

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/031 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580003803.1

[43] 公开日 2007年2月14日

[11] 公开号 CN 1914560A

[22] 申请日 2005.1.24

[21] 申请号 200580003803.1

[30] 优先权

[32] 2004.2.2 [33] EP [31] 04100365.8

[86] 国际申请 PCT/EP2005/050276 2005.1.24

[87] 国际公布 WO2005/076074 英 2005.8.18

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.1

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 K·迪特利克 R·许斯勒

J·-L·比尔鲍姆

J·-P·沃尔夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 邹雪梅

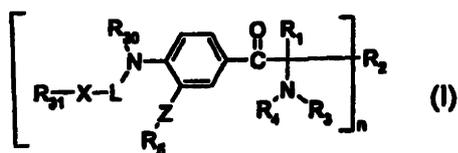
权利要求书 7 页 说明书 54 页

[54] 发明名称

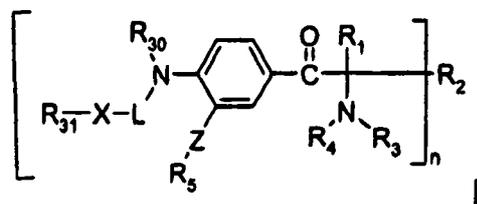
功能化学引发剂

[57] 摘要

本发明涉及式(I)的新的光引发剂,其中各取代基的定义如说明书和权利要求中所述。该光引发剂可用来制备多功能光引发剂。



## 1. 式 I 的光引发剂



其中

$n$  是 1 或 2;

$L$  是一个连接基团;

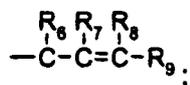
$X$  是  $-O-$ ,  $-S-$  或  $-NR_{32}-$ ;

$Z$  是一个直接键,  $-CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  或  $-NR_{10}-$ ;

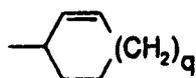
$R_1$  是

(a) 直链或支链的  $C_1-C_{12}$ -烷基, 它是未被取代的或者被一个或多个  $C_1-C_4$ -烷氧基、苯氧基、卤素或苯基基团取代;

(b) 一个下式基团

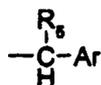


(c) 一个下式基团



其中  $q$  是 0、1、2 或 3; 或者

(d) 一个下式基团



其中  $Ar$  是未被取代的或者被一个或多个以下基团取代的苯基; 卤素,  $OH$ ,  $NO_2$ ,  $-N(R_{10})_2$ ,  $C_1-C_{12}$ -烷基, 另外被  $OH$ 、卤素、 $N(R_{10})_2$ 、 $C_1-C_{12}$ -烷氧基、 $-COO(C_1-C_{18}$ -烷基)、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$  或  $-OCO$

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基, 另外被-COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基)或-CO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub>取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基; -OCO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基), C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基, 苯氧基, -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基), -CO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub>, 苯基或苯甲酰基; 其中 n 是 1-20;

R<sub>2</sub>, 如果 n 是 1, 则与 R<sub>1</sub> 无关地具有 R<sub>1</sub> 的含义之一; 或者

R<sub>1</sub> 与 R<sub>2</sub> 一起形成下式的环



其中 m 是 1 或 2;

R<sub>2</sub>, 如果 n 是 2, 则是一个直接键, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-亚烷基, 亚环己基, 亚二甲苯基, 二羟基亚二甲苯基, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-链烯二基, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-链二烯二基或二戊烯二基;

R<sub>3</sub> 是氢, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基, 被一个或多个羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、-CN、-COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烷基; C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯基, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-环烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-苯基烷基;

R<sub>4</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基, 被一个或多个羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、-CN-COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-烷基; C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯基, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-环烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-苯基烷基, 苯基; 或者 R<sub>4</sub> 或 R<sub>2</sub> 合起来是 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-亚烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-苯基亚烷基, 邻亚二甲苯基, 2-亚丁烯基或 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-氧杂或氮杂亚烷基; 或者 R<sub>4</sub> 和 R<sub>3</sub> 合起来是 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-亚烷基, 它可以被-O-、-S-、-CO-或-N(R<sub>13</sub>)-间断, 和被羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或-COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)取代;

R<sub>5</sub> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基; 或者 R<sub>5</sub> 与 R<sub>30</sub> 合起来是 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-亚烷基;

R<sub>6</sub> 是氢, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或苯基;

R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 彼此独立地是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基, 或者 R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 合起来是 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-亚烷基;

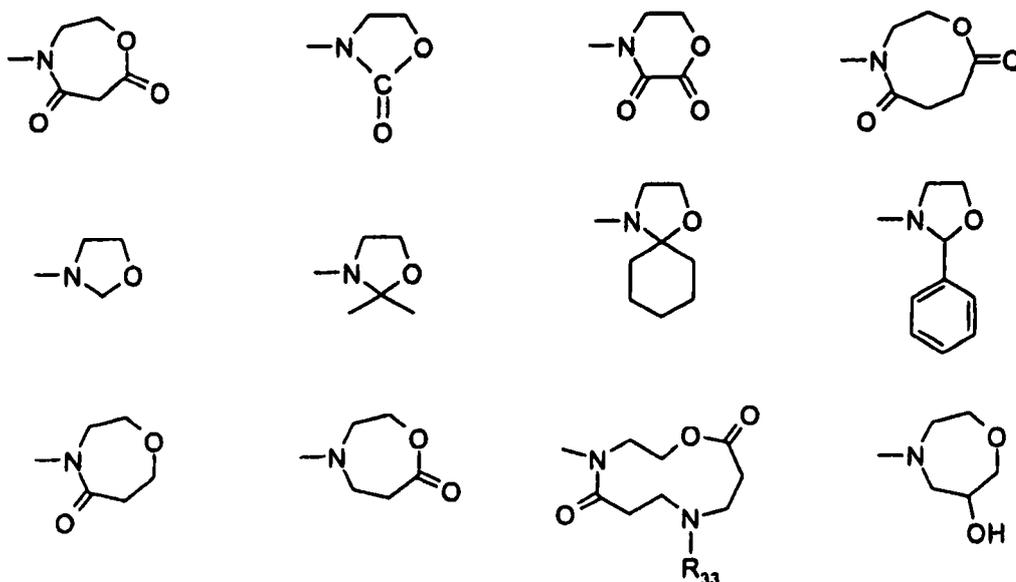
R<sub>10</sub> 是氢, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-苯基烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-羟基烷基或苯基;

R<sub>11</sub> 和 R<sub>12</sub> 彼此独立地是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基, 或者 R<sub>11</sub> 和 R<sub>12</sub> 合起来是 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-亚烷基;

$R_{13}$  是氢, 可以被一个或多个-O-或  $C_3-C_5$ -烯基间断的  $C_1-C_{12}$ -烷基,  $C_7-C_9$ -苯基烷基,  $C_1-C_4$ -羟基烷基,  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-CH_2CH_2COO$  ( $C_1-C_4$ -烷基),  $C_2-C_8$ -烷酰基, 或苯甲酰基;

$R_{30}$  和  $R_{31}$  彼此独立地是氢,  $C_1-C_{18}$ -烷基或者被羟基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $-O-CO-$  ( $C_1-C_4$ -烷基)、 $-CN$  和/或 $-COO$  ( $C_1-C_4$ -烷基) 取代的  $C_1-C_{18}$ -烷基;  $C_3-C_{18}$ -烯基,  $C_5-C_{12}$ -环烷基,  $C_7-C_9$ -苯基烷基,  $C_2-C_{18}$ -烷酰基, 苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是被  $C_1-C_4$ -烷氧基、 $-NR_{33}R_{34}$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-COOH$  或 $-COO$  ( $C_1-C_4$ -烷基) 取代的  $C_2-C_{18}$ -烷酰基、苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是被羟基取代的苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是  $C_3-C_5$ -烯酰基,  $-SO_2$  ( $C_1-C_{12}$ -烷基) 或 $-SO_2-$  ( $C_1-C_{12}$ -烷基苯基); 或是任选地被以下的一个或多个基团间断的 $-CO-NH-C_1-C_{12}$ -烷基或 $-CO-NH-$  ( $C_0-C_{12}$ -亚烷基)  $-N-C=O$ : 亚苯基, 甲基亚苯基, 亚苯基-O-亚苯基, 环己二基, 甲基环己二基, 三甲基环己二基, 降冰片烷二基, [1,3]二氮杂环丁烷-2,4-二酮-1,3-二基, 3-(6-异氰酸基己基) 缩二脲-1,5-二基或 5-(6-异氰酸基己基)-[1,3,5]三氮杂环己烷-2,4,6-三酮-1,3-二基; 或者

$R_{30}$  和  $R_{31}$  与基团-N-L-X 合起来形成下列的环形结构:



$R_{32}$  是氢,  $C_1-C_{18}$  烷基, 或被羟基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $-O-CO-$  ( $C_1-C_4$ -烷基)、 $-CN$  和/或 $-COO$  ( $C_1-C_4$ -烷基) 取代的  $C_1-C_{18}$  烷基;  $C_3-C_{18}$ -烯基,  $C_5-C_{12}$ -环烷基,  $C_7-C_9$ -苯基烷基,  $C_2-C_{18}$ -烷酰基, 苯甲酰基或降

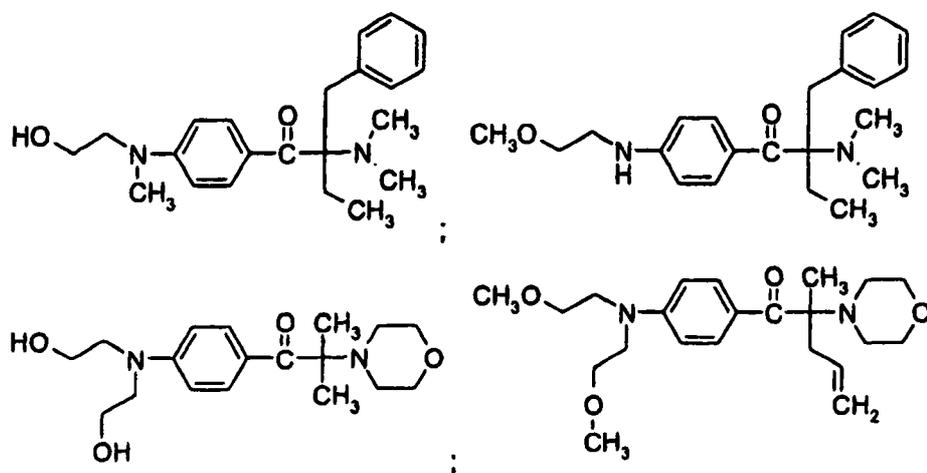
冰片烯酰基；或是被羟基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $-NR_{33}R_{34}$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-COOH$ 或 $-COO(C_1-C_4\text{-烷基})$ 取代的 $C_2$ - $C_{18}$ -烷酰基、苯甲酰基或降冰片烯酰基；或是 $C_3$ - $C_5$ -烯酰基、 $-SO_2-(C_1-C_{12}\text{烷基})$ 或 $-SO_2-(C_1-C_{12}\text{烷基苯基})$ ；或者是任选被以下一个或二个基团间断的 $-CO-NH-C_1-C_{12}\text{-烷基}$ 或 $-CO-NH-(C_0-C_{12}\text{-亚烷基})-N=C=O$ ：亚苯基，甲基亚苯基，亚苯基-O-亚苯基，环己二基，甲基环己二基，三甲基环己二基，降冰片烷二基，[1,3]二氮杂环丁烷-2,4-二酮-1,3-二基，3-(6-异氰酸基己基)缩二脲-1,5-二基或5-(6-异氰酸基己基)-[1,3,5]三氮杂环己烷-2,4,6-三酮-1,3-二基；

