光谱敏感性偏移或变宽。这些通常为芳族羰基化合物,例如二苯甲酮,噻吨酮,葱醌和 3-酰基香豆素衍生物或例如借助能量转移或电子转移而改善总量子产率的染料如曙红、若丹明和赤藓红染料。可以作为辅助引发剂加入的合适染料实例是三芳基甲烷,例如孔雀绿,二氢吲哚类,噻嗪类,例如亚甲基蓝,咕吨酮类,噻吨酮类,噁嗪类,吡啶类或吩嗪类,例如番红精,以及式



的若丹明类,其中 R 为烷基或芳基且 R' 为氢或烷基或芳基,例如若丹明

B、若丹明 6G 或紫胺 R,还有磺基若丹明 B 或磺基若丹明 G。同样合适的是荧光酮类,如 5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0250] 作为感光剂尤其令人感兴趣的是噻吨酮和噻吨酮衍生物,二苯甲酮和二苯甲酮衍生物,香豆素和香豆素衍生物。

[0251] 适合作为组分 (d) 的感光剂的其他具体实例是 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉和 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉衍生物以及罗丹宁衍生物。

[0252] 合适敏化剂的具体实例对本领域熟练技术人员是已知的且例如公开于 WO 06/008251 第 36 页第 30 行至第 38 页第 8 行,该文献的公开内容在此作为参考引入。

[0253] 特别优选未被取代或被取代的二苯甲酮类或噻吨酮类。合适的二苯甲酮类实例是二苯甲酮,4,4'-二(二甲氨基)二苯甲酮,4,4'-二(二乙氨基)二苯甲酮,4,4'-二(乙基甲基氨基)二苯甲酮,4,4'-二苯基二苯甲酮,4,4'-二苯氧基二苯甲酮,4,4'-二(对异

丙基苯氧基)二苯甲酮,4-甲基二苯甲酮,2,4,6-三甲基二苯甲酮,4-苯基二苯甲酮,2-甲氧羰基二苯甲酮,4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚,4-甲氧基-3,3'-甲基二苯甲酮,异丙基噻吨酮,氯噻吨酮,1-氯-4-丙氧基噻吨酮,2,4-二甲基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,1,3-二甲基-2-(2-乙基己氧基)噻吨酮。

[0254] 同样优选的是二苯甲酮类和/或噻吨酮的混合物,如二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的混合物或4-甲基二苯甲酮和2,4,6-三甲基二苯甲酮的混合物。

[0255] 在本发明范围内还可以将产生自由基的光引发剂如羟基酮类、氨基酮类、单酰基氧化膦、双酰基氧化膦和脲酯用作敏化剂。

[0256] 取决于意欲的用途,其他常规添加剂(d)为荧光增白剂、填料、颜料、染料、润湿剂、流平助剂、抗静电剂、流动改进剂和增粘剂,抗氧化剂,光稳定剂如UV吸收剂,例如羟基苯并三唑、羟基苯基二苯甲酮、草酰胺或羟基苯基-s-三嗪类型的那些。这些化合物可以单独使用或者混合使用,含或不含位阻胺(HALS)。

[0257] 组合物还可以包含染料和/或白色或彩色颜料。取决于应用类型,使用有机和无机颜料。该类添加剂对本领域熟练技术人员是已知的,一些实例是二氧化钛颜料,例如金红石型或锐钛矿型二氧化钛颜料,碳黑,氧化锌,如锌白,氧化铁,如氧化铁黄、氧化铁红,铬黄,铬绿,镍钛黄,群青蓝,钴蓝,钒酸铋,镉黄或镉红。有机颜料的实例是单-或二偶氮颜料,以及它们的金属配合物,酞菁颜料,多环颜料,如花、葱醌、硫靛、喹吖啶酮或三苯基甲烷染料,以及二酮基吡咯并吡咯、异吲哚啉酮如四氯异吲哚啉酮、异吲哚啉、二噁嗪、苯并咪唑啉酮和喹啉酮颜料。

[0258] 颜料单独或组合用于本发明组合物中。

[0259] 取决于意欲的用途,颜料以本领域常用量使用,例如基于整个配制剂以1-60重量%或10-30重量%的量使用。

[0260] 该组合物还可以包含不同种类的有机染料。实例是偶氮染料、次甲基染料、葱醌染料或金属配合物染料。常规浓度例如基于整个配制剂为0.1-20%,尤其是1-5%。

