



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103596684 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201280027332. 8

C · 罗德洛特 D · 鲍尔

(22) 申请日 2012. 04. 02

R · 科里 斯戴克 M · 法勒

(30) 优先权数据

11161087. 9 2011. 04. 05 EP

61/471, 704 2011. 04. 05 US

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 03

(51) Int. Cl.

B01J 31/02(2006. 01)

B01J 31/22(2006. 01)

C08G 18/22(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/055920 2012. 04. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/136606 EN 2012. 10. 11

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(56) 对比文件

CN 101263202 A, 2008. 09. 10,

WO 2011032837 A1, 2011. 03. 24,

US 2002032300 A1, 2002. 03. 14,

审查员 朱婧

(72) 发明人 T · 欣特曼 A · 凯洛伊

权利要求书3页 说明书33页

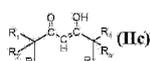
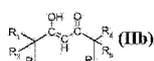
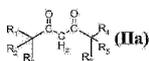
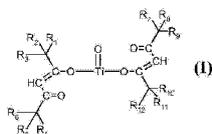
(54) 发明名称

光潜钛-氧-螯合物催化剂

(57) 摘要

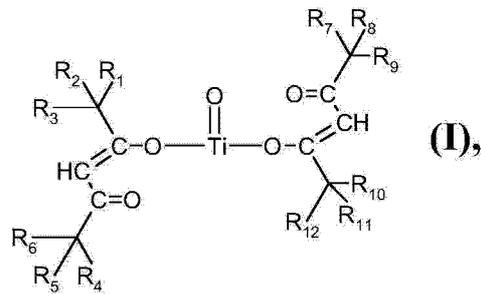
本发明提供了一种 Ti-氧-螯合物催化剂配制剂,其含有:(i)至少一种式(I)的化合物,其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁和 R₁₂各自独立地是氢,卤素, C₁-C₂₀烷基,未取代的或被取代的 C₆-C₁₄芳基;或者 R₁、R₂和 R₃、和/或 R₄、R₅和 R₆、和/或 R₇、R₈和 R₉、和/或 R₁₀、R₁₁和 R₁₂各自与和它们连接的碳原子一起形成未取代的或被取代的 C₆-C₁₄芳基;或者 R₁和 R₂、和/或 R₄和 R₅、和/或 R₇和 R₈、和/或 R₁₀和 R₁₁与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环;至少一种式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 的螯合物配体化合物,其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和 R₆如上述式 (I) 中所定义,所述配制剂适合用作光潜催化剂配制剂,其用于使能在路易斯酸存在下交联的化合物聚合。

CN 103596684 B



1. 一种 Ti-氧-螯合物催化剂配制剂,其含有:

(i) 至少一种式 I 的化合物:



其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 和 R_{12} 各自独立地是氢, 卤素, C_1-C_{20} 烷基, 未取代的或被一个或多个 C_1-C_8 烷基、卤素、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代的 C_6-C_{14} 芳基;

条件是在基团 R_2 中的 R_1, R_2 和 R_3 中的仅仅一个、和在基团 R_5 中的 R_4, R_5 和 R_6

中的仅仅一个、和在基团 R_8 中的 R_7, R_8 和 R_9 中的仅仅一个、和在基团 R_{11} 中的 R_{10}, R_{11}

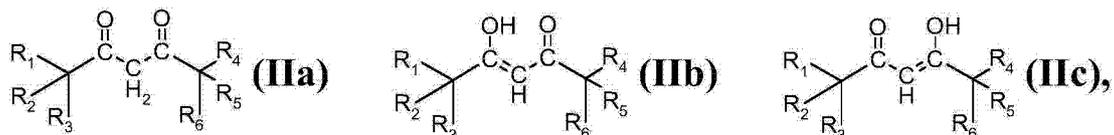
和 R_{12} 中的仅仅一个可以是氢;

或者 R_1, R_2 和 R_3 、和 / 或 R_4, R_5 和 R_6 、和 / 或 R_7, R_8 和 R_9 、和 / 或 R_{10}, R_{11} 和 R_{12} 各自与和它们连接的碳原子一起形成未取代的或被一个或多个 C_1-C_8 烷基、卤素、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代的 C_6-C_{14} 芳基;

或者 R_1 和 R_2 、和 / 或 R_4 和 R_5 、和 / 或 R_7 和 R_8 、和 / 或 R_{10} 和 R_{11} 与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环;

R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是 C_1-C_8 烷基; 和

(ii) 至少一种式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物:



其中 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 和 R_6 如上述式 I 中所定义。

2. 根据权利要求 1 的钛-氧-螯合物催化剂配制剂,其含有:

(i) 50-99 重量%的至少一种如权利要求 1 中定义的式 I 化合物,和

(ii) 1-50 重量%的至少一种如权利要求 1 中定义的式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物。

3. 根据权利要求 1 的钛-氧-螯合物催化剂配制剂,其含有:

(i) 至少一种式 I 化合物,其中在式 I 化合物中的各基团具有以下定义:

R_1 和 R_2 和 R_3 与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团,其是未取代或被 1、2 或 3 个 C_1-C_4 烷基、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代;

R_{10} 和 R_{11} 和 R_{12} 与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团,其是未取代或被 1、2 或 3 个 C_1-C_4 烷基、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代;

$R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 各自独立地是氢、卤素或 C_1-C_4 烷基;

条件是在基团 $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ R_5 - C - \\ | \\ R_6 \end{array}$ 中的 R_4 、 R_5 和 R_6 中的仅仅一个、和在基团 $\begin{array}{c} R_7 \\ | \\ R_8 - C - \\ | \\ R_9 \end{array}$ 中的 R_7 、 R_8 和 R_9 中

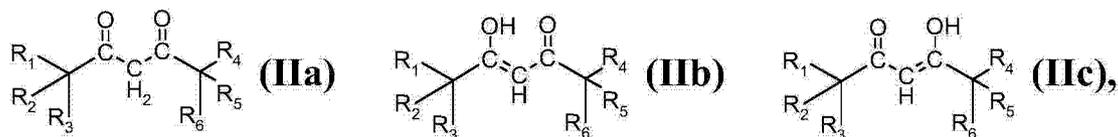
的仅仅一个可以是氢；

或者 R_4 、 R_5 和 R_6 、和 R_7 、 R_8 和 R_9 与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团；

或者 R_4 和 R_5 、和 R_7 和 R_8 与和它们连接的碳原子一起形成环己基环；

R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基；

(ii) 至少一种式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物：



其中在式 IIa、IIb 和 IIc 化合物中的各基团具有以下定义：

R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基；

或者 R_1 和 R_2 和 R_3 与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团；

R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地是氢、卤素、 C_1 - C_4 烷基；

或者 R_4 和 R_5 和 R_6 与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的 Ti-氧-螯合物催化剂配制剂作为催化剂用于由路易斯酸型反应物催化的加聚或缩聚反应的用途。

5. 一种可聚合组合物，其包含：

(a) 至少一种能在路易斯酸型反应物的存在下进行加聚或缩聚反应的组分；和

(b) 如权利要求 1-3 中任一项定义的 Ti-氧-螯合物催化剂配制剂。

6. 根据权利要求 5 的可聚合组合物，其包含作为组分 (a) 的如下组分：

(a1) 至少一种封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分，和

(a2) 至少一种多元醇。

7. 根据权利要求 5 的可聚合组合物，其中除了组分 (a) 和 (b) 外还包含其它添加剂 (d)。

8. 根据权利要求 5 的可聚合组合物，其中包含基于整个组合物计的 0.001-15 重量% 的如权利要求 1 所定义的式 I 化合物。

9. 如权利要求 5-8 中任一项所定义的可聚合组合物用于制备粘合剂、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的用途。

10. 一种在至少一个表面上涂有根据权利要求 5-8 中任一项的组合物的涂敷基材。

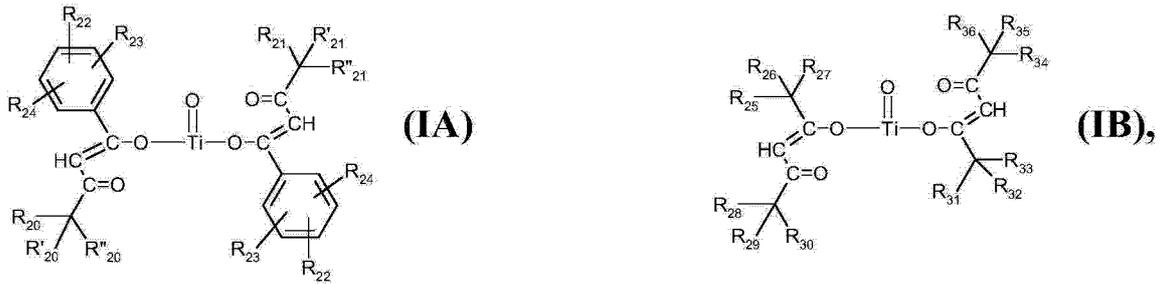
11. 一种根据权利要求 5-8 中任一项的聚合或交联的组合物。

12. 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 所定义的 Ti-氧-螯合物催化剂化合物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。

13. 根据权利要求 12 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、并在辐照的同时或在辐照之后进行热处理。

14. 根据权利要求 13 的方法，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。

15. 式 (IA) 或 (IB) 的钛 - 氧 - 螯合物催化剂化合物 :



其中

R_{20} 、 R'_{20} 、 R''_{20} 、 R_{21} 、 R'_{21} 和 R''_{21} 各自独立地是氢, 卤素, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{13}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 或是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_8 烷基、卤素、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代的 C_6 - C_{14} 芳基 ;

条件是在基团 R_{20} 中的 R_{20} 、 R'_{20} 和 R''_{20} 中的仅仅一个、和在基团 R_{21} 中的 R_{21} 、 R'_{21} 和 R''_{21} 中的仅仅一个可以是氢 ;

或者 R_{20} 和 R'_{20} 、和 / 或 R_{21} 和 R'_{21} 与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环,