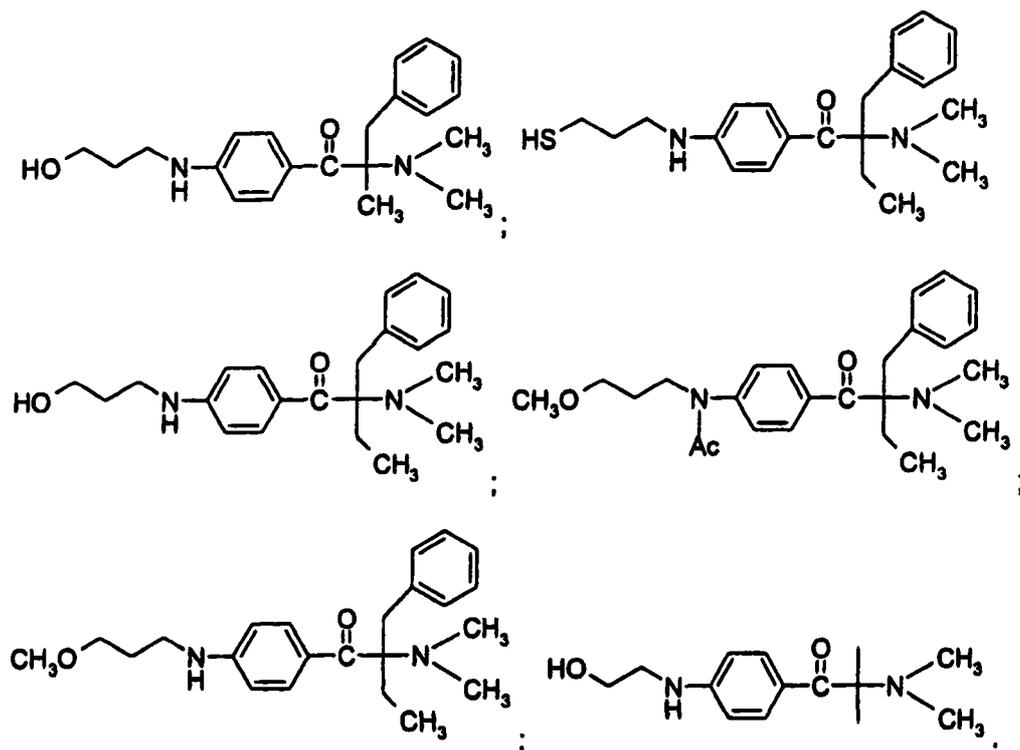
$R_{33}$ 和 $R_{34}$ 彼此独立地是氢， $C_1$ - $C_{12}$ -烷基， $C_2$ - $C_4$ -羟基烷基， $C_3$ - $C_{10}$ 烷氧基烷基， $C_3$ - $C_5$ -烯基， $C_5$ - $C_{12}$ -环烷基， $C_7$ - $C_9$ -苯基烷基，苯基， $C_2$ - $C_{18}$ -烷酰基或苯甲酰基；或者 $R_{33}$ 和 $R_{34}$ 合起来是任选被-O-、-S-或 $-NR_{36}$ 间断的 $C_2$ - $C_8$ -亚烷基，或是任选被羟基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $-O-CO-(C_1-C_4\text{-烷基})$ 或 $-COO(C_1-C_4\text{-烷基})$ 取代的 $C_2$ - $C_8$ -亚烷基；

$R_{35}$ 是 $C_1$ - $C_{18}$ -烷基，羟乙基，2,3-二羟基丙基，环己基，苄基，苯基， $C_1$ - $C_{12}$ -烷基苯基， $-CH_2-COO(C_1-C_{18}\text{-烷基})$ ， $-CH_2CH_2-COO(C_1-C_{18}\text{-烷基})$ 或 $-CH(CH_3)-COO(C_1-C_{18}\text{-烷基})$ ；

$R_{36}$ 是氢，任选地被一个或多个不相邻的-O-原子间断的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基， $C_3$ - $C_5$ -烯基， $C_7$ - $C_9$ -苯烷基， $C_1$ - $C_4$ -羟基烷基， $-CH_2CH_2CN$ ， $-CH_2CH_2COO(C_1-C_4\text{烷基})$ ， $C_2$ - $C_{12}$ -烷酰基或苯甲酰基；

条件是，不包括以下结构：





2. 根据权利要求1的光引发剂，其中

$n$  是 1 或 2;

$L$  是一个连接基团;

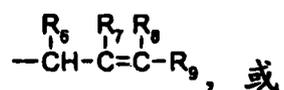
$X$  是  $-O-$ 、 $-S-$  或  $-NR_{32}-$ ;

$Z$  是一个直接键;

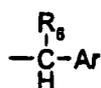
$R_1$  是:

(a) 直链或支链的未被取代的  $C_1-C_{12}$  烷基;

(b) 下式基团



(d) 下式基团



其中  $Ar$  是苯基，它是未被取代的或者被一个或多个  $NO_2$ 、 $-N(R_{10})_2$ 、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_4$ -烷硫基、苯氧基取代;

$R_2$ , 如果  $n$  是 1, 则与  $R_1$  无关地具有  $R_1$  的一种含义;

$R_2$ , 如果  $n$  是 2, 则是  $C_2-C_8$  亚烷基;

$R_3$  是  $C_1-C_4$ -烷基, 被羟基、 $C_1-C_4$  烷氧基取代的  $C_1-C_4$ -烷基;  $C_3-C_5$ -烯基;

$R_4$  与  $R_3$  无关地具有  $R_3$  的一种含义; 或者  $R_4$  与  $R_3$  合起来是可以被-O-, -N( $R_{13}$ )-间断的  $C_4-C_5$ -亚烷基,

$R_5$  是氢;

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  彼此独立地是氢或甲基;

$R_{10}$  是氢,  $C_1-C_4$ -烷基或  $C_3-C_5$ -烯基;

$R_{13}$  是氢或  $C_1-C_4$  烷基;

$R_{30}$  和  $R_{31}$  彼此独立地是氢,  $C_1-C_{12}$  烷基; 或是被羟基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、-O-CO-( $C_1-C_4$  烷基)或-COO( $C_1-C_4$  烷基)取代的  $C_2-C_6$ -烷基; 烯丙基, 环己基或  $C_7-C_9$  苯基烷基; 或是  $C_2-C_{12}$ -烷酰基, 苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是被  $C_1-C_4$ -烷氧基、-COOH 或 COO( $C_1-C_4$ -烷基)取代的  $C_2-C_{12}$ -烷酰基、苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或  $C_3-C_5$ -烯酰基; 或是任选被以下一个或两个基团间断的-CO-NH- $C_1-C_{12}$ -烷基或-CO-NH-( $C_0-C_{12}$ -亚烷基)-N=C=O: 亚苯基, 甲基亚苯基, 亚苯基-O-亚苯基, 环己二基, 甲基环己二基, 三甲基环己二基, 降冰片烷二基, [1,3]二氮杂环丁烷-2,4-二酮-1,3-二基, 3-(6-异氰酸基己基)缩二脲-1,5-二基或 5-(6-异氰酸基己基)-[1,3,5]三氮杂环己烷-2,4,6-三酮-1,3-二基;

$R_{32}$  是氢或  $C_1-C_{12}$ -烷基。

3. 根据权利要求 2 的光引发剂, 其中

$n$  是 1 或 2;

L 是直链或支链  $C_2-C_{18}$ -烷二基;

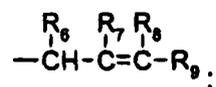
X 是-O-;

Z 是一个直接键;

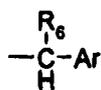
$R_1$  是

(a) 直链或支链的未被取代的  $C_1-C_3$ -烷基;

(b) 下式基团



## (d) 下式基团



其中 Ar 是苯基，它是未被取代的或者被  $CH_3-NO_2$  或  $-N(R_{10})_2$  取代；

$R_2$ ，如果 n 是 1，则与  $R_1$  无关地具有  $R_1$  的一种含义；

$R_2$ ，如果 n 是 2，则是  $C_2-C_8$  亚烷基；

$R_3$  是甲基，

$R_4$  是甲基，或者  $R_4$  与  $R_3$  合起来是被 -O- 间断的  $C_5$ -亚烷基；

$R_5$  是氢；

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  是氢；

$R_{10}$  是氢；

$R_{30}$  和  $R_{31}$  彼此独立地是氢、 $C_1-C_{12}$  烷基；或是被羟基取代的  $C_2-C_6$ -烷基； $C_1-C_4$ -烷氧基， $-O-CO-(C_1-C_4\text{-烷基})$ ，或  $C_3-C_5$ -烯酰基。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的光引发剂，其中 n 是 1 或 2， $R_1$  是苄基、4-氨基苄基、丙基或烯丙基， $R_2$  是乙基或  $C_2-C_8$  亚烷基。

5. 一种组合物，其中含有

(A) 至少一种烯属不饱和化合物；

(B) 一种权利要求 1 中定义的式 I 的光引发剂。

6. 权利要求 1 中定义的式 I 化合物作为光引发剂固化权利要求 5 的组合物的应用。

7. 权利要求 1 中定义的式 I 化合物制备多功能光引发剂的应用。

## 功能化学引发剂

本发明涉及 $\alpha$ -氨基酮的新衍生物，它们作为光引发剂在烯属不饱和化合物光聚合中的应用，以及它们在制备多功能光引发剂中的应用。

$\alpha$ -氨基酮化合物是众所周知的光引发剂。商品实例有 Irgacure 369<sup>®</sup>和 Irgacure 907<sup>®</sup>。

在例如 EP 138 754 A2 中描述了苯基的 4 位上有一个氨基的 $\alpha$ -氨基酮的衍生物。

欧洲专利出版物 EP 284561 B1 描述了化学式为  $\text{Ar-CO-C}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{-N}(\text{R}_3\text{R}_4)$  或  $\text{Ar-CO-C}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{-X-C}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{-CO-Ar}$  或  $\text{Ar-CO-C}(\text{R}_1\text{NR}_3\text{R}_4)\text{-Y-C}(\text{R}_1\text{NR}_3\text{R}_4)\text{-CO-Ar}$  的光引发剂，其中 Ar 是例如可任选被  $\text{NR}_7\text{R}_8$  取代的苯基。

欧洲专利出版物 EP 1357 117 A2 描述了通过 1-{4-[二-(2-羟基乙基)氨基]}-2-甲基-2-吗啉基-1-丙酮或 2-(二甲基氨基)-1-{4-[(2-羟基乙基)甲基氨基]苯基}-2-苯基甲基-1-丁酮与 $\epsilon$ -己内酯反应得到的新的氨基酮衍生物。

美国专利 6 022 906 描述了化学式为  $\text{Y-X-Ar-CO-C}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{-N}(\text{R}_3\text{R}_4)$  的光引发剂，其限制条件是，至少一个基团被 SH 取代。这些光引发剂是用例如 1-[4-(3-羟丙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-2-苄基丙-1-酮或 1-[4-(3-羟丙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-2-苄基丁-1-酮制备的。这些中间体化合物未被作为光引发剂介绍过。

美国专利 4 992 547 公开了化学式为  $\text{Ar-CO-C}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{-N}(\text{R}_3\text{R}_4)$  的氨基芳基酮光引发剂，例如 2-甲基-1-[4-(N-(2-羟基乙基)-N-甲基氨基)苯基]-2-二甲基氨基丙-1-酮。