[0261] 添加剂根据应用领域和该领域所需性能选择。上述添加剂在本领域是常见的且因此以在相应应用中常规的量加入。

[0262] 在某些情况下,可能有利的是在曝光过程中或曝光之后进行加热。以此方式在许多情况下可以加速交联反应。

[0263] 在本发明的上述方法中,代替用电磁辐射辐照,可以使包含本发明的潜在催化剂的混合物进行热处理。如上所述,另一可能性是用电磁辐射辐照反应混合物并在辐照的同时或在辐照之后进行热处理。

[0264] 因此,本发明的主题还在于一种如上所述的方法,其特征在于代替用电磁辐射辐照,使该混合物进行热处理或用电磁辐射辐照该混合物并在辐照的同时或在辐照之后进行热处理。

[0265] 本发明组合物可以用于各种目的,例如用作印刷油墨,用作透明涂层用作白色油漆,例如用于木材、塑料或金属的白色油漆,用作涂料,尤其用于纸张、木材、金属或塑料的涂料,用作粉末涂料,用作可日光固化的室外涂料以标记建筑物和道路,用于照相复制方法,用于全息记录材料,用于图像记录方法或用于生产可以使用有机溶剂或含水碱性介质显影的印刷版,用于生产丝网印刷用掩模,用作牙科填充材料,用作粘合剂,包括压敏粘合

剂和水分固化硅烷改性粘合剂,用于密封,用作层压树脂,用作抗蚀刻剂或永久抗蚀剂以及用作电子电路的焊料掩模,用于封装组分,用于模制品,用于通过成批固化(在透明模具中的UV固化)或通过例如如US 4575330所述的立体平版印刷法生产三维制品,用于制备复合材料(例如苯乙烯系聚酯,其可以含有玻璃纤维和/或其他纤维和其他助剂)以及其他厚层组合物,用于涂敷或包封电子组件或用作光学纤维的涂料。

[0266] 在表面涂料中,通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物,其也含有单不饱和单体。预聚物在这里主要负责涂膜的性能,并且其改变允许熟练技术人员影响固化膜的性能。多不饱和单体用作交联剂,其赋予涂膜不溶性。单不饱和单体用作反应性稀释剂,借此降低粘度而无需使用溶剂。

[0267] 本发明组合物还适合“双固化”应用。双固化是指包含热交联组分和UV交联组分的体系,如包含2K聚氨酯(作为可热固化组分)和丙烯酸酯组分(作为可UV固化组分)的体系。

[0268] 所述“双固化”组合物通过暴露于辐射和加热的组合固化,其中辐射和加热或者同时进行或者首先进行辐射步骤,然后加热,或者首先加热该组合物,然后暴露于辐射。

[0269] “双固化”组合物通常包含用于热固化组分的引发剂化合物和用于光固化步骤的本发明光活性化合物。

[0270] 本发明组合物例如适合作为所有种类基材的涂料,实例是木材、纺织品、纸张、陶瓷、玻璃、塑料如聚酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚烯烃或乙酸纤维素,尤其成薄膜形式,还有金属如Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg或Co和GaAs、Si或SiO₂,其上希望施加保护层或者通过成影像曝光而施加图像。

[0271] 基材可以通过向基材施加液体组合物、溶液、分散体、乳液或悬浮液而涂敷。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物类型和涂敷方法。溶剂应呈惰性:换言之,溶剂不应与各组分发生任何化学反应且应能够在涂敷操作之后在干燥过程中再次除去。合适溶剂的实例是酮类、醚类和酯类,如甲基乙基酮,异丁基甲基酮,环戊酮,环己酮,N-甲基吡咯烷酮,二噁烷,四氢呋喃,2-甲氧基乙醇,2-乙氧基乙醇,1-甲氧基-2-丙醇,1,2-二甲氧基乙烷,乙酸乙酯,乙酸正丁酯和3-乙氧基丙酸乙酯。

[0272] 使用已知的涂敷方法,将该溶液均匀施加于基材上,例如通过旋涂、浸涂、刮涂、幕涂、刷涂、喷涂-尤其是静电喷涂和反转辊涂以及通过电泳沉积。还可将该层施加于暂时的柔性载体上,然后借助经由层压的层转移涂敷最终基材,例如镀铜电路板。