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 各自独立地是氢, 卤素, C_1 - C_8 烷基, C_1 - C_8 烷氧基, C_6 - C_{14} 芳基, C_1 - C_8 链烷酰基, C_1 - C_8 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_8 烷硫基, C_6 - C_{14} 芳硫基或 $NR_{37}R_{38}$;

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 和 R_{36} 各自独立地是氢, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1 - C_8 烷基, 或是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_8 烷基、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代的 C_6 - C_{14} 芳基 ;

或者, 两个基团 R_{25} 和 R_{26} 、和 / 或两个基团 R_{28} 和 R_{29} 、和 / 或两个基团 R_{31} 和 R_{32} 、和 / 或两个基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环 ;

条件是在基团 R_{26} 中的 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 中的仅仅一个、和在基团 R_{29} 中的 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30}

中的仅仅一个、和在 R_{32} 基团中的 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 中的仅仅一个、和在基团 R_{35} 中的 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 中的仅仅一个可以是氢 ; 和

条件是 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 和 R_{36} 不同时是甲基 ;

R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是 C_1 - C_8 烷基 ;

R_{37} 和 R_{38} 各自独立地是氢、 C_1 - C_8 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基, 或

R_{37} 和 R_{38} 与和它们连接的氮原子一起形成 5 或 6 元的饱和或不饱和的环, 所述环任选地除了氮原子之外还含有另外的 N 原子或氧原子。

光潜钛 - 氧 - 螯合物催化剂

[0001] 本发明涉及含有光潜钛 - 氧 - 螯合物(titanium-oxo-chelate) 催化剂化合物的组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, 以及涉及新型的光潜钛 - 氧 - 螯合物催化剂化合物。

[0002] 本领域已知例如通过用包括任何羟基官能化合物以及多硫醇在内的多元醇在有机金属催化剂、尤其锡催化剂的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出版物已知, 例如 US5545600。也可以使用相同类型的有机金属催化剂, 以催化经由其它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 W02006/136211 所报道的那样。

[0003] 当前所用的标准催化剂是基于 Sn 化合物。这些催化剂并非是潜在的, 因此一加入该催化剂就会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。因此, 十分希望能够仅在需要时通过外部活化、例如热或光触发该反应。这将允许理想地将树脂混合物的最佳加工时间延长直到外部触发生源开启。

[0004] 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。

[0005] 用于 PU 交联的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。

[0006] 现有技术大多数描述了光潜锡催化剂, 但还有 Bi、Zr、Al 和 Ti 催化剂。对于光潜 Ti 催化剂是十分有兴趣的, 这是因为它们的性能与光潜 Sn 催化剂同样好, 但是不存在与 Sn 相关的环境问题。这些 Ti 催化剂确实显示良好的光潜性能, 但是含有它们的 PU 配制剂具有对于实际工业应用而言不足的储存期。

[0007] W02011/032875 描述了使用 Ti-螯合物配合物 $Ti(\text{螯合物})_2(OR)_2$ 与过量的特定螯合物配体的特定组合, 改进了配制剂的储存期且同时保持催化剂的良好光潜性。向光潜 Ti 配合物加入仅仅少量的特定 1,3-二酮, 获得了较长的储存期, 但是光潜性与现有技术相比是相同的。但是, 这些催化剂对于水解是极为敏感的, 所以必须特别小心地且在严格排除湿分的情况下处理。催化剂的储存因此通常伴随着活性的损失。

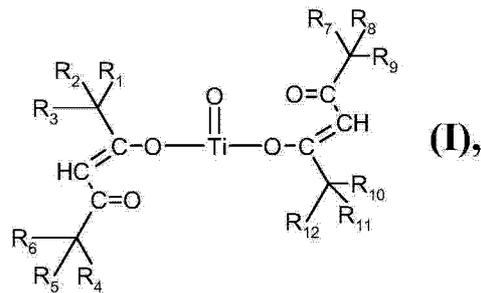
[0008] 关于金属 - 氧螯合物催化剂及其与 1,3-二酮的组合, 在 JP2006/206781 中提到作为交联催化剂用于聚氨酯树脂, 以及在 JP2008/280434 中提到用于硅组合物的硬化。但是, 这些文献没有公开光潜催化剂或光潜催化剂的概念。

[0009] 本发明涉及 Ti-氧螯合物配合物化合物作为用于聚氨酯的交联剂的用途, 其可以在受控的水解条件下从 Ti-烷氧螯合物化合物制备, 并且具有高的对水的稳定性, 因此即使在湿度存在下也是易于储存的。惊奇地发现, 作为本发明的主题, Ti-氧螯合物催化剂化合物 (以及催化剂 /1,3-二酮组合物) 与 Ti-烷氧螯合物化合物 (以及催化剂 /1,3-二酮组合物) 同样是反应性的和光潜性的。

[0010] 本发明的主题是一种 Ti-氧 - 螯合物催化剂配制剂, 其含有:

[0011] (i) 至少一种式 I 的化合物：

[0012]



[0013] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢，卤素， C_1 - C_{20} 烷基，未取代的或被一个或多个 C_1 - C_8 烷基、卤素、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代的 C_6 - C_{14} 芳基；

[0014] 条件是在基团 $\begin{matrix} R_1 \\ | \\ R_2 - C - R_3 \end{matrix}$ 中的 R_1 、 R_2 和 R_3 中的仅仅一个、和在基团 $\begin{matrix} R_9 \\ | \\ R_5 - C - R_6 \end{matrix}$ 中的 R_4 、 R_5 和

R_6 中的仅仅一个、和在基团 $\begin{matrix} R_7 \\ | \\ R_8 - C - R_9 \end{matrix}$ 中的 R_7 、 R_8 和 R_9 中的仅仅一个、和在基团 $\begin{matrix} R_{10} \\ | \\ R_{11} - C - R_{12} \end{matrix}$ 中的 R_{10} 、

R_{11} 和 R_{12} 中的仅仅一个可以是氢；

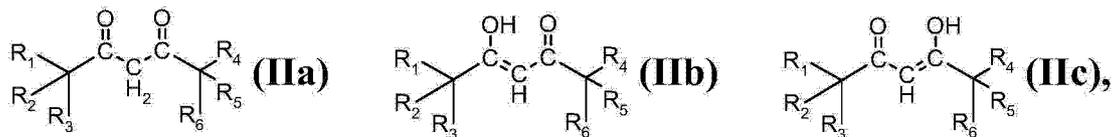
[0015] 或者 R_1 、 R_2 和 R_3 、和 / 或 R_4 、 R_5 和 R_6 、和 / 或 R_7 、 R_8 和 R_9 、和 / 或 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自与和它们连接的碳原子一起形成未取代的或被一个或多个 C_1 - C_8 烷基、卤素、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代的 C_6 - C_{14} 芳基；

[0016] 或者 R_1 和 R_2 、和 / 或 R_4 和 R_5 、和 / 或 R_7 和 R_8 、和 / 或 R_{10} 和 R_{11} 与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环；

[0017] R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是 C_1 - C_8 烷基；和

[0018] (ii) 至少一种式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物：

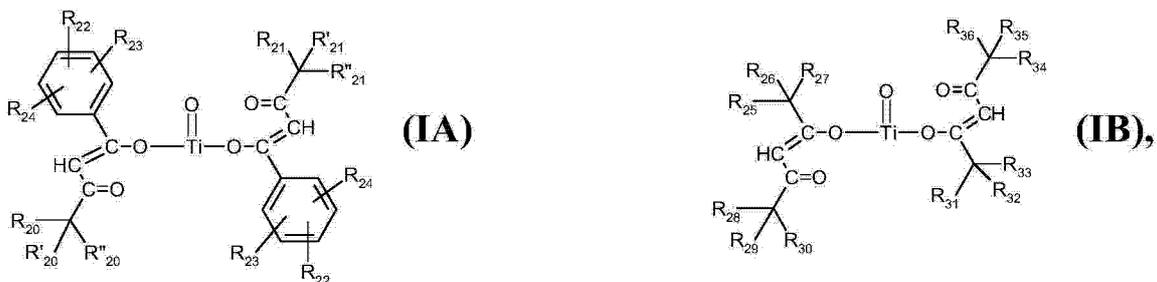
[0019]



[0020] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 如上述式 I 中所定义。

[0021] 本发明的另一个主题是式 (IA) 或 (IB) 的钛-氧-螯合物催化剂化合物：

[0022]



[0023] 其中

[0024] R_{20} 、 R'_{20} 、 R''_{20} 、 R_{21} 、 R'_{21} 和 R''_{21} 各自独立地是氢，卤素，未取代的或被一个或多个

OR₁₃或 COOR₁₃取代的 C₁-C₂₀烷基,或是未取代的或被一个或多个 C₁-C₈烷基、卤素、OR₁₃或 NR₁₃R₁₄取代的 C₆-C₁₄芳基;

[0025] 条件是在基团 $\begin{array}{c} R'_{20} \\ | \\ R_{20} \\ | \\ R_{20} \end{array}$ 中的 R₂₀、R'₂₀和 R''₂₀中的仅仅一个、和在基团 $\begin{array}{c} R_{21} \\ | \\ R_{21} \\ | \\ R'_{21} \end{array}$ 中的

R₂₁、R'₂₁和 R''₂₁中的仅仅一个可以是氢;

[0026] 或者 R₂₀和 R'₂₀、和 / 或 R₂₁和 R'₂₁与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环,

[0027] R₂₂、R₂₃、R₂₄各自独立地是氢,卤素, C₁-C₈烷基, C₁-C₈烷氧基, C₆-C₁₄芳基, C₁-C₈链烷酰基, C₁-C₈链烷酰氧基, C₇-C₁₅芳酰基, C₇-C₁₅芳酰氧基, 腈基, 硝基, C₁-C₈烷硫基, C₆-C₁₄芳硫基或 NR₃₇R₃₈;

[0028] R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈、R₂₉、R₃₀、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅和 R₃₆各自独立地是氢,未取代的或被一个或多个 OR₁₃或 COOR₁₄取代的 C₁-C₈烷基,或是未取代的或被一个或多个 C₁-C₈烷基、OR₁₃或 NR₁₃R₁₄取代的 C₆-C₁₄芳基;