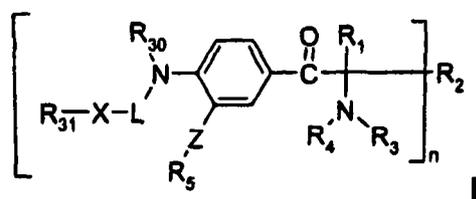
当前越来越需要减小固化前挥发性有机组分的排放和残余的光引发剂组分从固化产品中迁移和/或排出，同时要保持高的引发剂效率。例如，用来在塑料食品包装上印刷的油墨应当完全符合涂布和/或印刷的塑料中可抽提化合物最小的标准。这种污染会引起食品的沾污和气味问题。另外，对于其它的涂料组合物，减小活性物质的迁移很重要，这种迁移可能造成其它的不良后果，例如对基底的粘附性减小或者发

黄。

一种方法是使用分子尺寸大的光引发剂以便降低在固化涂层或油墨组合物中可迁移和/或可抽提的残余光引发剂组分的含量。这类聚合的光引发剂公开在例如 EP 0 161 463 A1 中，包括一种市场上可购得的化合物 Fratelli-Lamberti 的 KIP 100。然而，聚合型光引发剂常常是高度粘稠的，这造成操作困难。

本发明要解决的问题是提供 $\alpha$ -氨基酮光引发剂，它们的反应活性高，气味小，迁移性低，而且能与本申请中列出的试剂例如酸、醛、酮等反应，形成多功能的光引发剂。

本发明涉及式 I 的光引发剂



其中

$n$  是 1 或 2;

$L$  是一个连接基团;

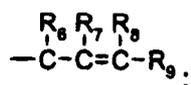
$X$  是  $-O-$ ,  $-S-$  或  $-NR_{32}-$ ;

$Z$  是一个直接键,  $-CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  或  $-NR_{10}-$ ;

$R_1$  是

(a) 直链或支链的  $C_1-C_{12}$ -烷基，它是未被取代的或者被一个或多个  $C_1-C_4$ -烷氧基、苯氧基、卤素或苯基基团取代;

(b) 一个下式基团

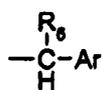


(c) 一个下式基团



其中  $q$  是 0、1、2 或 3; 或者

## (d) 一个下式基团



其中 Ar 是未被取代的或者被一个或多个以下基团取代的苯基；卤素，OH，NO<sub>2</sub>，-N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>，C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基，另外被 OH、卤素、N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、-COO (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基)、-CO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub> 或 -OCO (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基) 取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基，另外被 -COO (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基) 或 -CO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub> 取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基；-OCO (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基)，C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基，苯氧基，-COO (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基)，-CO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub>，苯基或苯甲酰基；其中 n 是 1-20；

R<sub>2</sub>，如果 n 是 1，则与 R<sub>1</sub> 无关地具有 R<sub>1</sub> 的含义之一；或者 R<sub>1</sub> 与 R<sub>2</sub> 一起形成下式的环



其中 m 是 1 或 2；

R<sub>2</sub>，如果 n 是 2，则是一个直接键，C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-亚烷基，亚环己基，亚二甲苯基，二羟基亚二甲苯基，C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-链烯二基，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-链二烯二基或二戊烯二基；

R<sub>3</sub> 是氢，C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基，被一个或多个羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、-CN、-COO (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基) 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯基，C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-环烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-苯基烷基；

R<sub>4</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，被一个或多个羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、-CN-COO (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基) 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯基，C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-环烷基，C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-苯基烷基，苯基；或者 R<sub>4</sub> 或 R<sub>2</sub> 合起来是 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-亚烷基，C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-苯基亚烷基，邻亚二甲苯基，2-亚丁烯基或 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-氧杂或氮杂亚烷基；或者 R<sub>4</sub> 和 R<sub>3</sub> 合起来是 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-亚烷基，它可以被 -O-、-S-、-CO- 或 -N(R<sub>13</sub>) 间断，和被羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或 -COO (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基) 取代；

R<sub>5</sub> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；或者 R<sub>5</sub> 与 R<sub>30</sub> 合起来是 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-亚烷基；

$R_6$  是氢,  $C_1-C_8$ -烷基或苯基;

$R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  彼此独立地是氢或  $C_1-C_4$ -烷基, 或者  $R_7$  和  $R_8$  合起来是  $C_3-C_7$ -亚烷基;

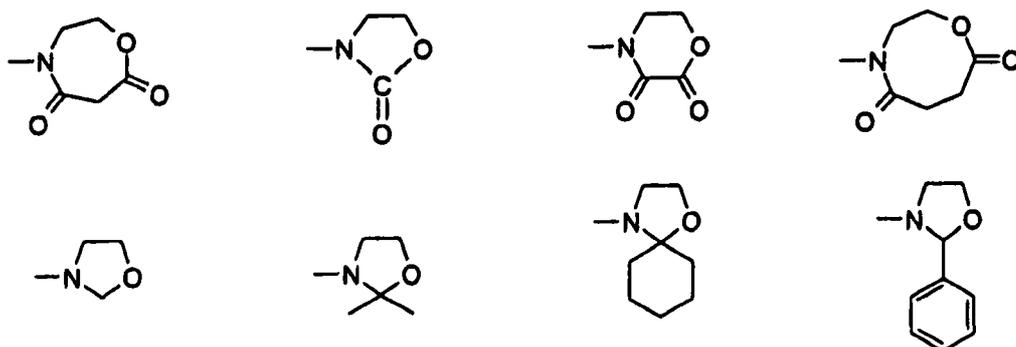
$R_{10}$  是氢,  $C_1-C_8$  烷基,  $C_3-C_5$ -烯基,  $C_7-C_9$ -苯基烷基,  $C_1-C_4$ -羟基烷基或苯基;

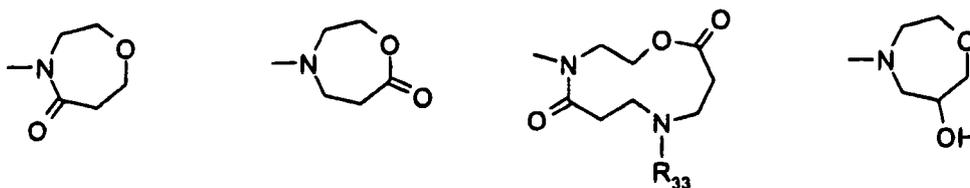
$R_{11}$  和  $R_{12}$  彼此独立地是氢或  $C_1-C_4$ -烷基, 或者  $R_{11}$  和  $R_{12}$  合起来是  $C_3-C_7$ -亚烷基;

$R_{13}$  是氢, 可以被一个或多个-O-或  $C_3-C_5$ -烯基间断的  $C_1-C_{12}$ -烷基,  $C_7-C_9$ -苯基烷基,  $C_1-C_4$ -羟基烷基,  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-CH_2CH_2COO$  ( $C_1-C_4$ -烷基),  $C_2-C_8$ -烷酰基, 或苯甲酰基;

$R_{30}$  和  $R_{31}$  彼此独立地是氢,  $C_1-C_{18}$ -烷基或者被羟基、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $-O-CO-$  ( $C_1-C_4$ -烷基)、 $-CN$  和/或 $-COO$  ( $C_1-C_4$ -烷基) 取代的  $C_1-C_{18}$ -烷基;  $C_3-C_{18}$ -烯基,  $C_5-C_{12}$ -环烷基,  $C_7-C_9$ -苯基烷基,  $C_2-C_{18}$ -烷酰基, 苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是被  $C_1-C_4$ -烷氧基、 $-NR_{33}R_{34}$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-COOH$  或 $-COO$  ( $C_1-C_4$ -烷基) 取代的  $C_2-C_{18}$ -烷酰基、苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是被羟基取代的苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是  $C_3-C_5$ -烯酰基,  $-SO_2$  ( $C_1-C_{12}$ -烷基) 或 $-SO_2-$  ( $C_1-C_{12}$ -烷基苯基); 或是任选地被以下的一个或多个基团间断的 $-CO-NH-C_1-C_{12}$ -烷基或 $-CO-NH-$  ( $C_0-C_{12}$ -亚烷基)  $-N-C=O$ : 亚苯基, 甲基亚苯基, 亚苯基-O-亚苯基, 环己二基, 甲基环己二基, 三甲基环己二基, 降冰片烷二基, [1,3]二氮杂环丁烷-2,4-二酮-1,3-二基, 3-(6-异氰酸基己基)缩二脲-1,5-二基或 5-(6-异氰酸基己基)-[1,3,5]三氮杂环己烷-2,4,6-三酮-1,3-二基; 或者

$R_{30}$  和  $R_{31}$  与基团-N-L-X 合起来形成下列的环形结构:





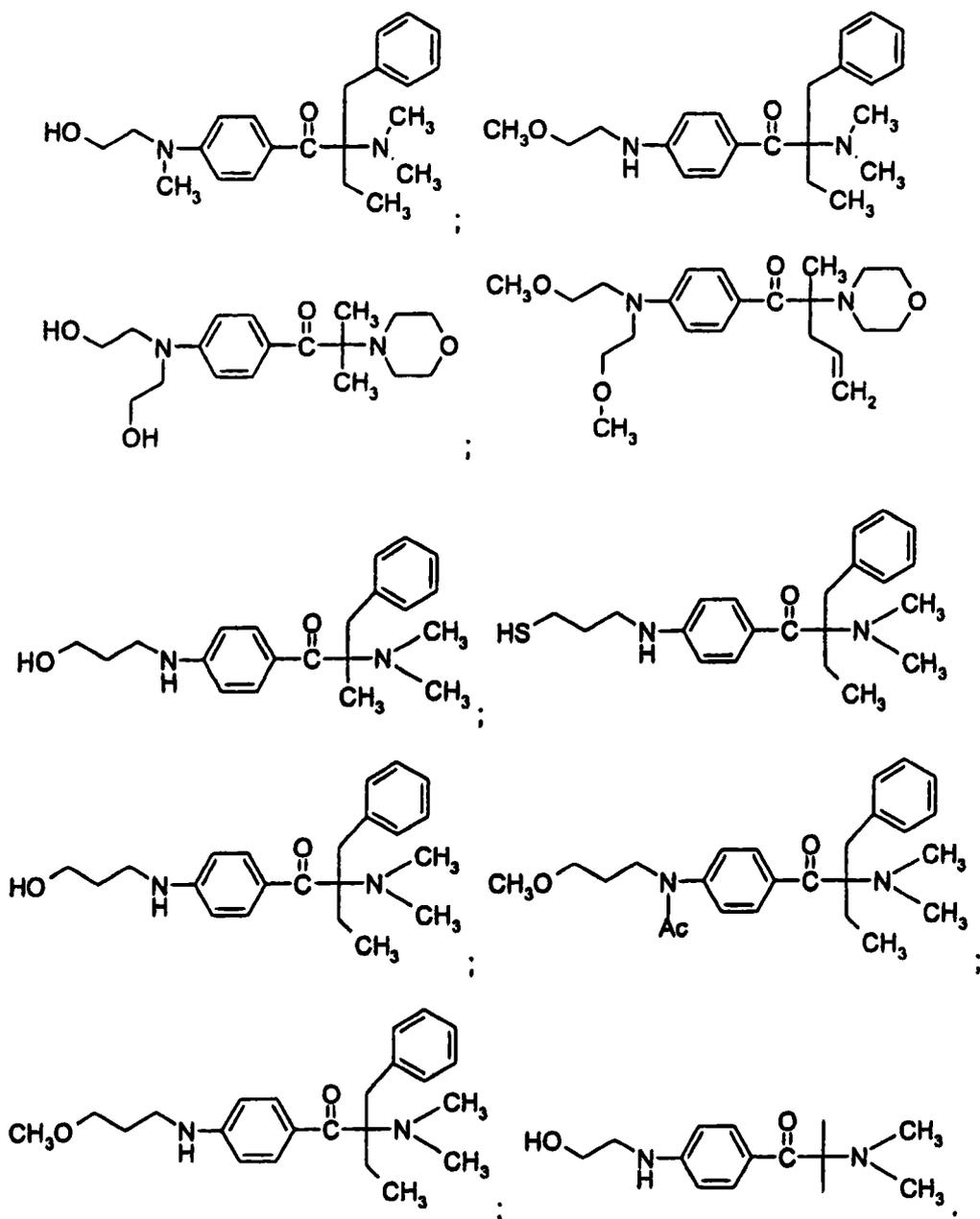
$R_{32}$  是氢,  $C_1$ - $C_{18}$  烷基, 或被羟基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $-O-CO-$  ( $C_1$ - $C_4$ -烷基)、 $-CN$  和/或 $-COO$  ( $C_1$ - $C_4$ -烷基) 取代的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基;  $C_3$ - $C_{18}$ -烯基,  $C_5$ - $C_{12}$ -环烷基,  $C_7$ - $C_9$ -苯基烷基,  $C_2$ - $C_{18}$ -烷酰基, 苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是被羟基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $-NR_{33}R_{34}$ 、 $-SR_{35}$ 、 $-COOH$  或 $-COO$  ( $C_1$ - $C_4$ -烷基) 取代的  $C_2$ - $C_{18}$ -烷酰基、苯甲酰基或降冰片烯酰基; 或是  $C_3$ - $C_5$ -烯酰基、 $-SO_2-$  ( $C_1$ - $C_{12}$  烷基) 或 $-SO_2-$  ( $C_1$ - $C_{12}$ -烷基苯基); 或者是任选被以下一个或二个基团间断的 $-CO-NH-C_1$ - $C_{12}$ -烷基或 $-CO-NH-$  ( $C_0$ - $C_{12}$ -亚烷基)- $N=C=O$ : 亚苯基, 甲基亚苯基, 亚苯基- $O$ -亚苯基, 环己二基, 甲基环己二基, 三甲基环己二基, 降冰片烷二基, [1,3]二氮杂环丁烷-2,4-二酮-1,3-二基, 3-(6-异氰酸基己基)缩二脲-1,5-二基或 5-(6-异氰酸基己基)-[1,3,5]三氮杂环己烷-2,4,6-三酮-1,3-二基;