[0273] 施用量(层厚)和基材(层状载体)的性质随所需应用领域而变化。层厚通常为约0.1 μm至几mm,例如1-2000 μm,优选5-200 μm,尤其是5-60 μm(在蒸发溶剂之后)。

[0274] 本发明组合物还适合用于电沉积漆或底漆中:电沉积漆通常由含有羟基的树脂作为基础树脂以及任选用封闭剂封闭的多异氰酸酯化合物作为固化剂构成。电沉积步骤例如可以在50-400kV的负荷电压条件下通过将电沉积浴的温度通常调节为15-35℃而进行,该电沉积浴包含用于电沉积漆的树脂组合物,其被去离子水等稀释至固体含量为约5-40重量%且该体系的pH调节为4-9。

[0275] 可以通过使用电沉积漆所用树脂组合物形成的电沉积涂层的膜厚并不特别受限。优选该膜厚基于固化的膜厚通常为10-40 μm。UV交联辐射借助波长范围为200-650nm的短波紫外辐射进行,这取决于本发明催化剂中的UV光活性结构部分和所用感光剂。还可

以同时或随后使电沉积漆进行热固化步骤。该类漆的实例描述于 US 2005/0131193 和 US 2001/0053828 中,这两篇文献均引入本文供参考。

[0276] 本发明组合物还用于制备“粉末涂料组合物”或“粉末涂料”,其或者为热固化的或者为可辐射固化的。“粉末涂料组合物”或“粉末涂料”是指在“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5次完全修订版,第A 18卷”,第438-444页(1991)第3.4节中所述定义。也就是说,粉末涂料通过以粉末形式施用于主要为金属的基材上的热塑性或可烘烤可交联聚合物形成。其中使粉末与待涂敷的工件接触的方式以各种应用技术为特征,如静电粉末喷涂、静电流化床烧结、固定床烧结、流化床烧结、旋转烧结或离心烧结。

[0277] 优选用于粉末涂料组合物的有机成膜基料是例如基于环氧树脂、聚酯-羟烷基酰胺、聚酯-甘脲、环氧-聚酯树脂、聚酯-异氰脲酸三缩水甘油酯、羟基官能聚酯-封闭多异氰酸酯、羟基官能聚酯-二氮杂环丁二酮、含硬化剂的丙烯酸酯树脂或该类树脂的混合物的烘烤体系。

[0278] 可辐射固化的粉末涂料例如基于固体树脂和含反应性双键的单体,如马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺及其混合物。可UV固化的粉末涂料-以与本发明组合物的混合物-例如可以通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺(例如甲基丙烯酰胺基乙醇酸甲酯)、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚和自由基光引发剂混合而配制,该类配制剂例如由M. Wittig和Th. Gohmann描述于论文“粉末涂料的辐射固化”,Conference Proceedings, Radtech Europe 1993中。粉末涂料还可以包含例如如DE 4228514和EP 636669中所述的基料。

[0279] 粉末涂料可以额外包含白色或彩色颜料。例如,优选可以以至多50重量%的浓度使用金红石型二氧化钛,以得到具有良好遮盖力的固化粉末涂层。该程序通常包括将该粉末静电或摩擦静电喷涂于基材如金属或木材上,通过加热熔融该粉末并在形成光滑薄膜之后用紫外和/或可见光辐射固化涂层。

[0280] 本发明组合物例如可以进一步用于制备印刷油墨。印刷油墨通常对本领域熟练技术人员是已知的,广泛用于本领域且描述于文献中。它们例如为着色印刷油墨和用染料着色的印刷油墨。

[0281] 本发明的辐射敏感组合物还可以进行成影像曝光。此时它们用作负型抗蚀剂。它们适合电子产品(抗电铸、抗蚀刻和阻焊),用于生产印刷版,如平版印刷版、柔性印刷版和凸版印刷版或丝网印刷版,用于生产标记戳,并且可以用于化学研磨或在集成电路的生产中作为微抗蚀剂。相应地在可能的层支撑体和涂敷基材的加工条件上存在宽范围的变化。

[0282] 术语“成影像”曝光既涉及通过含有预定图案的光掩模如滑动片(slide)曝光,又涉及通过在计算机控制下例如在涂敷基材表面上移动且因此产生图像的激光束曝光,还涉及用计算机控制的电子束辐射。