[0029] 或者,两个基团 R₂₅和 R₂₆、和 / 或两个基团 R₂₈和 R₂₉、和 / 或两个基团 R₃₁和 R₃₂、和 / 或两个基团 R₃₄和 R₃₅与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环;

[0030] 条件是在基团 $\begin{array}{c} R_{25} \\ | \\ R_{26} \\ | \\ R_{27} \end{array}$ 中的 R₂₅、R₂₆、R₂₇中的仅仅一个、和在基团 $\begin{array}{c} R_{28} \\ | \\ R_{28} \\ | \\ R_{30} \end{array}$ 中的

R₂₉、R₃₀中的仅仅一个、和在 $\begin{array}{c} R_{33} \\ | \\ R_{32} \\ | \\ R_{31} \end{array}$ 基团中的 R₃₁、R₃₂、R₃₃中的仅仅一个、和在基团 $\begin{array}{c} R_{36} \\ | \\ R_{35} \\ | \\ R_{34} \end{array}$ 中

的 R₃₄、R₃₅、R₃₆中的仅仅一个可以是氢;和

[0031] 条件是 R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈、R₂₉、R₃₀、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅和 R₃₆不同时是甲基;

[0032] R₁₃和 R₁₄各自独立地是 C₁-C₈烷基;

[0033] R₃₇和 R₃₈各自独立地是氢、C₁-C₈烷基或 C₆-C₁₄芳基,或

[0034] R₃₇和 R₃₈与和它们连接的氮原子一起形成 5 或 6 元的饱和或不饱和的环,所述环任选地除了氮原子之外还含有另外的 N 原子或氧原子。

[0035] 式 IIa、IIb 和 IIc 的化合物是相同化合物的互变异构体形式。在下文中简称为式 II 化合物。

[0036] C₁-C₂₀烷基是直链或支化或环状的,例如是 C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₄烷基、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₈烷基、C₁-C₆烷基或 C₁-C₄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。

[0037] C₁-C₈烷基、C₁-C₆烷基和 C₁-C₄烷基具有上面对 C₁-C₂₀烷基所给直到对应碳原子数的相同含义。

[0038] 未取代的或被一个或多个基团取代的 C₁-C₈烷基例如是被取代 1-5 次,例如被取代 1-4 次或被取代 1 次、2 次或 3 次。

[0039] C₁-C₈烷氧基是直链或支化的,例如是 C₁-C₆烷氧基或 C₁-C₄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、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧

基、2, 4, 4- 三甲基戊氧基、2- 乙基己氧基或辛氧基, 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。

[0040] C_1 - C_8 链烷酰基是直链或支化的, 例如是 C_1 - C_6 链烷酰基或 C_1 - C_4 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、庚酰基或辛酰基, 优选乙酰基。

[0041] C_1 - C_8 链烷酰氧基是直链或支化的, 例如是 C_2 - C_8 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。

[0042] C_1 - C_8 烷硫基是在“基”结构部分中带有硫原子的 C_1 - C_8 烷基。 C_1 - C_8 烷基具有上面对 C_1 - C_{20} 烷基所给直到相应碳原子数的相同含义。 C_1 - C_8 烷硫基是直链或支化或环状的, 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。

[0043] C_6 - C_{14} 芳基例如是苯基、萘基、蒽基或菲基, 尤其是苯基或萘基, 优选苯基。

[0044] 被一个或多个基团取代的 C_6 - C_{14} 芳基例如被取代 1-5 次, 例如 1-4 次, 或 1、2 或 3 次。取代基例如键接在苯环的 2, 4, 6- 位、2, 6- 位、2, 4- 位、2, 5- 位、2, 3, 4- 位、2- 位、4- 位或 5- 位。

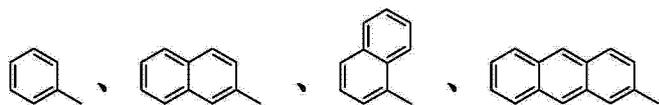
[0045] C_7 - C_{15} 芳酰基是在“基”结构部分中带有 -CO- 基团的如上所定义的 C_6 - C_{14} 芳基。实例是苯甲酰基、萘甲酰基、菲甲酰基和邻氨基苯甲酰基, 尤其是苯甲酰基和萘甲酰基, 特别是苯甲酰基。

[0046] C_7 - C_{15} 芳酰氧基是在“基”结构部分中带有 -(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。

[0047] C_6 - C_{14} 芳硫基是在“基”结构部分中带有硫原子的 C_6 - C_{14} 芳基。 C_6 - C_{14} 芳基具有上面对 C_6 - C_{14} 芳基所给出的相同含义。实例是苯硫基、萘硫基、蒽硫基、菲硫基, 特别是苯硫基。

[0048] 卤素是 Cl、F、Br 或 I, 例如是 Cl、F、Br, 尤其是 Cl 或 F, 特别是 F。

[0049] 如果 R_1 、 R_2 和 R_3 、和 / 或 R_4 、 R_5 和 R_6 、和 / 或 R_7 、 R_8 和 R_9 、和 / 或 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 与和它们连接的碳原子一起各自形成 C_6 - C_{14} 芳基, 则例如形成基团



等, 其中这些基团是未取代的或被如上定

义的基团取代。

[0050] 如果 R_1 和 R_2 、和 / 或 R_4 和 R_5 、和 / 或 R_7 和 R_8 、和 / 或 R_{10} 和 R_{11} 与和它们连接的碳

原子一起形成 5-7 元碳环, 则例如形成基团 等, 其

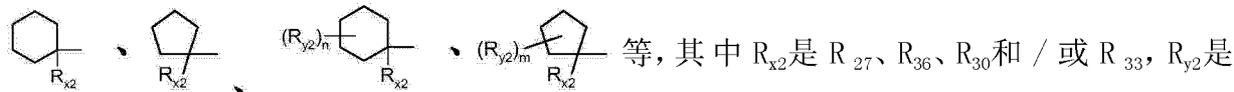
中 R_x 是 R_3 、 R_6 和 / 或 R_{12} , R_y 是 C_1 - C_{20} 烷基, n 是 1-5 的整数, 且 m 是 1-4 的整数。作为例子, 5-7 元碳环定义为任选地包括一个或多个烷基取代基。

[0051] 如果 R_{20} 和 R'_{20} 、和 / 或 R_{21} 和 R'_{21} 与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环,

则形成例如基团 等, 其中 R_{x1} 是 R'_{20} 和 / 或

R''_{21} , R_{y1} 是 C_1 - C_{20} 烷基, n 是 1-5 的整数, 且 m 是 1-4 的整数。作为例子, 5-7 元碳环定义为任选地包括一个或多个烷基取代基。

[0052] 如果两个基团 R_{25} 和 R_{26} 、和 / 或两个基团 R_{28} 和 R_{29} 、和 / 或两个基团 R_{31} 和 R_{32} 、和 / 或两个基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环, 则例如形成基团



C_1 - C_{20} 烷基, n 是 1-5 的整数, 且 m 是 1-4 的整数。例如, 5-7 元碳环定义为任选地包括一个或多个烷基取代基。

[0053] 如果 R_{37} 和 R_{38} 与和它们连接的氮原子一起形成 5 或 6 元的饱和或不饱和的环, 所述环中除了氮原子之外任选地还含有另外的氮原子或氧原子, 则例如形成吡咯、吡咯烷、咪唑、吡啶、1, 3-二嗪、1, 2-二嗪、哌啶或吗啉环, 尤其是吗啉环。

[0054] 所述条件“条件是在基团 $R_1R_2R_3C-$ 中的 R_1 、 R_2 和 R_3 中的仅仅一个、和在基团 $R_4R_5R_6C-$ 中的 R_4 、 R_5 和 R_6 中的仅仅一个、和在基团 $R_7R_8R_9C-$ 中的 R_7 、 R_8 和 R_9 中的仅仅一个、和在基团 $R_{10}R_{11}R_{12}C-$ 中的 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 中的仅仅一个可以是氢;

[0055] 条件是在基团 $R_{20}R'_{20}R''_{20}C-$ 中的 R_{20} 、 R'_{20} 和 R''_{20} 中的仅仅一个、和在基团 $R_{21}R'_{21}R''_{21}C-$ 中的 R_{21} 、 R'_{21} 和 R''_{21} 中的仅仅一个可以是氢;

[0056] 条件是在基团 $R_{25}R_{26}R_{27}C-$ 中的 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 中的仅仅一个、和在基团 $R_{28}R_{29}R_{30}C-$ 中的 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 中的仅仅一个、和在基团 $R_{31}R_{32}R_{33}C-$ 中的 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 中的仅仅一个、和在基团 $R_{34}R_{35}R_{36}C-$ 中的 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 中的仅仅一个可以是氢”表示排除这样的化合物, 其中 $R_1R_2R_3C-$ 、 $R_4R_5R_6C-$ 、 $R_7R_8R_9C-$ 、 $R_{10}R_{11}R_{12}C-$ 、 $R_{20}R'_{20}R''_{20}C-$ 、 $R_{21}R'_{21}R''_{21}C-$ 、 $R_{25}R_{26}R_{27}C-$ 、 $R_{28}R_{29}R_{30}C-$ 、 $R_{31}R_{32}R_{33}C-$ 和 $R_{34}R_{35}R_{36}C-$ 是 $-CH_3$ 或 $-CH_2R_z$, 其中 R_z 是其余基团 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 或 R_{36} 。