$R_{33}$  和  $R_{34}$  彼此独立地是氢,  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基,  $C_2$ - $C_4$ -羟基烷基,  $C_3$ - $C_{10}$  烷氧基烷基,  $C_3$ - $C_5$ -烯基,  $C_5$ - $C_{12}$ -环烷基,  $C_7$ - $C_9$ -苯基烷基, 苯基,  $C_2$ - $C_{18}$ -烷酰基或苯甲酰基; 或者  $R_{33}$  和  $R_{34}$  合起来是任选被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR_{36}$ 间断的  $C_2$ - $C_8$ -亚烷基, 或是任选被羟基、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $-O-CO-$  ( $C_1$ - $C_4$ -烷基) 或 $-COO$  ( $C_1$ - $C_4$ -烷基) 取代的  $C_2$ - $C_8$ -亚烷基;

$R_{35}$  是  $C_1$ - $C_{18}$ -烷基, 羟乙基, 2,3-二羟基丙基, 环己基, 苄基, 苯基,  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基苯基,  $-CH_2-COO$  ( $C_1$ - $C_{18}$ -烷基),  $-CH_2CH_2-COO$  ( $C_1$ - $C_{18}$ -烷基) 或 $-CH(CH_3)-COO$  ( $C_1$ - $C_{18}$ -烷基);

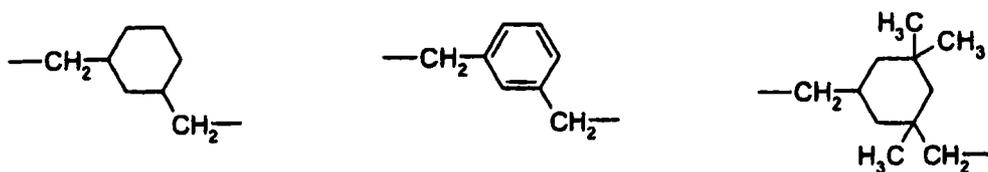
$R_{36}$  是氢, 任选地被一个或多个不相邻的 $-O-$ 原子间断的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基,  $C_3$ - $C_5$ -烯基,  $C_7$ - $C_9$ -苯烷基,  $C_1$ - $C_4$ -羟基烷基,  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-CH_2CH_2COO$  ( $C_1$ - $C_4$  烷基),  $C_2$ - $C_{12}$ -烷酰基或苯甲酰基;

条件是, 不包括以下结构:



定义:

合适的连接基团是直链或支链的  $C_2-C_{18}$ -烷二基, 或是任选被一个或多个不相邻的 O 原子和/或任选地被一个或多个羟基取代的  $C_2-C_{18}$ -烷二基。其它合适的连接基团是 1,3-环己二基, 1,4-环己二基, 4-甲基-1,3-环己二基, 或选自以下结构:





在本定义中，单独的或组合使用的“烷基”一词代表直链或支链的烷基基团，在每种情形都给出碳原子数的上限和下限。

单独的或组合使用的“烷氧基”一词代表式烷基-O-基团，其中的“烷基”一词具有前面给出的意义。

单独的或组合使用的“烯基”一词，是指有一个或多个双键并含有给出数目的碳原子的直链或支链烃基。

单独的或组合使用的“烷酰基”一词，是指由烷基羧酸衍生的酰基，其中的烷是指以上对烷基定义的基团。烷酰基的实例包括乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、4-甲基戊酰基等。

单独的或组合使用的“烯酰基”一词，是指由烯基羧酸衍生的酰基，其中的烯是指以上对烯基定义的基团。

单独的或组合使用的“链二烯”一词，包括有至少两个碳碳双键并含有给定数目的碳原子的化合物。

所有这些化合物都有至少一个碱性的氨基，因此可以通过加入酸转化成相应的盐。该酸可以是无机酸或有机酸。这些酸的实例是 HCl、HBr、 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 、一元或多元羧酸，例如乙酸、油酸、琥珀酸、癸二酸、酒石酸或  $CF_3COOH$ ，以及磺酸，例如  $CH_3SO_3H$ 。

优选的光引发剂：

一种式 I 化合物，其中

n 是 1 或 2；

L 是一个连接基团；

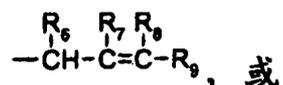
X 是 -O-、-S- 或 -NR<sub>32</sub>-；

Z 是一个直接键；

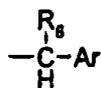
R<sub>1</sub> 是：

(a) 直链或支链的未被取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；

(b) 下式基团



## (d) 下式基团



其中 Ar 是苯基，它是未被取代的或者被一个或多个 NO<sub>2</sub>、-N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷硫基、苯氧基取代；

R<sub>2</sub>，如果 n 是 1，则与 R<sub>1</sub> 无关地具有 R<sub>1</sub> 的一种含义；

R<sub>2</sub>，如果 n 是 2，则是 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基；

R<sub>3</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，被羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯基；

R<sub>4</sub> 与 R<sub>3</sub> 无关地具有 R<sub>3</sub> 的一种含义；或者 R<sub>4</sub> 与 R<sub>3</sub> 合起来是可以被-O-、-N(R<sub>13</sub>)-间断的 C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-亚烷基，

R<sub>5</sub> 是氢；

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 彼此独立地是氢或甲基；

R<sub>10</sub> 是氢，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基或 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯基；

R<sub>13</sub> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

R<sub>30</sub> 和 R<sub>31</sub> 彼此独立地是氢，C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；或是被羟基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、-O-CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基) 或 -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基) 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烷基；烯丙基，环己基或 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 苯基烷基；或是 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-烷酰基，苯甲酰基或降冰片烯酰基；或是被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、-COOH 或 COO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基) 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-烷酰基、苯甲酰基或降冰片烯酰基；或 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯酰基；或是任选被以下一个或两个基团间断的 -CO-NH-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基或 -CO-NH-(C<sub>0</sub>-C<sub>12</sub>-亚烷基) -N=C=O：亚苯基，甲基亚苯基，亚苯基-O-亚苯基，环己二基，甲基环己二基，三甲基环己二基，降冰片烷二基，[1,3]二氮杂环丁烷-2,4-二酮-1,3-二基，3-(6-异氰酸基己基) 缩二脲-1,5-二基或 5-(6-异氰酸基己基)-[1,3,5]三氮杂环己烷-2,4,6-三酮-1,3-二基；

R<sub>32</sub> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基。

特别优选的是这样的式 I 化合物，其中

n 是 1 或 2；

L 是直链或支链 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-烷二基；

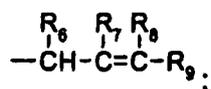
X 是-O-；

Z 是一个直接键；

**R<sub>1</sub>** 是

(a) 直链或支链的未被取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-烷基;

(b) 下式基团



(d) 下式基团



其中 Ar 是苯基，它是未被取代的或者被 CH<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> 或 -N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub> 取代;

R<sub>2</sub>, 如果 n 是 1, 则与 R<sub>1</sub> 无关地具有 R<sub>1</sub> 的一种含义;

R<sub>2</sub>, 如果 n 是 2, 则是 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基;

R<sub>3</sub> 是甲基,

R<sub>4</sub> 是甲基, 或者 R<sub>4</sub> 与 R<sub>3</sub> 合起来是被 -O- 间断的 C<sub>5</sub>-亚烷基;

R<sub>5</sub> 是氢;

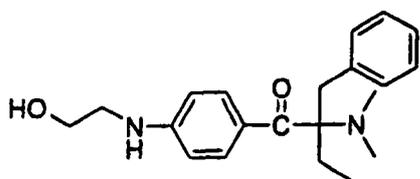
R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 是氢;

R<sub>10</sub> 是氢;

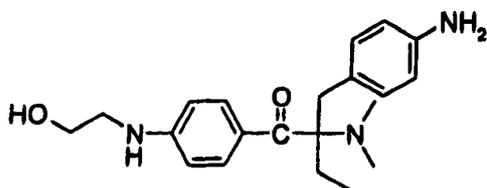
R<sub>30</sub> 和 R<sub>31</sub> 彼此独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基; 或是被羟基取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烷基; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基, -O-CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基), 或 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-烯酰基。

其中 R<sub>1</sub> 是苄基、4-氨基苄基、丙基或烯丙基, 且 R<sub>2</sub> 是乙基或 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基的式 I 的光引发剂, 具有特别高的反应活性。

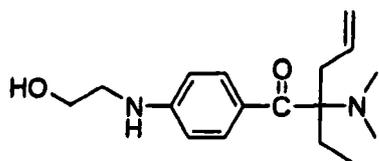
实例



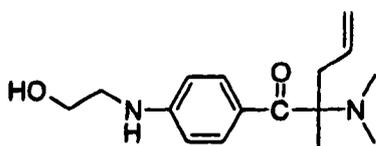
2-苄基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮



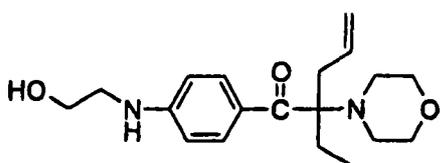
2-[(4-氨基苯基)甲基]-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮



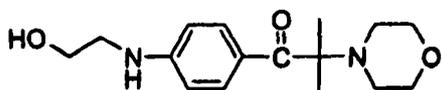
2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-戊-4-烯-1-酮