[0283] 在该材料的成影像曝光之后以及在显影之前,可能有利的是进行简短热处理,其中仅热固化曝光部分。所用温度通常为50-150°C,优选80-130°C;热处理持续时间通常为0.25-10分钟。

[0284] 光固化的另一应用领域是金属涂敷领域,例如金属板和管、罐或瓶顶部的表面涂敷,以及在例如基于PVC的地板或墙壁覆盖层的聚合物涂层上的光固化。

[0285] 纸张涂层的光固化实例是对标签、唱片封套或图书封面上无色清漆。

[0286] 本发明组合物在制备由复合组合物制成的成型制品中的用途同样令人感兴趣。该复合组合物由浸渍有光固化配制剂的自支撑基体材料如玻璃纤维织物或植物纤维构成 [参见 K. -P. Mieck, T. Reussmann, Kunststoffe 85(1995), 366-370]。由本发明组合物生产的成型制品具有高机械稳定性和耐受性。本发明组合物还可以用于模塑、浸渍和涂料组合物中,例如如 EP 007086 所述。该类组合物的实例是在其固化活性和耐泛黄性方面设置了严格要求的精细涂料树脂,或纤维增强模制品如平面型或纵向或横向褶皱光扩散板。

[0287] 本发明组合物对辐射的敏感性通常由约 190nm 延伸通过 UV 区并进入红外区(约 20,000nm,特别是 1200nm),尤其是 190-650nm(取决于光引发剂结构部分,任选与如前文所述的敏化剂组合)并因此横跨非常宽的范围。合适的辐射例如以阳光或人工光源的光存在。因此,使用大量类型差别很大的光源。点光源和阵列(“灯毯”)均合适。实例是碳弧灯,氙弧灯,中压、超高压、高压和低压汞灯,可能的话具有金属卤化物掺杂(金属卤灯),微波激发的金属蒸气灯,准分子灯,超光化(superactinic)荧光灯管,荧光灯,氙气白炽灯,电子闪光灯,摄影用泛光灯,电子束和 X 射线。灯和待按照本发明暴露的基材之间的距离可以取决于意欲的应用以及灯的类型和输出而变化且例如可以为 2-150cm。激光光源,例如准分子激光,如用于在 248nm 下曝光的氟 F 激光也是合适的。还可以使用在可见光区的激光。

[0288] 或者,光化辐射由发光二极管(LED)或有机发光二极管(OLED),例如发 UV 光二极管(UV-LED)提供。所述 LED 允许辐射源的瞬时开关。此外,UV-LED 通常具有窄波长分布且提供定制峰值波长的可能性,还提供电能到 UV 辐射的有效转化。

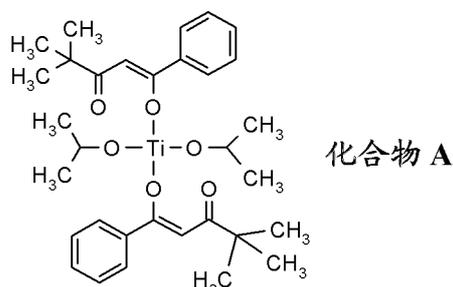
[0289] 如上所述,取决于所用光源,在许多情况下有利的是使用如上所述的敏化剂,其吸收光谱尽可能紧密与辐射源的发射光谱一致。

[0290] 下列实施例更详细说明本发明,而不将本发明范围限制到仅为所述实施例。份数和百分数如在说明书其余部分和权利要求书中一样按重量计,除非另有说明。当在实施例中提到具有三个以上碳原子的烷基而没有提及特定异构体时,在每种情况下是指正构异构体。

[0291] 制备实施例:

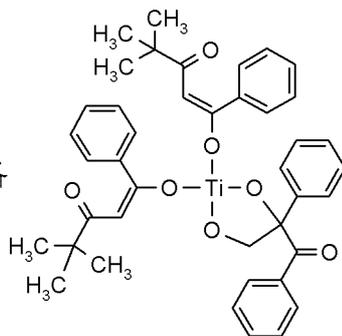
[0292] 制备催化剂前体化合物 A

[0293]