[0057] “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。

[0058] 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。

[0059] 术语“至少”定义为一个或多个, 例如 1 或 2 或 3 个, 优选 1 或 2 个。

[0060] 术语“任选被取代”是指所涉及的基团未被取代或被取代。

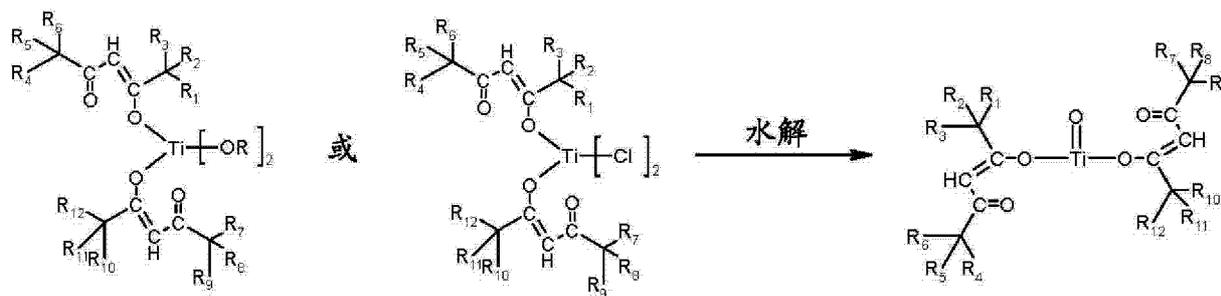
[0061] 在整个说明书以及下面的权利要求书中, 除非上下文另有要求, 否则措辞“包含”应理解为包括所述的整数、或步骤、或者整数组或步骤组, 而不是排除任何其它的整数、或步骤、或者整数组或步骤组。

[0062] 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。

[0063] 在关于本发明化合物 (I)、(IA)、(IB) 的内容中提到的优选方案是要涉及所有权利要求的种类, 也就是涉及配制剂、组合物、用途以及方法权利要求。

[0064] 本发明的式 I、IA 和 IB 的化合物可以通过相应 Ti-二烷氧基螯合物化合物的水解制备, 例如参见 JP10-072475A, 或通过相应 Ti-二氯螯合物化合物的水解制备, 例如参见 US5767302 (参见第 4 栏第 33 行起)。

[0065]



[0066] (与化合物 IA 或 IB 的相应中间体相似)

[0067] 本领域技术人员熟知适用于进行相应水解反应的方法。例如,水解合适地在有机溶剂中进行,例如芳烃,例如甲苯等;或脂族烃,例如戊烷、己烷等。作为碱性化学品的例子,可以使用氨水。

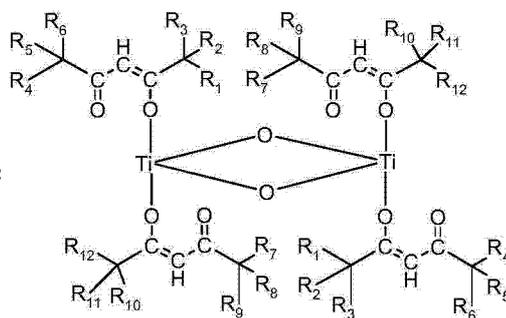
[0068] 水解也可以通过向前体化合物在有机溶剂中的溶液中仅仅加入水、并在中等升高的温度、例如 50°C 下搅拌反应混合物进行。

[0069] 本发明的式 II (IIa, IIb, IIc) 化合物是可商购的,或可以通过相应酯和甲基酮的克莱森缩合反应制备,此反应是本领域技术人员熟知的反应。

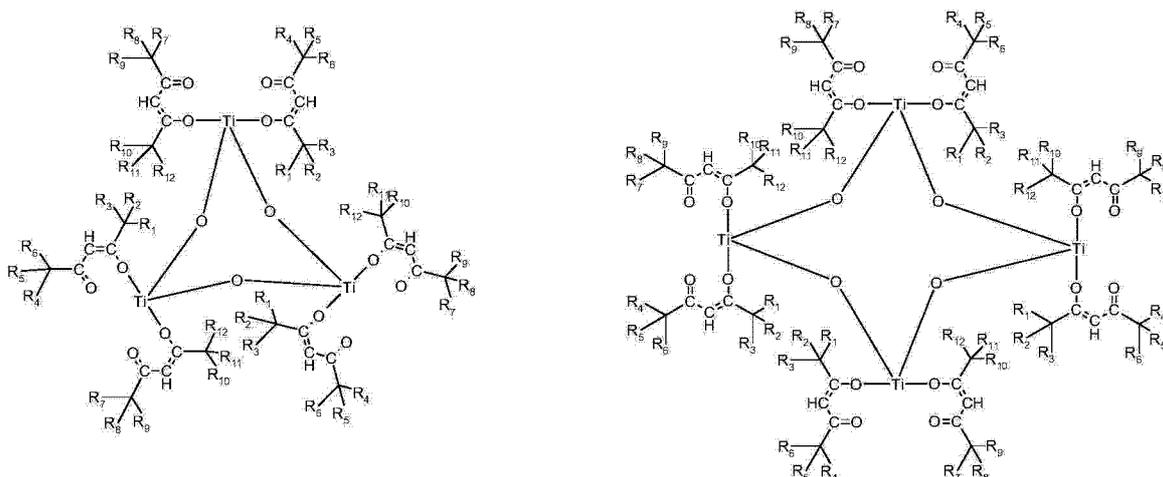
[0070] 催化剂组合物(即钛-氧-螯合物催化剂配制剂)可以例如使用不同的方式形成:
i) 将式 I、IA 或 IB 的光潜催化剂化合物溶解在溶剂中或部分配制剂中,并且向此溶液或配制剂的另一部分中加入式 II 的 1,3-二酮(或按照相反的顺序);ii) 预先制备式 I、IA 或 IB 的光潜催化剂化合物和式 II 的 1,3-二酮的物理混合物作为催化剂组合物,其可以储存。此混合物可以通过混合这两种组分或通过制备式 I、IA 或 IB 的螯合物配合物的过程中加入式 II 的 1,3-二酮来制备。

[0071] 对于本领域技术人员而言清楚的是,式 I (以及式 IA 和 IB) 是钛-氧螯合物络合物化合物的结构示意图。因为有机金属 Ti (IV) 化合物具有优选的配位数为 6,这些化合物通常公知作为二聚体存在,但是也发现它们作为三聚体、四聚体或甚至聚合物结构存在,这些都包括在本发明的式 I (式 IA 和 IB) 中。

[0072] 结构实例(基于式 I)是:



[0073]

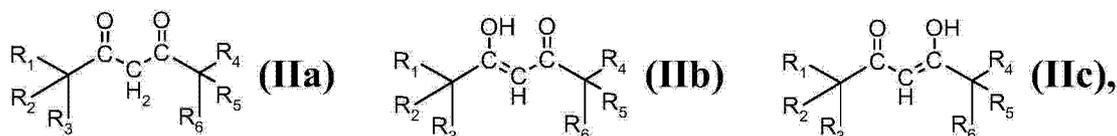


- [0074] 如上定义的钛-氧-螯合物催化剂配制剂例如含有：
- [0075] (i) 50-99 重量 % 的至少一种如上定义的式 I 化合物，和
- [0076] (ii) 1-50 重量 % 的至少一种如上定义的式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物。
- [0077] 特别感兴趣的是如上定义的钛-氧-螯合物催化剂配制剂，其含有：
- [0078] (i) 至少一种式 I 化合物，其中：
- [0079] R₁和 R₂和 R₃与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团，其是未取代的或被 1、2 或 3 个 C₁-C₄烷基、OR₁₃或 NR₁₃R₁₄取代；
- [0080] R₁₀和 R₁₁和 R₁₂与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团，其是未取代的或被 1、2 或 3 个 C₁-C₄烷基、OR₁₃或 NR₁₃R₁₄取代；
- [0081] R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉各自独立地是氢、卤素或 C₁-C₄烷基；

[0082] 条件是在基团 $\begin{matrix} R_4 \\ | \\ R_5 - C \\ | \\ R_6 \end{matrix}$ 中的 R₄、R₅和 R₆中的仅仅一个、和在基团 $\begin{matrix} R_7 \\ | \\ R_8 - C \\ | \\ R_9 \end{matrix}$ 中的 R₇、R₈和 R₉中的仅仅一个可以是氢；

- [0083] 或者 R₄、R₅和 R₆、和 R₇、R₈和 R₉与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团；
- [0084] 或者 R₄和 R₅、和 R₇和 R₈与和它们连接的碳原子一起形成环己基环；
- [0085] R₁₃和 R₁₄各自独立地是 C₁-C₄烷基；
- [0086] (ii) 至少一种式 IIa、IIb 或 IIc 的螯合物配体化合物；

[0087]



- [0088] 其中：
- [0089] R₁、R₂和 R₃各自独立地是氢、卤素、C₁-C₄烷基；
- [0090] 或者 R₁和 R₂和 R₃与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团；
- [0091] R₄、R₅和 R₆各自独立地是氢、卤素、C₁-C₄烷基；
- [0092] 或者 R₄和 R₅和 R₆与和它们连接的碳原子一起形成苯基基团。
- [0093] 感兴趣的是这样的化合物，其中 R₁、R₂和 R₃与和它们连接的碳原子一起形成 C₆-C₁₄

芳基,其是未取代的或如上所述被取代的;和其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 与和它们连接的碳原子一起形成 C_6-C_{14} 芳基,其是未取代的或如上所述被取代的。

[0094] 另外感兴趣的是这样的化合物,其中 R_7 、 R_8 和 R_9 是相同的;和这样的化合物,其中 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同的;和尤其是这样的化合物,其中 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是相同的。

[0095] R_1 、 R_2 和 R_3 以及 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 与和它们连接的相应碳原子一起形成 C_6-C_{14} 芳基,例如形成苯基或萘基,其是未取代的或如上所述被取代的。尤其是形成苯基基团,其是未取代的或被 C_1-C_8 烷基、卤素、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代。在 C_6-C_{14} 芳基上、尤其在苯基上的取代基例如是 C_1-C_4 烷基、尤其是甲基, OR_{13} , 其中 R_{13} 表示 C_1-C_4 烷基、尤其是甲基, $NR_{12}R_{13}$, 其中 R_{12} 和 R_{13} 是 C_1-C_4 烷基、特别是甲基。

[0096] 优选的是式 IA 的化合物。

[0097] 在优选的化合物中,基团 $R_1R_2R_3C-$ 和 $R_{10}R_{11}R_{12}C-$ 是相同的,和 / 或基团 $R_4R_5R_6C-$ 和 $R_7R_8R_9C-$ 是相同的。