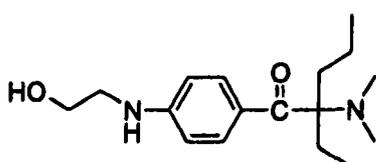
1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-甲基-2-二甲基氨基-1-戊-4-烯-1-酮



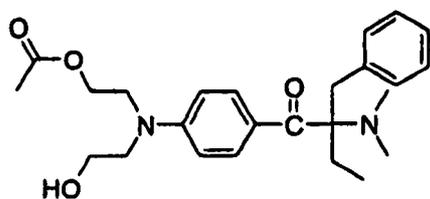
2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-(吗啉-4-基)-1-戊-4-烯-1-酮



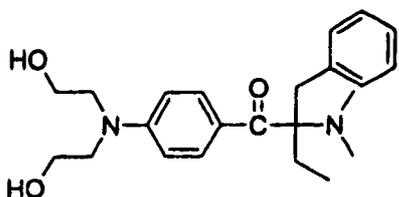
1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-甲基-2-(吗啉-4-基)-1-丙酮



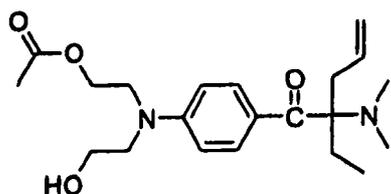
2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-戊-1-酮



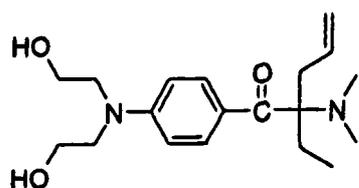
2-苄基-2-二甲基氨基-1-[[4-(2-乙酰氧基乙基-2-羟基乙基氨基)苯基]苯基]-1-丁酮



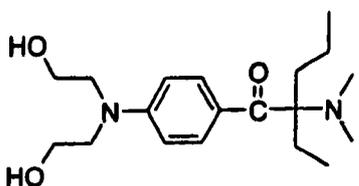
2-苄基-1-[[4-[二(2-羟基乙基)氨基]苯基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮



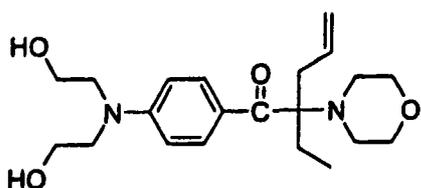
2-二甲基氨基-1-[[4-(2-乙酰氧基乙基-2-羟基乙基氨基)苯基]-2-乙基-1-戊-4-烯-1-酮



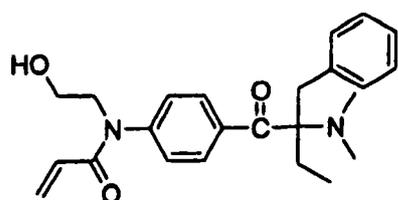
2-二甲基氨基-1-[[4-[二(2-羟基乙基)氨基]苯基]-2-乙基-1-戊-4-烯-2-酮



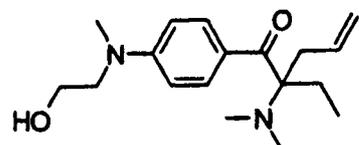
2-二甲基氨基-1-[[4-[二(2-羟基乙基)氨基]苯基]-2-乙基-1-戊-1-酮



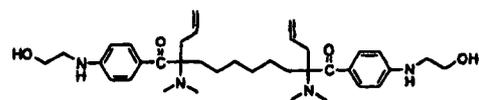
1-[[4-[二(2-羟基乙基)氨基]苯基]-2-乙基-2-吗啉-4-基]-1-戊-4-烯-1-酮



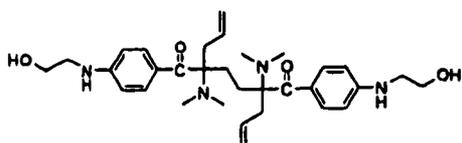
2-苄基-1-[[4-[(2-羟基乙基)丙烯酰氨基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮



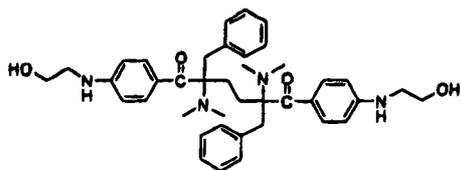
2-二甲基氨基-2-乙基-1-[[4-[(2-羟基乙基)甲基氨基]苯基]戊-4-烯-1-酮



2,8-二烯丙基-2,8-双二甲基氨基-1,9-二[[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]壬-1,9-二酮



2,5-二烯丙基-2,5-双二甲基氨基-1,6-二[[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]己-1,6-二酮

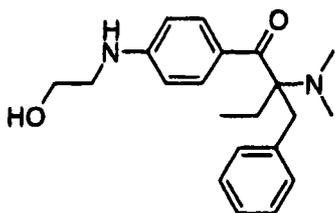


2,5-二苄基-2,5-双二甲基氨基-1,6-二[[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]己-1,6-二酮

新光引发剂的制备:

式 I 化合物可以从已知的酮出发利用 C-烷基化或 C-苄基化来制备。氨基-NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> 优选在烷基化或苄基化之前引入。该合成按照 EPO 284561 B1 或 US 5077402 中所述的反应步骤序列进行。

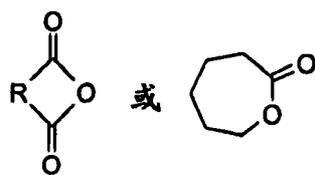
例如，可以使用一种卤代芳基酮，例如 4-氟丙基苯基酮，作为起始酮使用。在溴化后引入二甲基氨基，随后进行苄基化反应。然后在亲核置换反应中用乙醇胺置换卤素。得到以下关键化合物。



以上的关键化合物（实施例 1，称为离析物（Educt）E）或实施例 2-18 的化合物可以进一步与例如下面列出的试剂反应。以下各单中的基团 R 可以带有所示的 1-n 个官能基团。如果 n>1，则该多官能试剂可以与 1-n 当量的离析物（例如 E）反应。

可以与 E 反应的试剂是：

1) 酸，酰基卤，直链或支链的酸酐，COCl<sub>2</sub> 或内酯  
Educt E 和 R-COOH, R-COCl, R-CO-O-CO-R,



反应

得到酰胺（A）、酯（B）或酰胺-酯化合物（AB）、（ABR）。

|   |   |   |    |     |
|---|---|---|----|-----|
|   |   |   |    |     |
| E | A | B | AB | ABR |

环形酰胺-酯化合物（ABR）的实例是：

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
|     |     |     |     |     |
| 中间体 | 7-环 | 5-环 | 6-环 | 8-环 |

## 2) 与酸酐或酮反应

Educt E 和 R-CHO, R-CO-R

得到 2-噁唑烷化合物 (A) 或 2-噁唑烷化合物 (B), 并进一步得到环形产物。

|   |   |  |  |  |  |
|---|---|--|--|--|--|
|   |   |  |  |  |  |
| A | B |  |  |  |  |

## 3) 与异氰酸酯反应

Educt E 与 R-N=C=O

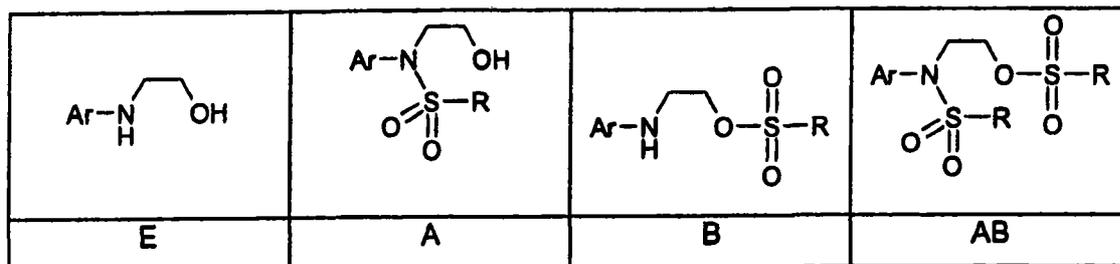
得到脲衍生物 (A) 或氨基甲酸酯衍生物 (B) 或脲-氨基甲酸酯衍生物 (AB) 或环形的脲-氨基甲酸酯衍生物 (ABR)。

|   |   |    |     |
|---|---|----|-----|
|   |   |    |     |
| A | B | AB | ABR |

## 4) 与磺酰氯反应

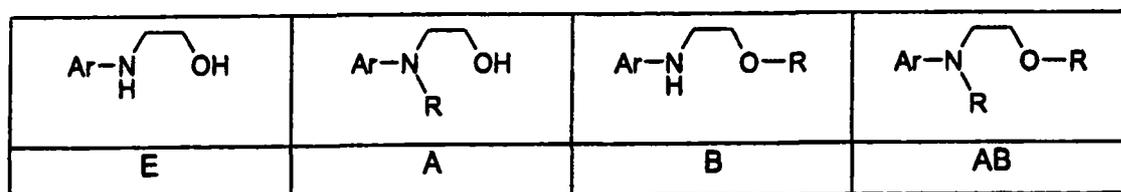
Educt E 和 R-SO<sub>2</sub>-Cl 反应

得到磺酰胺衍生物 (A), 磺酸酯 (B) 或磺酰胺-磺酸衍生物 (AB)。

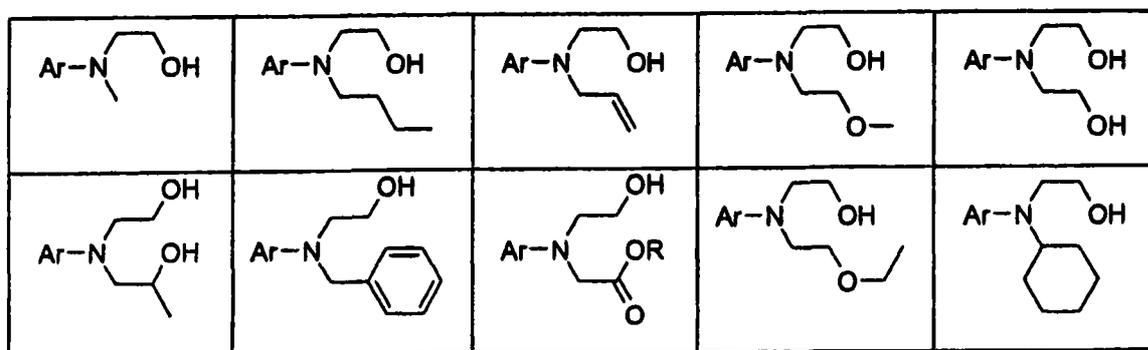


## 5) 烷基化, 与 R-X 反应

Educt E 与 R-卤素或 R-O-SO<sub>2</sub>-R' 或其它已知的烷基化试剂反应, 得到胺 (A)、醚 (B) 或胺-醚衍生物 (AB)。



实例是:

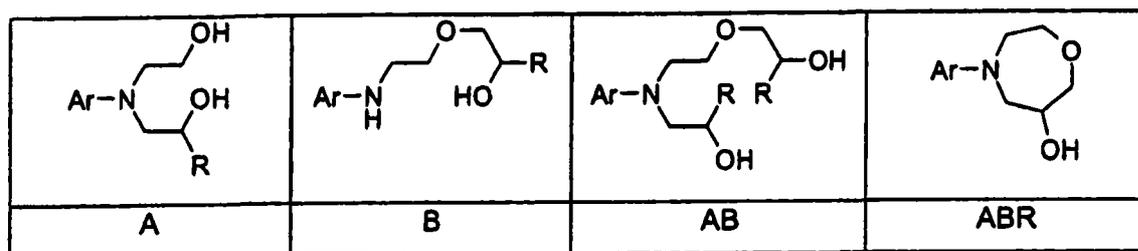


这样得到的化合物可以如 1)、2)、3)、4)、6)、7) 或 8) 中所述, 作为起始物 E' 使用。

## 6) 与环氧化物或表氯醇反应

Educt E 与 或

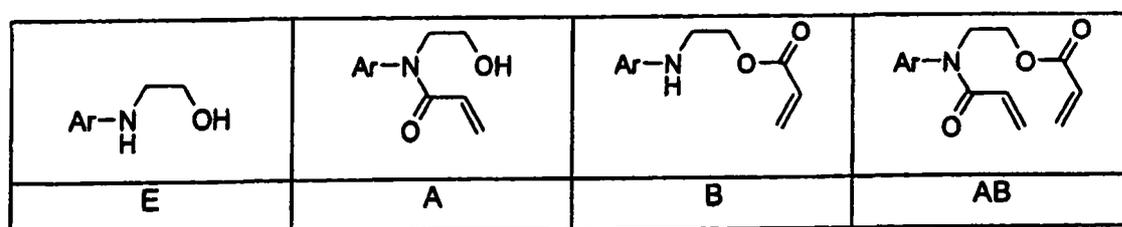
得到羟基烷基胺化合物 (A) 或羟基烷基醚化合物 (B) 或羟基胺-羟基烷基醚化合物 (AB) 或环形羟基烷基胺-羟基烷基醚化合物 (ABR)。



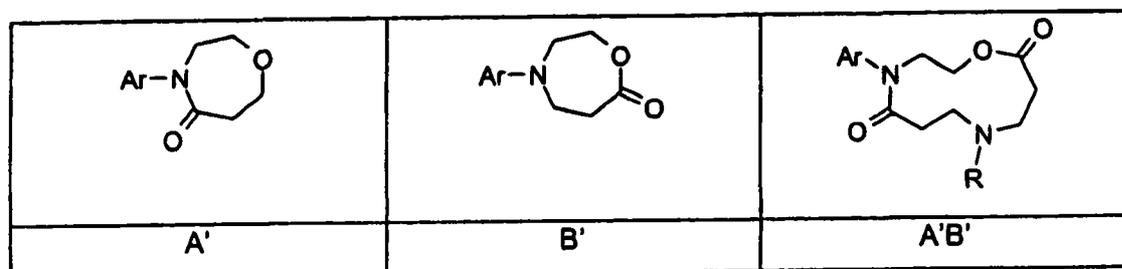
## 7) 与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯反应

Educt E 和  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  或  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$  或与相应的酰基氯反应

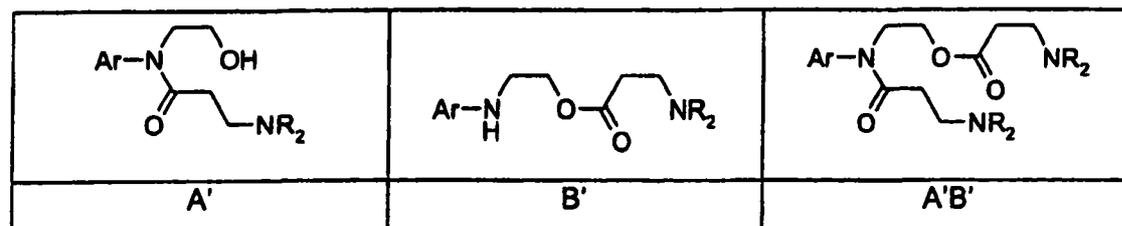
得到丙烯酰胺 (A) 或丙烯酸酯 (B) 或酰胺-酯化合物 (AB)。



由以上化合物通过分子内 Michael 加成反应得到的环形化合物实例

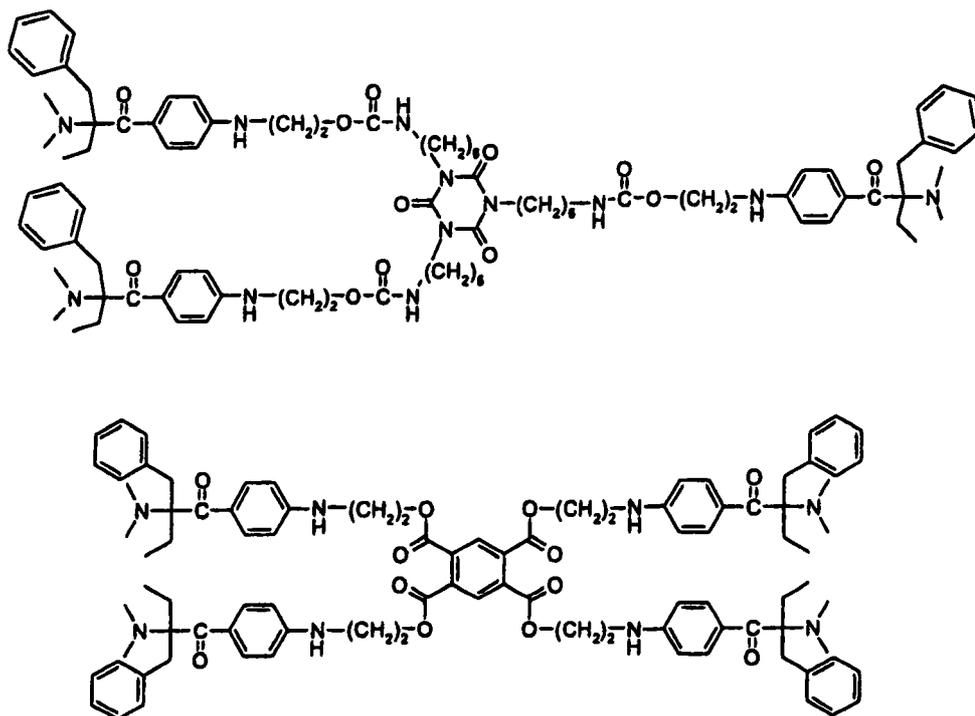


7a) 丙烯酰胺 (A)、丙烯酸酯 (B) 或酰胺-酯化合物 (AB) 可以与胺反应, 得到



7b) 丙烯酰胺 (A)、丙烯酸酯 (B) 或酰胺-酯化合物 (AB) 可

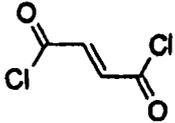
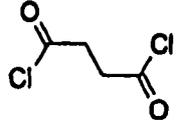
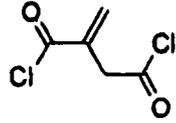
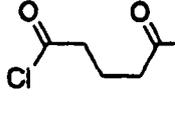
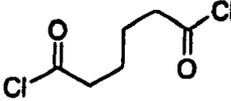
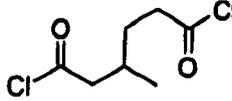
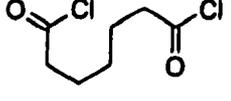
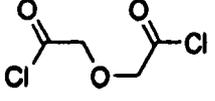
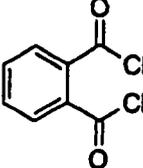
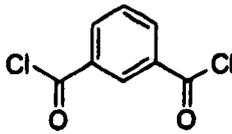
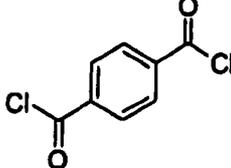
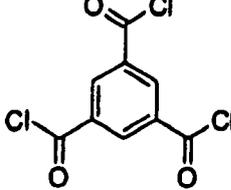
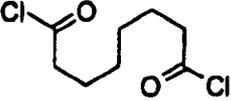
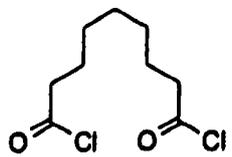
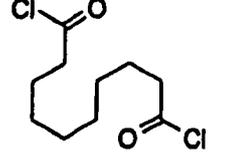
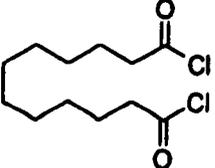
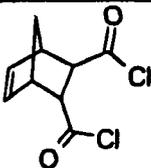




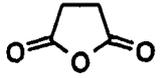
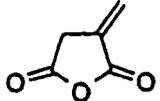
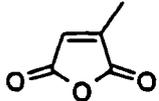
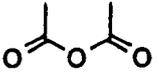
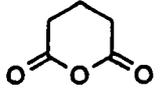
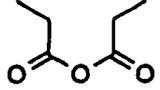
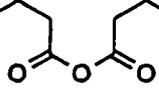
### 二聚或低聚产物:

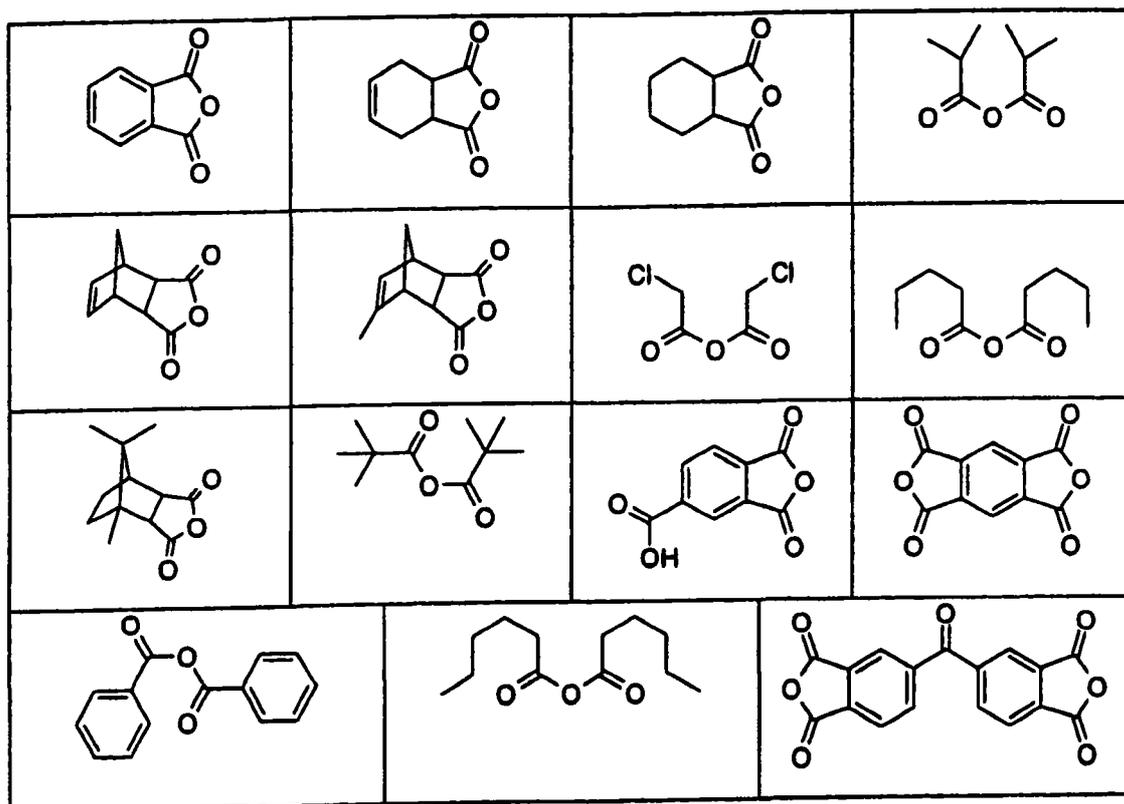
实施例 1-18 的化合物可以与以下酰基卤、酸酐、二元或多元羧酸、二醛或聚醛、二异氰酸酯或低聚异氰酸酯、双环氧化物或低聚环氧化物、二胺或多胺、二醇或低聚醇、二硫醇或多硫醇反应，得到二聚或多聚产物。