[0294] 在氙气下在 100ml 干燥三颈烧瓶中将 17.3g(61mmol) 异丙醇 Ti(VI) 溶于 45ml 无水 2-丙醇中。在室温下在 30 分钟内缓慢加入 25.0g(122mmol) 4,4-二甲基-1-苯基-1,3-戊二酮。在 2 小时后将反应烧瓶在冰浴中冷却并将所得白色沉淀滤出。滤饼用 2-丙醇洗涤,然后在减压下干燥,以白色固体得到 26.9g(77%) 标题产物。结构由 ¹H-NMR 光谱证实。熔点 107-109°C。

[0295] 实施例 1:制备



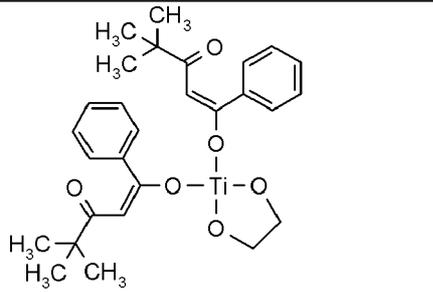
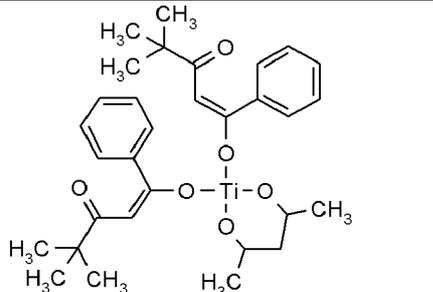
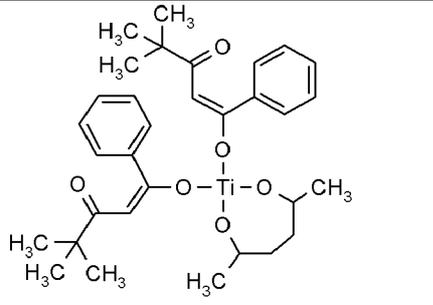
[0296] 在氩气下在 50ml 干燥三颈烧瓶中将 1.0g (1.75mmol) 化合物 A 溶于 20ml 无水甲苯中。在室温下在 15 分钟内缓慢加入 0.42g (1.75mmol) 2,3-二羟基-1,2-二苯基丙-1-酮 [根据 H. J. Hageman, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications(1981), 2(8), 517-521 制备]。在减压 (80 毫巴) 下在 2 小时内将反应混合物加热至 60℃ 以共沸除去 2-丙醇。然后在减压下完全除去溶剂, 以褐色固体得到标题化合物。结构由 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 证实。 δ [ppm] : 1.05-1.26 (br, 18H), 5.31 (d, 1H), 5.94 (d, 1H), 6.54 (br, 2H), 7.37-8.13 (m, 20H)。

[0297] 实施例 2-7:

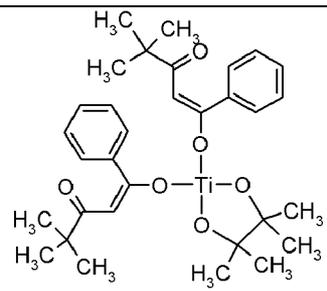
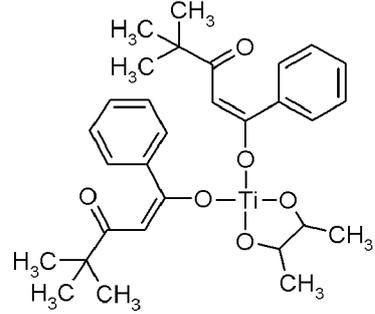
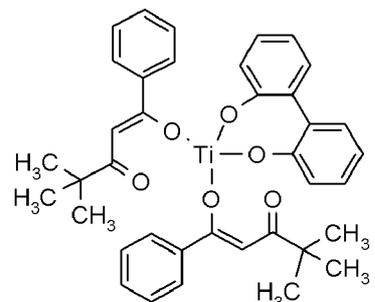
[0298] 根据实施例 1 中所给方法使用合适二醇制备实施例 2-7 的化合物。化合物和物理数据列于下表 1 中。

[0299] 表 1

[0300]