[0098] R_{20} 、 R'_{20} 、 R''_{20} 例如各自独立地是氢, 卤素, 或是未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{13}$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基;或 R_{20} 、 R'_{20} 、 R''_{20} 例如各自独立地是氢, 卤素, 或 C_1-C_8 烷基;或 R_{20} 、 R'_{20} 、 R''_{20} 例如各自独立地是氢、氟或 C_1-C_8 烷基, 特别是 R_{20} 、 R'_{20} 、 R''_{20} 是氢、氟或甲基。

[0099] R_{21} 、 R'_{21} 、 R''_{21} 例如各自独立地是氢, 卤素, 或是未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{13}$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基;或 R_{21} 、 R'_{21} 、 R''_{21} 例如各自独立地是氢、卤素或 C_1-C_8 烷基;或 R_{21} 、 R'_{21} 、 R''_{21} 例如各自独立地是氢、氟或 C_1-C_8 烷基, 特别是 R_{21} 、 R'_{21} 、 R''_{21} 是氢、氟或甲基。

[0100] 优选, 基团 $R_{20}R'_{20}R''_{20}C-$ 和 $R_{21}R'_{21}R''_{21}C-$ 是相同的。

[0101] R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 例如各自独立地是氢, C_1-C_8 烷基, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 链烷酰基, C_1-C_8 链烷酰氧基, 氯, 腈基团, 硝基, C_1-C_8 烷硫基, C_6-C_{14} 芳硫基或 $NR_{37}R_{38}$;或 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 例如各自独立地是氢, C_1-C_8 烷基, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 链烷酰基, C_1-C_8 链烷酰氧基或 $NR_{37}R_{38}$;或 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 例如各自独立地是氢, C_1-C_8 烷基, C_1-C_8 烷氧基, 或 $NR_{37}R_{38}$;特别是, R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 例如各自独立地是氢、甲基、甲氧基或二甲基氨基。

[0102] R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 例如各自独立地是氢, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1-C_8 烷基, 或两个基团 R_{25} 和 R_{26} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 例如各自独立地是氢、 C_1-C_8 烷基, 或两个基团 R_{25} 和 R_{26} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 例如各自独立地是氢, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1-C_8 烷基;或 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 例如各自独立地是氢或 C_1-C_8 烷基。

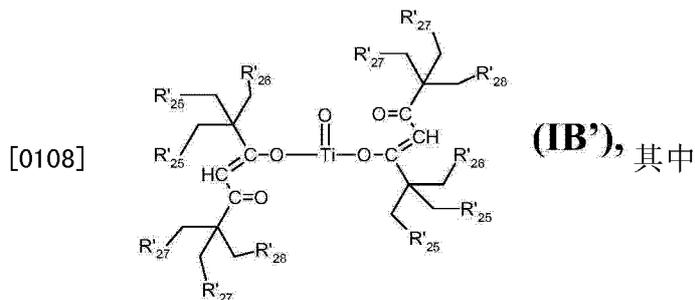
[0103] R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 例如各自独立地是氢, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1-C_8 烷基, 或两个基团 R_{31} 和 R_{32} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 例如各自独立地是氢、 C_1-C_8 烷基, 或两个基团 R_{31} 和 R_{32} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 例如各自独立地是氢, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1-C_8 烷基;或 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 例如各自独立地是氢或 C_1-C_8 烷基。

[0104] R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 例如各自独立地是氢, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1-C_8 烷基, 或两个基团 R_{28} 和 R_{29} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 例如各自独立地是氢、 C_1-C_8 烷基, 或两个基团 R_{28} 和 R_{29} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 例如各自独立地是氢, 未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1-C_8 烷基;或 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 例如各自独立地是氢或 C_1-C_8 烷基。

[0105] R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 例如各自独立地是氢,未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1 - C_8 烷基,或两个基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 例如各自独立地是氢、 C_1 - C_8 烷基,或两个基团 R_{34} 和 R_{35} 与和它们连接的碳原子一起形成环戊基环或环己基环;或 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 例如各自独立地是氢,未取代的或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1 - C_8 烷基;或 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 例如各自独立地是氢或 C_1 - C_8 烷基。

[0106] 在优选的化合物中,基团 $R_{25}R_{26}R_{27}C-$ 和 $R_{31}R_{32}R_{33}C-$ 是相同的,和/或基团 $R_{28}R_{29}R_{30}C-$ 和 $R_{34}R_{35}R_{36}C-$ 是相同的。

[0107] 另外感兴趣的是下面的式 IB' 的化合物:



[0109] R'_{25} 、 R'_{26} 、 R'_{27} 和 R'_{28} 各自独立地是氢,未取代或被一个或多个 OR_{13} 或 $COOR_{14}$ 取代的 C_1 - C_8 烷基,或是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_8 烷基、 OR_{13} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代的 C_6 - C_{14} 芳基;

[0110] 或者两个基团 R'_{25} 和 R'_{26} 与和它们连接的碳原子一起和/或两个基团 R'_{27} 和 R'_{28} 与和它们连接的碳原子一起形成 5-7 元碳环。

[0111] 特别优选的是下文中在实施例中给出的化合物。

[0112] 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)潜性化合物。尤其优选多元醇与异氰酸酯的反应。

[0113] 如上定义的式(I)化合物以及如上定义的催化剂配制剂可以用作光潜性化合物,例如在通过使所述要交联的配制剂暴露于波长在 200-800nm 范围内的电磁辐射来引发,尤其是式(I)化合物可以用作光潜性化合物。

[0114] 尤其适合作为光潜性化合物的是催化剂 12 (参见实施例)。

[0115] 因此,本发明主题还涉及如上所述的 Ti-氧-螯合物催化剂配制剂作为催化剂用于由路易斯酸型反应物催化的加聚或缩聚反应的用途,尤其是用于用多元醇交联已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。

[0116] 另一个主题是如上所述的式(I)的 Ti-氧-螯合物催化剂化合物作为催化剂用于由路易斯酸型反应物催化的加聚或缩聚反应的用途,尤其是用于用多元醇交联已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。

[0117] 本发明主题还涉及如上所述的式(I)的 Ti-氧-螯合物催化剂化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 或 R_{12} 中的至少一个不是甲基,作为催化剂用于由路易斯酸型反应物催化的加聚或缩聚反应的用途,尤其是用于用多元醇交联已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。

[0118] 优选的是 Ti-氧-螯合物催化剂配制剂的如上所述的用途。

[0119] 本发明的主题还是一种可聚合组合物,其包含:

- [0120] (a) 至少一种能在路易斯酸型反应物的存在下进行加聚或缩聚反应的组分 ;和
- [0121] (b) 如上所述的 Ti- 氧 - 螯合物催化剂配制剂 ;
- [0122] 并且可聚合组合物含有如下组分作为组分(a) :
- [0123] (a1) 至少一种封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分, 和
- [0124] (a2) 至少一种多元醇。
- [0125] 本发明的主题还是一种可聚合组合物, 其包含如下组分 :
- [0126] (a) 至少一种能在路易斯酸型反应物的存在下进行加聚或缩聚反应的组分 ;和
- [0127] (b) 至少一种如上所述的式 (I) 的 Ti- 氧 - 螯合物催化剂化合物 ;
- [0128] 并且可聚合组合物含有如下组分作为组分(a) :
- [0129] (a1) 至少一种封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分, 和
- [0130] (a2) 至少一种多元醇。
- [0131] 本发明的主题还是一种可聚合组合物, 其包含如下组分 :
- [0132] (a) 至少一种能在路易斯酸型反应物的存在下进行加聚或缩聚反应的组分 ;和
- [0133] (b) 至少一种如上所述的式 (I) 的 Ti- 氧 - 螯合物催化剂化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 或 R_{12} 中的至少一个不是甲基 ;
- [0134] 并且可聚合组合物含有如下组分作为组分(a) :
- [0135] (a1) 至少一种封闭或未封闭的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分, 和
- [0136] (a2) 至少一种多元醇。
- [0137] 所述可聚合组合物除了组分 (a) 和 (b) 外还可以包含其它添加剂 (d), 尤其是感光剂化合物。
- [0138] 可光聚合的组合物通常包含基于整个组合物计的 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% 的式 I 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计。
- [0139] 本发明的催化剂化合物和配制剂可以例如用于水分固化聚硅氧烷弹性体的交联。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中, 例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的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, 或用于可热活化粘合带的羧基环氧树脂 (T. Krawinkel, W02008/043660)。
- [0140] 金属催化的交联反应的其它实例例如是硅氧烷封端的低聚物与环氧化物的反应以用于生产耐磨和耐候涂料 (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 中所述与脞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。

[0141] 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的催化剂配制剂加入所述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;尤其是这样的方法,其中能够在路易斯酸存在下交联的组分是 (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。

[0142] 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、并在辐照的同时或在辐照之后进行热处理。

[0143] 本发明的其它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。

[0144] 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。

[0145] 多元醇(组分(a2))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。

[0146] 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。合适的多元醇还包括最近开发的超支化 OH- 聚合物。

[0147] 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 W093/17060 中所述的树枝状多元醇。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 HS 1170BA)。

[0148] 就本发明而言,还可以使用在水性体系、例如水性 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 **Luhdran®**, 例如 **Luhdran®** 5938T 市购,以及由 Bayer Material Science 以

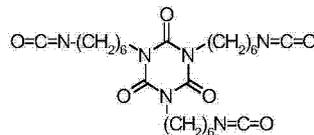
商标**BAYHYDROL®**，例如**BAYHYDROL®** XP2470 市购。

[0149] 合适的异氰酸酯组分 (a1) 例如是异氰酸酯—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。

[0150] 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与二醇例如乙二醇的加合物；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。

[0151] 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， $\alpha, \alpha-\alpha'$ ， α' -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。其它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。

[0152] 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**[®] HI100。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):



[0153] 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 α, α' , 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。

[0154] 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。

[0155] 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、例如 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%的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的多异氰酸酯。

[0156] 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,从而避免使用溶剂或使溶剂的需要降至最低。

[0157] 作为待用本发明的潜在催化剂配制剂交联的异氰酸酯,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。

[0158] 封闭的异氰酸酯在本领域是已知的,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。

[0159] 合适的异氰酸酯组分例如如上所给。

[0160] 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、脲类、脘类、三唑类、吡唑类、活性亚甲基化合物、酮肟类、肟类、丙二酸酯类、乙酰乙烷烷基酯、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。