## 工业上重要的酰基氯:

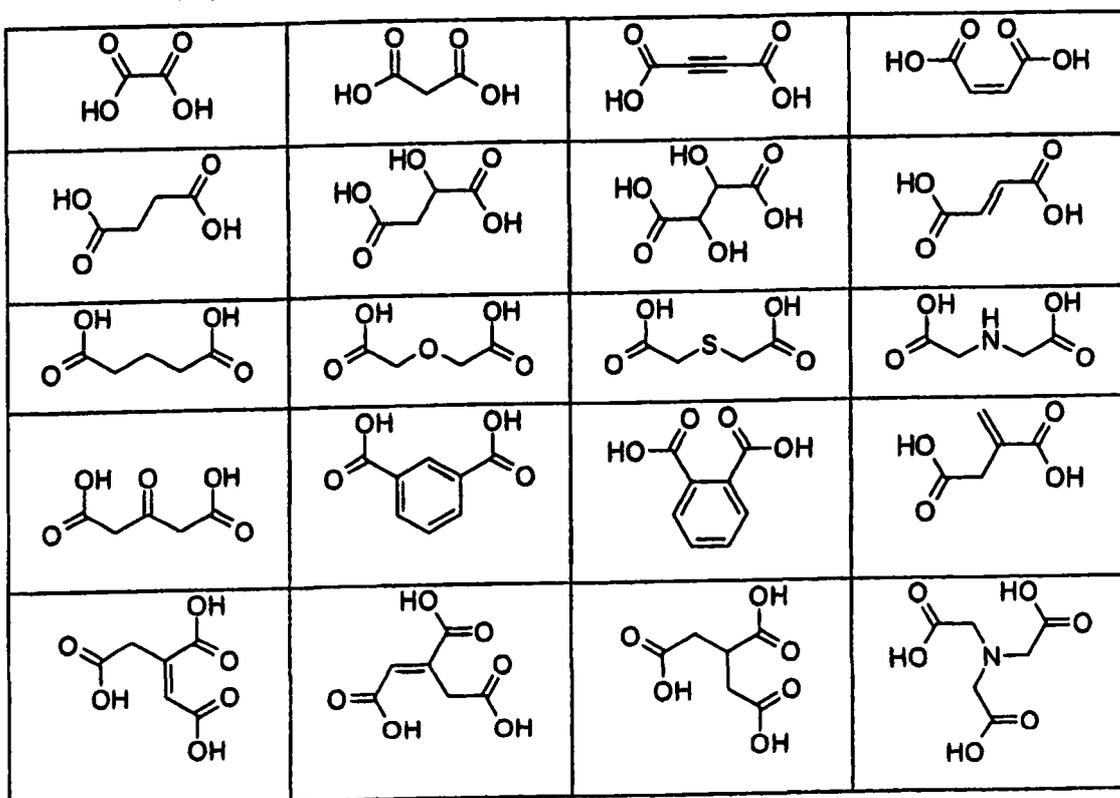
|  |   |  |   |
|--|---|--|---|
|   |  |   |  |
|   |  |  |  |
|   |  |  |  |
|   |  |  |  |
|  |   |  |   |

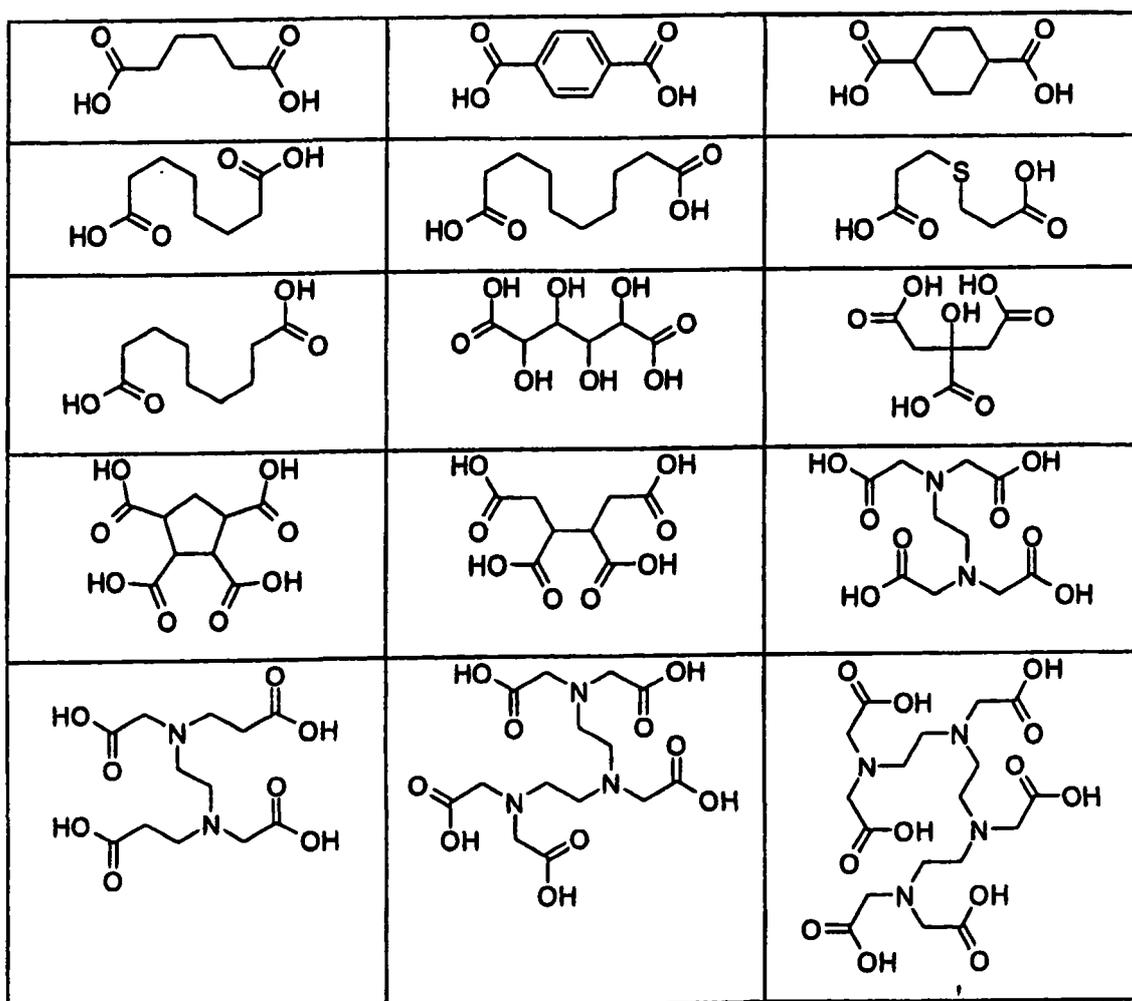
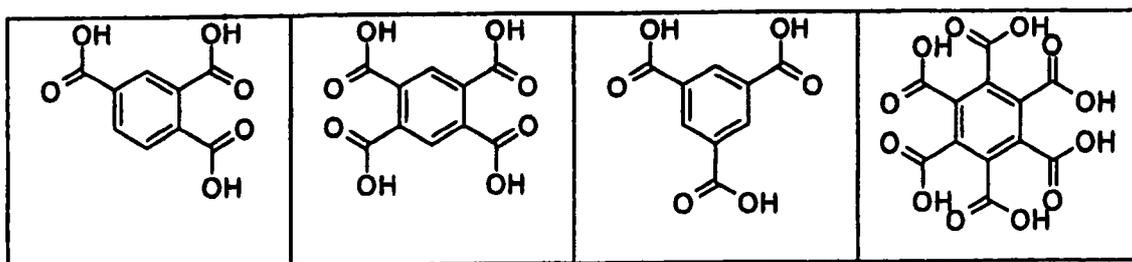
## 工业上重要的酸酐:

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

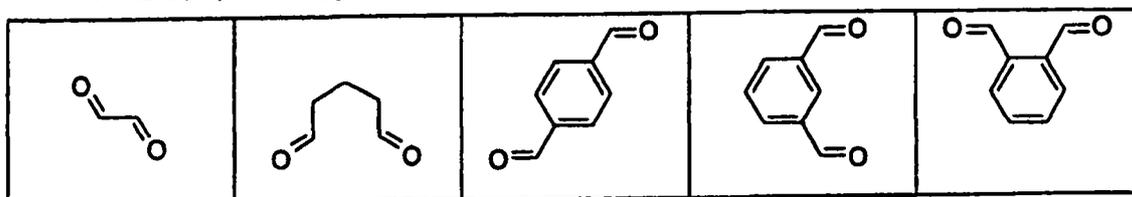


### 工业上重要的二元或多元羧酸

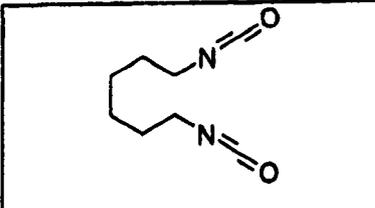
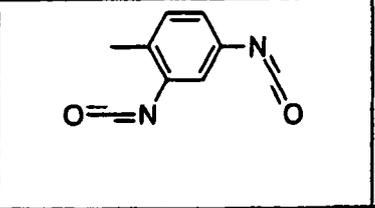
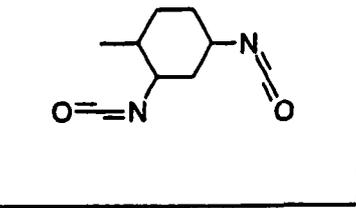
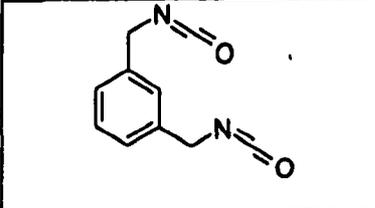
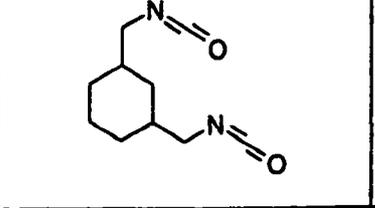
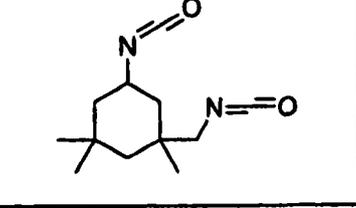
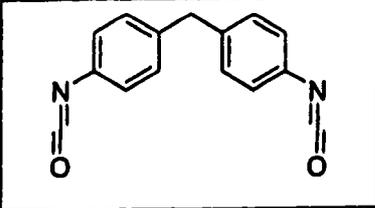
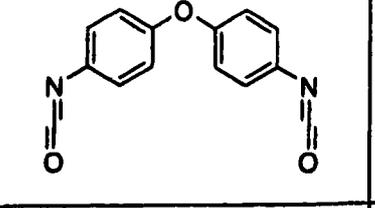
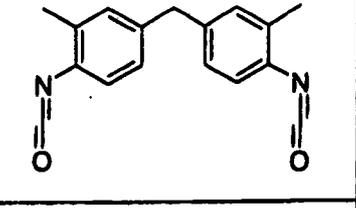
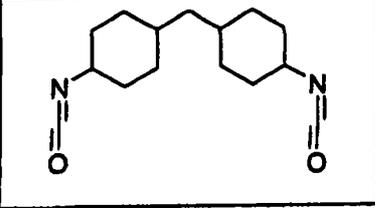
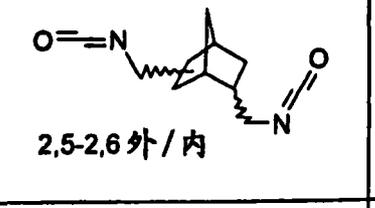
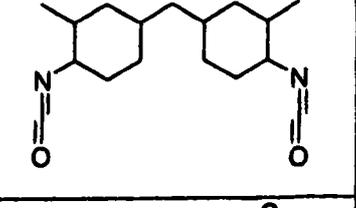
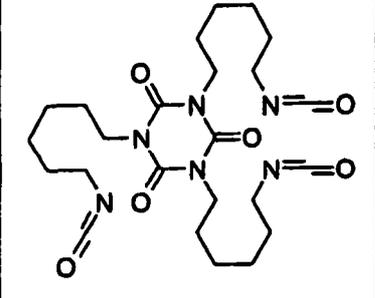
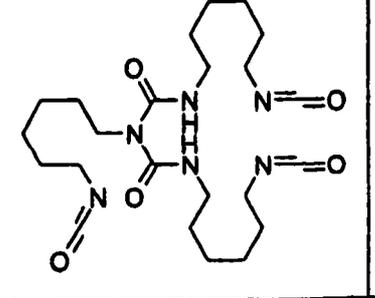
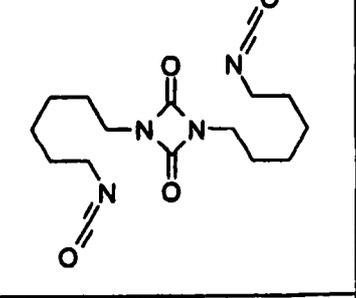
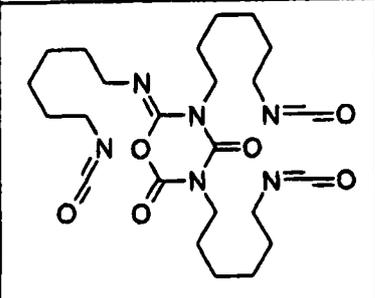
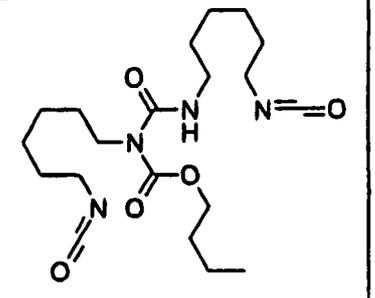
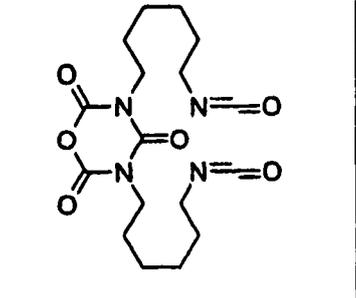
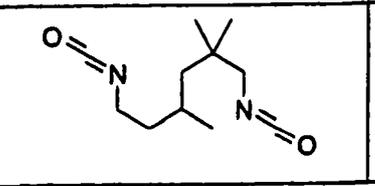