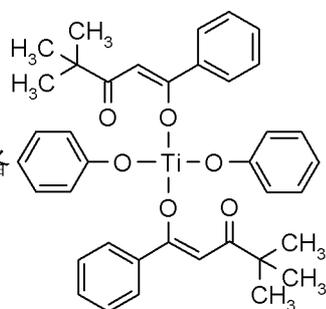
实施例	化合物	物理数据
2		黄色固体; 熔点: 77-80°C。
3		黄色固体; 熔点: 62-65°C。
4		白色固体; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta[\text{ppm}]$: 0.87-1.30(br, 24H), 1.58-1.64(m, 4H), 4.20-4.90(br, 2H), 6.20-6.42(br, 2H), 7.30-7.99(br, 10H)。

[0301]

实施例	化合物	物理数据
5		黄色固体; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta[\text{ppm}]$: 1.10-1.52(br, 30H); 6.25-6.42(br, 2H); 7.29-8.03(br, 10H)。
6		黄色固体; 熔点: 73-77°C。
7		橙色固体; 熔点: 277-281°C。

[0302]

实施例 8: 制备



[0303] 在氩气下在 50ml 干燥三颈烧瓶中将 1.0g (1.75mmol) 化合物 A 溶于 20ml 无水甲苯中。在室温下在 15 分钟内缓慢加入 0.33g (3.50mmol) 苯酚。在减压 (80 毫巴) 下在 2 小时内将反应混合物加热至 60°C 以共沸除去 2-丙醇。然后在减压下完全除去溶剂, 以橙色固体得到标题化合物。结构由 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 证实。熔点: 129-131°C。

[0304] 实施例 9-11:

[0305] 根据实施例 8 中所给方法使用合适的醇和异丙醇 Ti (IV) 配合物制备实施例 9-11 的化合物。化合物和物理数据列于下表 2 中。

[0306] 表 2

[0307]

实施例	化合物	物理数据
9		红色树脂; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ [ppm]: 0.90-1.35(br, 18H), 2.25(s, 6H), 6.45(s, 2H), 6.80-6.98(br, 8H), 7.23-7.98(br, 10H)。
10		橙红色树脂; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ [ppm]: 0.90-1.35(br, 18H), 2.26(s, 6H), 3.43-3.86(br, 12H), 6.34-6.64(br, 4H), 6.78-7.15(12H)。
11		红色固体; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ [ppm]: 1.00-1.42(br, 54H), 6.43-6.50(br, 2H), 7.00-8.12(br, 16H)。

[0308] 应用实施例:

[0309] 基于聚丙烯酸多元醇和脂族多异氰酸酯的双组分聚氨酯体系的储存期:

[0310] 聚氨酯为两种基本组分的反应产物:多元醇(组分A)和多异氰酸酯(组分B)。将有机金属光潜催化剂加入A和B的整个组合物中以加速A与B的反应。

[0311] 在下列实施例中,组分A包括多异氰酸酯以外的所有成分。在加入组分B之前将光潜催化剂小心溶于组分A中。

[0312] 组分A

[0313]

73.1 份 多元醇(Desmophen® A VP LS 2350; Bayer AG)

0.9 份 流动改进剂(Byk 355; Byk-Chemie)

0.7 份 消泡剂(Byk 141; Byk-Chemie)

0.7 份 流动改进剂(Byk 333; Byk-Chemie)

[0314]

24.6 份 二甲苯/乙酸甲氧基丙酯/乙酸丁酯(1/1/1)

[0315] 组分B

[0316] 脂族多异氰酸酯 [(HDI-Trimer) **Desmodur®** N3390BA ;Bayer AG]

[0317] 基础测试配制剂由如下组分构成:

[0318] 7.52 份 组分A

[0319] 2.00 份 组分 B

[0320] 实施例 A1

[0321] 测试样品通过将 0.1 重量% Ti 催化剂的金属加入基础测试配制剂中而制备。在将组分 A 和 B 混合在一起之后,观察该配制剂的目测储存期(觉察不到粘度变化的时间),出现明显粘度的时间和出现高粘度的时间。

[0322] 用于该测试中的催化剂以及测试结果汇集在下表 1 中。

[0323] 表 1:

[0324]

催化剂	目测储存期(分钟)	明显粘稠(分钟)	高度粘稠(分钟)
无催化剂	> 600		
实施例 1 的化合物	60	75	120
实施例 2 的化合物	90	120	150
实施例 8 的化合物	60	90	120
实施例 9 的化合物	50	60	90
实施例 3 的化合物	50	60	75
实施例 6 的化合物	60	80	90