[0161] 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。可以使用二醇醚,例如乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚及其等价物。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。

[0162] 可以使用的其它封闭剂实例包括羟基叔胺,例如二乙基乙醇胺,内酰胺,例如己内酰胺,和肟类,例如甲基乙基酮肟、丙酮肟和环己酮肟。

[0163] 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-1,1-二甲基甲基苄基胺;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-二甲基氨基丙基苄基胺,和包含叔胺基团的其它化合物,合适的话取代的苄基胺和/或二苄基胺。

[0164] 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。

[0165] 合适CH酸性酮的实例参见W004/058849,并在此作为参考引入。优选环戊酮-2-羧基甲酯,环戊酮-2-羧基乙酯,环戊酮-2-甲腈,环己酮-2-羧基甲酯,环己酮-2-羧基乙酯,环戊酮-2-羧基甲烷,尤其是环戊酮-2-羧基甲酯,环戊酮-2-羧基乙酯,环己酮-2-羧基甲酯和环己酮-2-羧基乙酯,特别是环戊酮-2-羧基乙酯和环己酮-2-羧基乙酯。

[0166] 显而易见的是也可以使用不同封闭剂的混合物,并且可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。

[0167] 该组合物基于整个组合物以例如5-95重量%、优选20-80重量%的量含有封闭的异氰酸酯。异氰酸酯与多元醇的比例例如是约2:1-1:2,优选1.2:1-1:1.2。封闭的异氰酸酯的分子量MW例如是约100-50000,尤其是200-20000。

[0168] 可以任选存在于组合物中的其它添加剂(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。

[0169] 取决于用途,该组合物可以含有其它材料(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。

[0170] 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。

[0171] 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。例如可以是其它聚合物(尤其具有低分子量,“官能化低聚物”),其呈惰性或者具有除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它反应性材料反应。

[0172] 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是如下那些:

[0173] - 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、例如氧化丁烯、氧化丙烯等反应形成羟基低聚物。

[0174] - 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。

[0175] - 环氧低聚物:例如环己烷二甲酸、例如来自Huntsman的Araldite[®]CY-184和脂环族环氧化物、例如来自Daicel的Celloxide2021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 bd600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OXT101和121或来自Perstorp的TMP0。

[0176] - 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。

[0177] - 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

- [0178] - 蜜胺低聚物:例如市售蜜胺如来自 Cytec Industries 的 **CYMEL[®]** 1168 等。
- [0179] -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它上述共混物。
- [0180] -CD 官能化交联剂:例如环氧/羟基官能交联剂,例如来自 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它上述共混物。
- [0181] 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。
- [0182] 其它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。
- [0183] 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 W093/17060 中所述的树枝状多元醇。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。
- [0184] 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,如石脑油或二甲苯;酮,如甲基戊基酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮或丙酮;酯,如乙酸丁酯或乙酸己酯;以及二醇醚酯,如丙二醇单甲基醚乙酸酯等。
- [0185] 本发明组合物可以额外含有无环低聚物基料 (f),即是直链或芳族的那些。这些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。
- [0186] 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、例如来自 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。
- [0187] 涂料组合物例如还可以含有分散的丙烯酸系组分的基料 (f),该组分是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“大单体链”或“臂”。
- [0188] 分散的聚合物含有基于该分散聚合物重量计的约 10-90 重量%,优选 50-80 重量%的重均分子量为约 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。该分散聚合物的大分子核例如由任选与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,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。其它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交联,或者通过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是上述丙烯酸羟基烷基酯或甲基丙烯酸羟基烷基酯。

[0189] 任选地可以将例如酮基螯合剂(作为其它添加剂(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,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。

[0190] 在一个实施方案中,该涂料组合物额外包含储存期延长剂。当光潜催化剂也以潜在形式呈现一定程度的催化活性时,储存期延长剂是特别有利的。当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是如此。储存期延长剂提高了涂料组合物的储存期,即在混合所有组分与当粘度对于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°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。其它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的组合。

[0191] 本发明组合物可以是水性组合物、溶剂性组合物或无溶剂组合物。因为该组合物可以由液体低聚物构成,因此尤其适合用作高固含量组合物或无溶剂型组合物。或者,本发明的涂料组合物是粉末涂料水分散体,其中异氰酸酯反应性化合物的 T_g 大于 20°C。该涂料组合物还可以用于粉末涂料组合物和热熔涂料组合物中。例如,该组合物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。

[0192] 本发明组合物,尤其作为涂料组合物,例如还可以含有常规添加剂(d),例如颜料、稳定剂、流变控制剂、流动剂、增韧剂和填料。这些额外的添加剂当然取决于(涂料)组合物的预期用途。

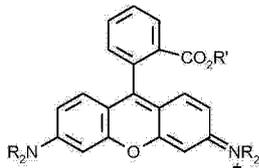
[0193] 本发明组合物通常通过常规技术施用于基材上,例如喷涂、静电喷涂、辊涂、幕涂、浸涂或刷涂。本发明配制剂例如可以用作室外制品如汽车和其它机动车车体部件的透明涂料。基材任选例如在用本发明组合物涂敷之前用底漆和/或彩色涂层或其它表面制剂涂敷。

[0194] 涂料组合物层例如在环境条件下在几分钟至 24 小时、例如 5 分钟至 3 小时、优选 30 分钟至 8 小时内固化(取决于辐照源类型),例如在通过暴露于辐射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。若需要的话,固化速率可以通过在通常为约 60-150°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它合适方式而进行。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它参数,例如大气湿度。

[0195] 本发明的潜在催化剂化合物和配制剂例如可以用于涂料应用,并且通常用于其中要求聚氨酯固化的领域。例如,该组合物适合在工业和维修涂敷应用中作为透明或着色涂层。

[0196] 添加剂 (d) 例如是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,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。

[0197] 适合作为组分 (d) 的感光剂的其它具体实例是 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。

[0198] 合适敏化剂的具体实例对本领域熟练技术人员是已知的,例如公开于 W006/008251 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。

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] 在本发明范围内还可以将能产生自由基的光引发剂用作敏化剂,例如羟基酮、氨基酮、单酰基氧化膦、双酰基氧化膦和脲酯。

[0202] 取决于预期的用途,其它常规添加剂 (d) 是荧光增白剂、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,干燥剂,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)。

[0203] 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,如茈、葱醌、硫靛、喹吡啶酮或三苯基甲烷颜料,以及二酮基吡咯并吡咯、异吡啶酮如四氯异吡啶酮、异吡啶、二噁嗪、苯并咪唑啉酮和喹啉酮颜料。

[0204] 颜料单独或组合用于本发明组合物中。

[0205] 取决于预期的用途,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。

[0206] 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%。

[0207] 添加剂根据应用领域和该领域所需的性能而选择。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。

[0208] 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。以此方式可以在许多情况下加速交联反应。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 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 US4575330 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 / 或其它纤维和其它助剂)以及其它厚层组合物,用于涂敷或包封电子组件,或用作光学纤维的涂料。

[0212] 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。

[0213] 本发明组合物还适合用于 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。

[0214] 所述粘合剂可以是热熔粘合剂以及水性或溶剂性粘合剂,液体的无溶剂型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。合适的增粘剂是天然树脂或合成树脂。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。

[0215] 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。

[0216] 热熔粘合剂作为压敏粘合剂是令人感兴趣的,并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物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,PSA首先进行热交联,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US2006/0052472中,其公开内容在此作为参考引入。

[0217] 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它表面制剂涂敷。

[0218] 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)、多车型车体、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,包括但不限于旅居汽车、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。

[0219] 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;运动物品以及运动设备,例如高尔夫球、滑雪板等。

[0220] 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)。

[0221] 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。

[0222] 所述“双固化”组合物通过暴露于辐射和加热的组合而固化,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。

[0223] “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。但是,本发明组合物可以单独地作为引发剂用于热交联组分体系和UV交联组分体系。

[0224] 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,希望在其上施加保护层或者通过成影像曝光而施加图像。

[0225] 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、醚和酯,例如甲基乙基酮,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。

[0226] 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,以及反转辊涂,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。

[0227] 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)。

[0228] 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。

[0229] 对于可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没有特别的限制。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US2005/0131193和US2001/0053828中,这两篇文献均引入本文供参考。

[0230] 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A18卷”,第438-444页(1991)第3.4节中所述定义。也就是说,粉末涂料通过将热塑性或可烘烤可交联聚合物以粉末形式施用于主要为金属的基材上而形成。其中使粉末与待涂敷的工件接触的方式是以各种应用技术为特征的,例如静电粉末喷涂、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。

[0231] 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这些树脂的混合物的烘烤体系。

[0232] 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形式—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 EP636669 中所述的基料。

[0233] 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。该工序通常包括将该粉末经由静电或摩擦静电喷涂在基材、例如金属或木材上，通过加热使粉末熔融，并在形成光滑薄膜之后用紫外光和 / 或可见光辐射固化此涂层。

[0234] 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。它们例如是着色印刷油墨和用染料着色的印刷油墨。

[0235] 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。

[0236] 术语“成影像”曝光既涉及通过含有预定图案的光掩模、例如滑动片 (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。

[0237] 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，其中仅仅已曝光的部分被热固化。所用温度通常为 50–150°C，优选 80–130°C；热处理的持续时间通常为 0.25–10 分钟。

[0238] 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。

[0239] 纸张涂层的光固化实例是在标签、唱片封套或图书封面上的无色清漆。

[0240] 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。该复合组合物是由浸渍有光固化配制剂的自支撑基体材料、例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 EP007086 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，或纤维增强的模制品，例如平面型的或者纵向或横向褶皱的光扩散板。

[0241] 本发明的新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（取决于光引发剂的结构部分，任选地与如前文所述的敏化剂组合），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，使用大量的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预期的应用以及灯的类型和输出而变化,例如可以为 2-150cm。激光光源也是合适的,例如准分子激光,如用于在 248nm 下曝光的氟 F 激光。还可以使用在可见光区的激光。