[0325] 实施例 A2

[0326] 测试样品通过将 0.025 重量% Ti 催化剂的金属(按固体计)和 0.125 重量%敏化剂(二苯甲酮,**DAROCUR®**)(按固体计)加入基础测试配制剂中而制备。

[0327] 用 76 μ m 分离涂布器(split coater)将混合物施用于两块长 30cm 的玻璃板上。一块板使用来自 IST Metz 的 UV 处理器(汞灯,2 * 100W/cm)在 5m/min 的带速下辐照,而第二个样品不辐照。

[0328] 混合物的反应性通过测量“不粘时间”而确定。因此,将样品放置在来自 ByK Gardner 的干燥记录仪上,其中针以恒定速度在涂敷基材上移动 24 小时。在室温下于黑暗中进行记录。“不粘时间”为样品以使得与记录仪中的针接触时不在表面上留下粘着性的方式固化所需时间。

[0329] “不粘时间”的值越低,多元醇与异氰酸酯的反应越快。

[0330] 辐照样品的与未辐照样品的“不粘时间”值之间的差越大(辐照样品的不粘值小于未辐照样品的不粘值),该催化剂越具有“光潜性”。

[0331] 用于该测试中的催化剂以及结果汇总于下表 2 中。

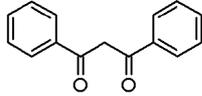
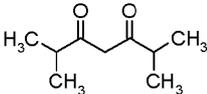
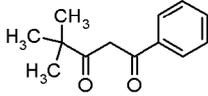
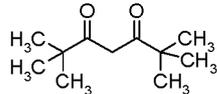
[0332] 表 2:

[0333] 催化剂	不粘时间阶段3/4(h)	
	无辐照	2*100W 5m/min
实施例1的化合物	9.5	2.5
实施例2的化合物	10.5	3
实施例3的化合物	5.5	2
实施例4的化合物	5.5	2.5
实施例8的化合物	7.5	3.5
实施例9的化合物	11	2.5

[0334] 实施例 A3

[0335] 使用下列市售 1,3- 二酮：

[0336]

			
CAS 120-46-7	CAS 18362-64-6	CAS 13988-67-5	CAS 1118-71-4

[0337] 测试样品通过将 Ti 催化剂和 1,3- 二酮添加剂加入 7.52g 实施例 A1 的基础测试配制剂的组分 A 中而制备。在将组分 A 与 2.0g 组分 B 混合之后,观察该配制剂的目测储存期(觉察不到粘度变化的时间),出现明显粘度的时间和出现高粘度的时间。

[0338] 该测试中所用催化剂和添加剂以及测试结果汇集在下表 3 中。

[0339] 表 3:

[0340]

催化剂/(g)	添加剂/(g)	目测储存期 (分钟)	明显粘 稠(分钟)	高度粘稠 (分钟)
—	—	> 600		> 3000
实施例 1 的化合物/0.087	—	90	140	160
实施例 1 的化合物/0.087	CAS 118-71-4/0.022	240	480	540
实施例 9 的化合物/0.084	—	50	90	120
实施例 9 的化合物/0.084	CAS 120-46-7/0.021	240	420	480
实施例 3 的化合物/0.070	—	50	90	110
实施例 3 的化合物/0.070	CAS 18362-64-6/0.017	120	480	540

[0341]

催化剂/(g)	添加剂/(g)	目测储存期 (分钟)	明显粘 稠(分钟)	高度粘稠 (分钟)
实施例 4 的化合物/0.071	—	50	110	120
实施例 4 的化合物/0.071	CAS 13988-67-5/0.018	240	420	480
实施例 8 的化合物/0.080	—	60	120	180
实施例 8 的化合物/0.080	CAS 1118-71-4/0.020	360	600	720
实施例 10 的化合物/0.099	—	60	150	170
实施例 10 的化合物/0.099	CAS 120-46-7/0.025	360	540	660
实施例 11 的化合物/0.108	—	60	180	240
实施例 11 的化合物/0.108	CAS 18362-64-6/0.027	600	1440	1800
实施例 7 的化合物/0.080	—	60	180	230
实施例 7 的化合物/0.080	CAS 13988-67-5/0.020	600	1020	1200