[0242] 或者,光化辐射是由发光二极管(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。

[0243] 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地与辐射源的发射光谱一致。

[0244] 本发明的 Ti-氧-螯合物化合物(以及配制剂)是对水解稳定的,提供在含有这些催化剂的组合物中的优良储存期和优良光潜性。

[0245] 下列实施例更详细地说明本发明,但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。

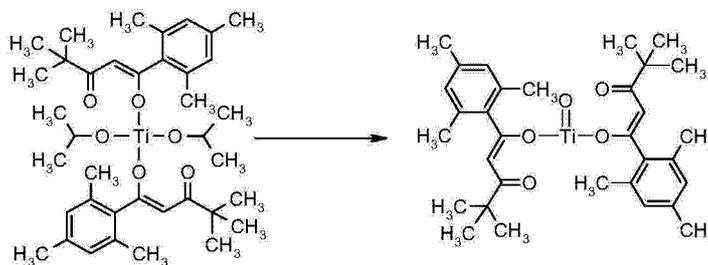
[0246] 制备实施例:

[0247] 初始的二异丙氧基-1,3-二酮基钛(diisopropoxy-1,3-dionato titanium)配合物是如 W02009/050115 和 W02011/032875 所述制备的。

[0248] 实施例 1 → 催化剂 1:

[0249] 制备氧-二(4,4-二甲基-1-(2,4,6-三甲基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛

[0250]

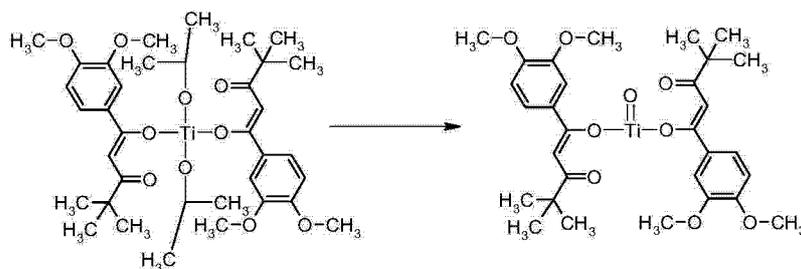


[0251] 在 50ml 的干燥三颈烧瓶中,将 2.63g(4mmol)的二异丙氧基-二(4,4-二甲基-1-(2,4,6-三甲基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛溶解在 10ml 己烷中。加入 0.22g(12mmol)的 H₂O,并将反应混合物在 50℃ 下搅拌 3 小时。然后,反应混合物在减压下蒸发和干燥,得到固体残余物,将其用乙醚重结晶,得到 0.98g 的标题化合物,是浅黄色的固体。熔点为 250-251℃。

[0252] 实施例 2 → 催化剂 2:

[0253] 制备氧-二(4,4-二甲基-1-(3,4-二甲氧基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛

[0254]



[0255] 在 50ml 的干燥三颈烧瓶中,将 0.78g(1.13mmol) 的二异丙氧基 - 二 (4,4- 二甲基 -1-(3,4-二甲氧基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛溶解在 5ml 丙酮中。加入 0.04g(2.26mmol) 的 H_2O , 并将反应混合物在 $50^{\circ}C$ 下搅拌 6 小时。所得悬浮液进行过滤,滤饼在减压下干燥,得到 0.49g 的标题化合物,是浅黄色的固体。熔点为 $237-240^{\circ}C$ 。

[0256] 实施例 3 → 催化剂 3-13:

[0257] 催化剂 3-13 是根据实施例 1 和 2 中对于催化剂 1 和 2 所述的方法使用合适的二异丙氧基 -1,3-二酮基钛原料制备的。化合物和物理数据列在下表 1 中。

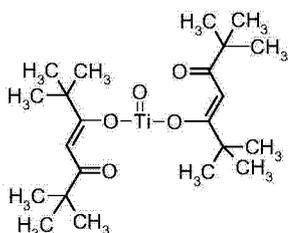
[0258] 表 1

[0259]

催化 剂	原料/制备方法	结构	物理数据
3	二异丙氧基-二(4,4-二甲基-1-(4-二甲基氨基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛 / 实施例1的方法		橙色固体; 熔点 279-281°C
4	二异丙氧基-二(4,4-二甲基-1-(2,5-二甲氧基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛 / 实施例1的方法		黄色固体; 熔点 199-201°C
5	二异丙氧基-二(4,4-二甲基-1-(2,6-二甲氧基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛 / 实施例2的方法		黄色固体 熔点 296-298°C
6	二异丙氧基-二(4,4-二甲基-1-(3,5-二甲氧基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛 / 实施例1的方法		黄色固体 熔点 251-253°C
7	二丁氧基-二(4,4-二甲基-1-(4-甲氧基苯基)-1,3-戊二酮基)-钛 / 实施例1的方法		浅黄色固 体; 熔点 308-310°C
8	二异丙氧基-二(4-甲基-1-苯基-1,3-戊二酮基)-钛 / 实施例1的方法		黄色固体 熔点 183-184°C

[0260]

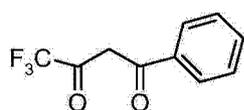
催化剂	原料/制备方法	结构	物理数据
9	二异丙氧基-二(1,1,1-三氟-4-苯基-2,4-丁二酮基)-钛 / 实施例1的方法		黄色 固体 熔点 296-297°C
10	二异丙氧基-二(1,3-二苯基-1,3-丙二酮基)-钛 / 实施例2的方法		黄色 固体 熔点 335-337°C
11	二异丙氧基-二(3-(1-甲基)环己基-1-苯基)-1,3-丙二酮基)-钛 / 实施例1的方法		浅黄色 固体 熔点 282-283°C
13	二异丙氧基-二(4,4-二甲基-1-苯基-1,3-戊二酮基)-钛 / 实施例1的方法		浅黄色 固体 熔点 313°C

[0261] 催化剂 12  (CAS152248-674) 是可商购的化合物。

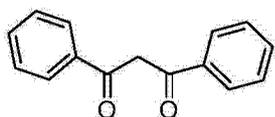
[0262] 应用实施例：

[0263] 以下可商购的 1,3-二酮用于应用实施例中：

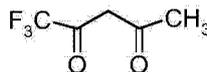
[0264]



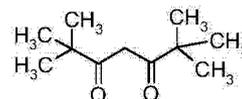
CAS 326-06-7



CAS 120-46-7

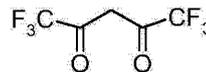
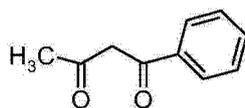
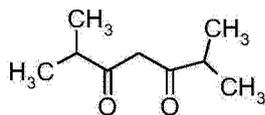


CAS 22767-90-4



CAS 1118-71-4

[0265]



CAS 18362-64-6 CAS 13988-67-5 CAS 1522-22-1

[0266] 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固化和储存期:

[0267] 聚氨酯是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。

[0268] 在以下实施例A1至A4中,组分A包括除多异氰酸酯之外的所有成分。在加入组分B之前,将光潜催化剂和1,3-二酮小心地溶解在组分A中。

[0269] 组分A

[0270] 73.1份的聚丙烯酸酯多元醇(70%在乙酸丁酯中;Desmophen A HS 1170BA;由Bayer Material Science提供)

[0271] 2.3份的添加剂混合物(由0.9份的作为流动改进剂的聚丙烯酸酯溶液、0.7份的有机硅消泡剂和0.7份的作为表面添加剂的聚醚改性二甲基聚硅氧烷组成)

[0272] 24.6份的二甲苯/甲氧基乙酸丙基酯/乙酸丁酯(1/1/1)

[0273] 组分B

[0274] 脂族多异氰酸酯[(六亚甲基二异氰酸酯-三聚体),90%在溶剂混合物中;Desmodur N3390;由Bayer Material Science提供]

[0275] 基础测试配制剂由如下组分构成:

[0276] 7.52份的组分A

[0277] 2.00份的组分B

[0278] 实施例A1:在用UV光活化之前和之后的催化剂效率

[0279] 测试样品是通过将光潜Ti催化剂(“催化剂”)加入上述基础测试配制剂中的7.52g的组分A中制备的。

[0280] 在完成组分A与2g组分B的混合之后,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(2个汞灯,在100W/cm下操作)在5m/min的带速下辐照,而第二个玻璃板未进行辐照。混合物的反应性通过使用来自ByK Gardner的干燥记录仪测量所施用的配制剂的“不粘时间”而确定(涂覆的玻璃板),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”是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的时间。

[0281] “不粘时间”的值越低,多元醇与多异氰酸酯的加成反应越快。

[0282] 在辐照样品与未辐照样品的“不粘时间”值之间的差异越大(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”。

[0283] 用于该测试中的催化剂以及结果汇总于下表1中。

[0284] 表1:

[0285] 催化剂/ (g)	不粘时间 (阶段3/4), 小时	
	无UV辐照	2*100W/cm, 5m/min
催化剂 1 / (0.0174)	13	7
催化剂 2 / (0.0185)	11	6.75
催化剂 3 / (0.0174)	10	6.25
催化剂 4 / (0.0185)	9.25	4.75
催化剂 7 / (0.0166)	9	5.5
催化剂 8 / (0.0139)	11	6
催化剂 9 / (0.0155)	10.5	7

[0286] 实施例 A2 配制剂的稳定性(储存期)

[0287] 测试样品是通过将 Ti 催化剂(“催化剂”)和 1,3-二酮游离配体(“添加剂”)加入在实施例 A1 的基础测试配制剂中的 7.52g 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(看不到粘度变化的时间);检测胶凝时间、出现明显粘度的时间和出现高粘度的时间,同时将样品储存在黑暗中的烧瓶中。

[0288] 该测试中所用的催化剂和添加剂以及测试结果汇集在下表 2 中。

[0289] 表 2:

[0290]

催化剂/ (g)	添加剂/ (g)	胶凝时间 (分钟)	明显粘稠 (分钟)	高度粘稠 (分钟)
—	—	> 600		> 3000
催化剂 13/ (0.059)	—	65	115	140
催化剂 13/ (0.059)	CAS 13988-67-5 / (0.007)	65	165	200
催化剂 13 / (0.059)	CAS 13988-67-5 / (0.015)	180	285	305
催化剂 13 / (0.059)	CAS 13988-67-5 / (0.059)	510 < t < 960	510 < t < 960	510 < t < 960
催化剂 13 / (0.059)	CAS 326-06-7 / (0.015)	270	390	460
催化剂 13 / (0.059)	CAS 120-46-7 / 0.015	120	210	280
催化剂 13 / (0.059)	CAS 18362-64-6 / (0.015)	210	330	390
催化剂 13 / (0.059)	CAS 1522-22-1 / (0.015)	120	240	280
催化剂 13 / (0.059)	CAS 22767-90-4 / (0.015)	240	390	510
催化剂 13 / (0.059)	CAS 1118-71-4 / (0.015)	180	300	390
催化剂 8 / (0.055)	—	120	210	255
催化剂 8 / (0.055)	CAS 13988-67-5 / (0.014)	180	300	390
催化剂 12 / (0.054)	—	300	510	540 < t < 990
催化剂 12 / (0.054)	CAS 1118-71-4 / (0.013)	540 < t < 990	540 < t < 990	540 < t < 990
催化剂 12 / (0.054)	CAS 13988-67-5 / (0.013)	540 < t < 990	540 < t < 990	540 < t < 990

[0291] 实施例 A3: 配制剂的稳定性 - 储存期(粘度发展)

[0292] 测试样品是通过将 Ti 催化剂(“催化剂”)和 1, 3- 二酮游离配体(CAS13988-67-5)加入在实施例 A1 的基础测试配制剂中的 7.52g 组分 A 中而制备。调节配体的量,使得具有以下的有机金属光潜催化剂与配体之间的重量比率:70/30,80/20。

[0293] 在将组分 A 与 2.0g 组分 B 混合之后,将混合物在室温下于黑暗中储存在烧瓶中。各个配制剂的储存期是通过用来自 Epprecht Instruments+Control AG 的粘度计在 25°C 下检测粘度而监控的。检测是在配制剂的制备之后以及在 7 小时内的每小时的时候进行。粘

度随着时间而增加。粘度的增加越小,配制剂的储存期就越长,结果操作范围越大。该实验中所用的催化剂和配体以及测试结果汇集在下表 3 中。

[0294] 表 3

[0295]

催化剂 (g) / 配体CAS (g)	比率	在25°C下的粘度 (泊)							
		0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h
催化剂2 (0.0185)	-	1.4	2.7	4.3	7.8	16.6	35.2	##	##
催化剂2 (0.0185) /13988-67-5 (0.0046)	80/20	1.2	1.5	1.9	2.4	3.1	3.6	5	5.8
催化剂2 (0.0185) /13988-67-5 (0.0079)	70/30	1.2	1.5	1.8	2	2.5	2.9	3.5	4
催化剂3 (0.0174)	-	1.6	3.5	7.4	16	52	##	##	##
催化剂3 (0.0174) /13988-67-5 (0.0044)	80/20	1.1	2	3	4.2	6	9	12. 8	17.6
催化剂3 (0.0174) /13988-67-5 (0.0075)	70/30	1.1	1.8	3	3.8	5	7	10	12.4

[0296]

催化剂 (g) / 配体CAS (g)	比率	在25°C下的粘度 (泊)							
		0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h
催化剂4 (0.0185)	-	1.8	3.8	6.5	28	##	##	##	##
催化剂4 (0.0185) /13988-67-5 (0.0046)	80/20	1.1	2.1	2.8	4	6.1	9.3	12	16
催化剂4(0.0185) /13988-67-5 (0.0079)	70/30	1.1	1.7	2.5	3.5	4.2	5.8	7.1	8.8
催化剂7 (0.0166)	-	1.6	3.3	6	13	34.4	##	##	##
催化剂7 (0.0166) /13988-67-5 (0.0042)	80/20	1.1	1.7	2.4	3.5	4.2	5.8	8	10.8
催化剂7 (0.0166) /13988-67-5 (0.0071)	70/30	1.2	1.5	2.1	2.8	3.6	5.6	7	7.8

[0297] ## 已胶凝的

[0298] 实施例 A4 :在用 UV 光活化之前和之后的比率“催化剂 / 配体”效率

[0299] 测试样品是通过将 Ti 催化剂(“催化剂”)和 1, 3- 二酮游离配体(CAS13988-67-5)加入在实施例 A1 的基础测试配制剂中的 7.52g 组分 A 中而制备。调节配体的量,使得具有以下的有机金属光潜催化剂与配体之间的重量比率 :70/30, 80/20。

[0300] 在组分 A 与 2g 组分 B 混合之后,用 76 μm 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 (2 个汞灯,在 100W/cm 下操作) 在 5m/min 的带速下辐照,而第二个板未进行辐照。混合物的反应性通过测量“不粘时间”而确定。所以,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”是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的时间。

[0301] “不粘时间”的值越低,多元醇与异氰酸酯的加成反应越快。

[0302] 在辐照样品的与未辐照样品的“不粘时间”值之间的差异越大(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”。

[0303] 用于该测试中的催化剂和配体以及结果汇总于下表 4 中。

[0304] 表 4 :

[0305]

催化剂 (g) 配体(g)	比率	不粘时间(阶段3/4) , 小时	
		无辐照	2x100W 5 m/min
催化剂 2 (0.0185) / CAS 13988-67-5 (0.0046)	80/20	16	13
催化剂 2 (0.0185) / CAS 13988-67-5 (0.0079)	70/30	17	11.5
催化剂 3 (0.0174) / CAS 13988-67-5 (0.0044)	80/20	14.5	11
催化剂 3 (0.0174) / CAS 13988-67-5 (0.0075)	70/30	13.5	9.5
催化剂 4 (0.0185) / CAS 13988-67-5 (0.0046)	80/20	14	8
催化剂 4 (0.0185) / CAS 13988-67-5 (0.0079)	70/30	14.5	6.5
催化剂7 (0.0166) / CAS 13988-67-5 (0.0042)	80/20	12.5	9.75
催化剂7 (0.0166)/ CAS 13988-67-5 (0.0071)	70/30	14.5	9.75

[0306] 在以下实施例 A5 中, 组分 A' 包括除多异氰酸酯之外的所有其它成分。在加入组分 B' 之前, 将光潜催化剂 (催化剂 12) 单独地或与 1, 3- 二酮 (CAS1118-71-4) 组合地加入组分 A' 中。

[0307] 组分 A'

[0308] 104 份的聚丙烯酸酯多元醇 (80% 在乙酸丁酯中 ; **Joncryl®** 507, 由 BASF SE 提供)

[0309] 12 份的有机改性聚硅氧烷, **EFKA®** 3030, 用作流平剂

[0310] 51.2 份的乙酸丁酯 (BuAc)

[0311] 组分 B'

[0312] 脂族多异氰酸酯 [(六亚甲基二异氰酸酯 - 三聚体), 100% 固体 ; **Basonat®** HI100, 由 BASF SE 提供]

- [0313] 基础测试配制剂是由以下组分组成：
- [0314] 40 份的组分 A’
- [0315] 10.24 份的组分 B’
- [0316] 在加入组分 A’ 中之前，制备以下的含催化剂和配体的催化溶液：
- [0317] 催化溶液

	催化剂12 (10%在 BuAc中)	催化剂12/ CAS 1118-71-4 (70/30) (50%在BuAc中)
[0318] 催化剂 12	10	35
CAS 1118-71-4	-	15
乙酸丁酯(BuAc)	90	50
%金属	1.10%	3.90%

[0319] 实施例 A5: 在添加或不添加配体 CAS1118-71-4 的情况下在催化剂 12 的 UV 暴露之后的反应性

[0320] 测试样品是通过将上述催化溶液加入基础测试配制剂的组分 A’ 中而制备的。

[0321] 在完成组分 A’ 与 10.24g 组分 B’ 的混合之后，用 76 μm 分离涂布器 (split coater) 将混合物施用于三块长 30cm 的玻璃板上。一块板使用来自 IST Metz 的 BLK-U-30-2x1-SS-tr-N2 型号的 UV 处理器 (1 个汞灯，在 100W/cm 下操作) 在 10m/min 的带速下一连串地辐照 3 次；第二个板使用 Dr. Hoenle 灯 - 型号 UVA 点 400T (距离是 20cm) 辐照 6 分钟；而第三个板不辐照。混合物的反应性通过使用来自 ByK Gardner 的干燥记录仪测量所施用的配制剂 (涂覆的玻璃板) 的“不粘时间”而确定，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”是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的时间。

[0322] “不粘时间”的值越低，多元醇与多异氰酸酯的加成反应越快。

[0323] 在辐照样品的与未辐照样品的“不粘时间”值之间的差异越大 (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”。

[0324] 用于该测试中的催化剂以及结果汇总于下表 5 中。

[0325] 表 5：

催化剂 (g)	不粘时间 (阶段3/4) , 小时		
	无 UV 辐照	在1x100W/cm @ 10m/min下通过3次	在 UVA点下 6分钟
催化剂 12 (10%在BuAc中) 0.716g	21	14.5	4.75
[0326] 催化剂 12 (10%在BuAc中) 0.358g	18.5	16	6.75
催化剂12 / CAS 1118-71-4 (70/30) (50%在BuAc中) 0.2 g	16.25	9	3.25

[0327] 实施例 A6: 用于膜对膜层压的粘合剂配制剂

[0328] 无溶剂型的反应性聚氨酯测试粘合剂是用于在柔性包装工业中的膜对膜层压中的常规体系。在施用之前, 将无溶剂型粘合剂的 14 份异氰酸酯组分溶解在 7 份乙酸乙酯中, 然后加入 4 份的羟基组分并混合。将光潜催化剂 12 混合到羟基组分中。

[0329] 将粘合剂按照 2.5g/m²(固体) 的干层厚度用刮刀涂覆到各种商购的聚合物膜上。在涂覆之后, 样品用热空气流干燥, 然后通过标准贡中压蒸气灯用 UV 光处理。将已涂覆的聚合物膜在压延机中在 23°C 和 6.5 巴压力下层压到第二个聚合物膜上。制得的膜对膜层压材料具有很好的粘合性。