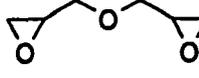
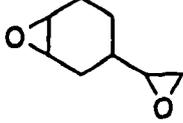
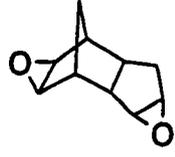
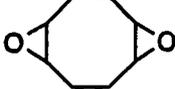
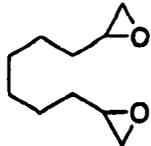
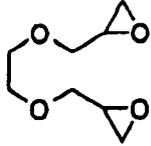
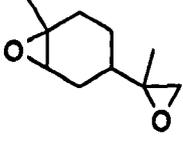
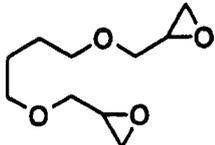
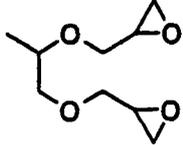
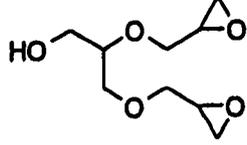
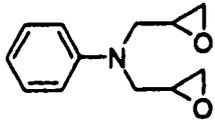
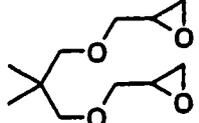
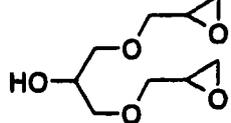
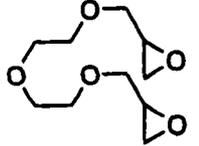
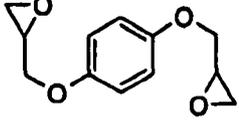
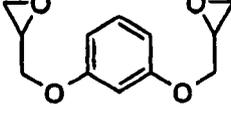
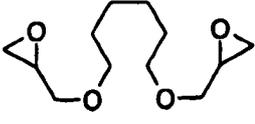
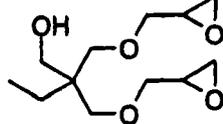
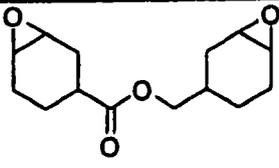
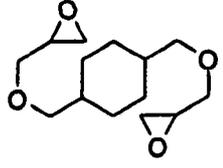
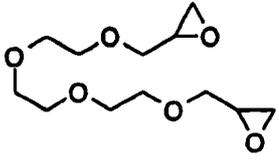
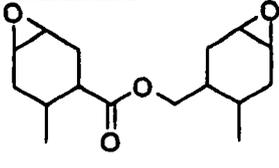
### 工业上重要的二醛或多醛

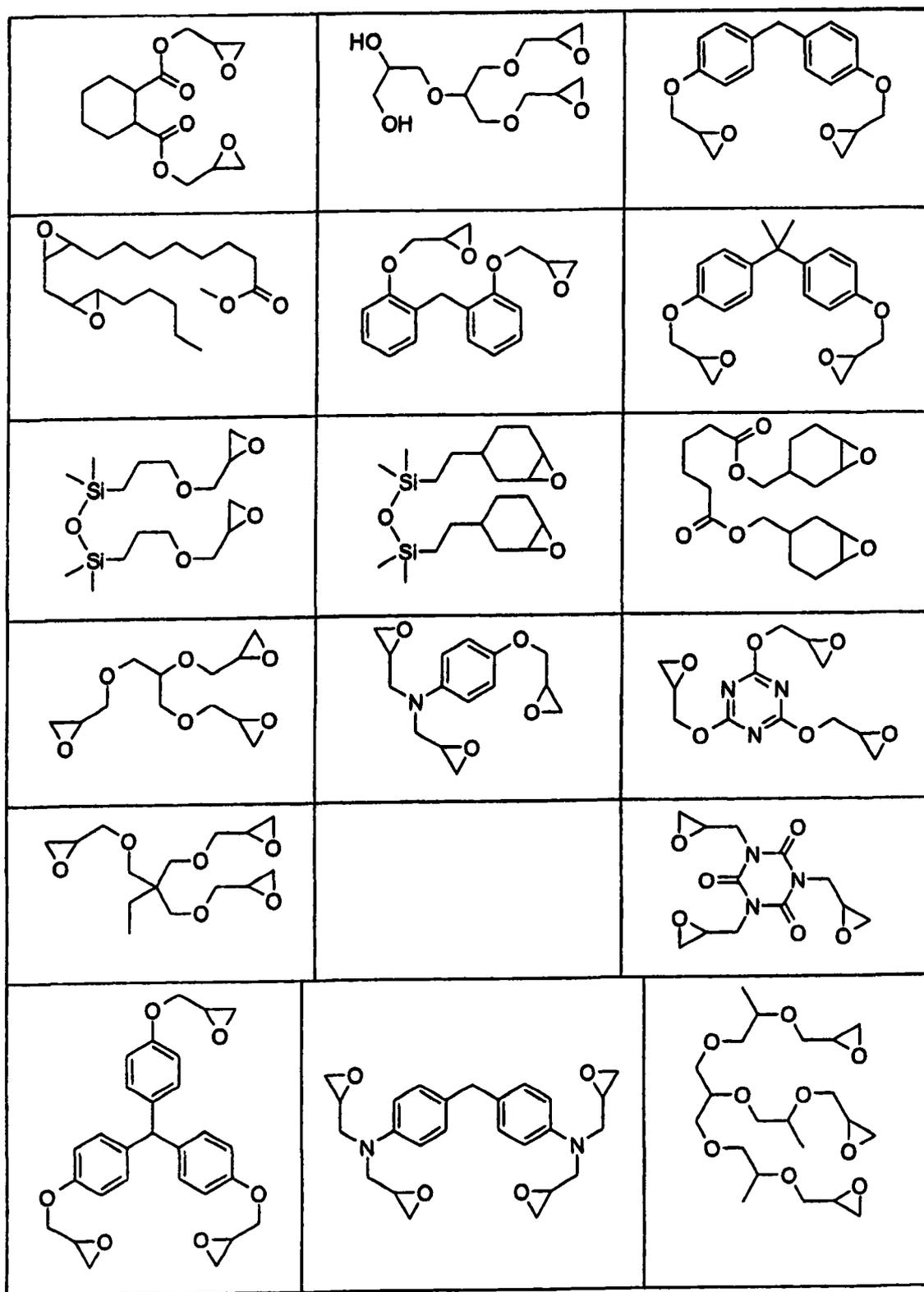


## 工业上重要的二异氰酸酯或聚异氰酸酯

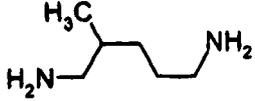
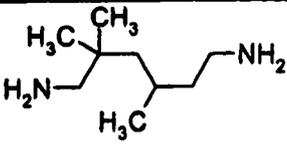
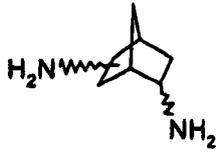
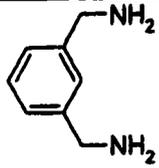
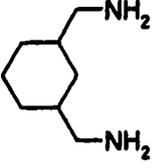
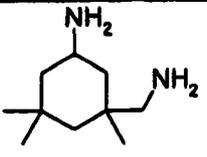
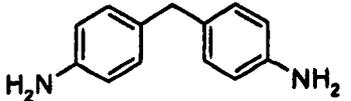
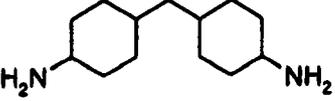
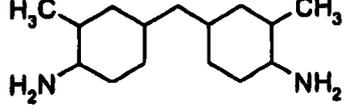
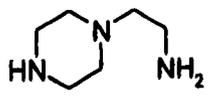
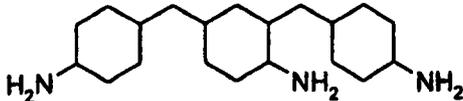
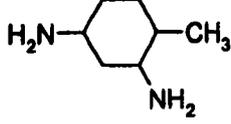
|   |  |  |
|---|--|--|
|    |                 |    |
|    |                 |    |
|    |                 |    |
|   | <br>2,5-2,6外/内 |   |
|  |               |  |
|  |               |  |
|   |               |  |

## 工业上重要的双环氧化物或聚环氧化物

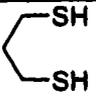
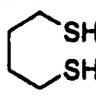
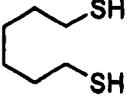
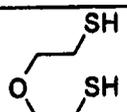
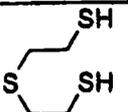
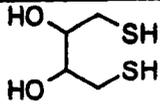
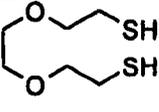
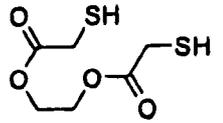
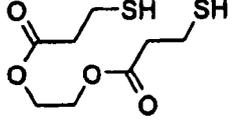
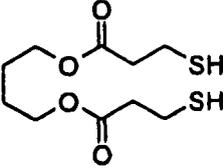
|   |   |   |
|---|---|---|
|    |    |    |
|    |    |    |
|    |    |    |
|    |    |    |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

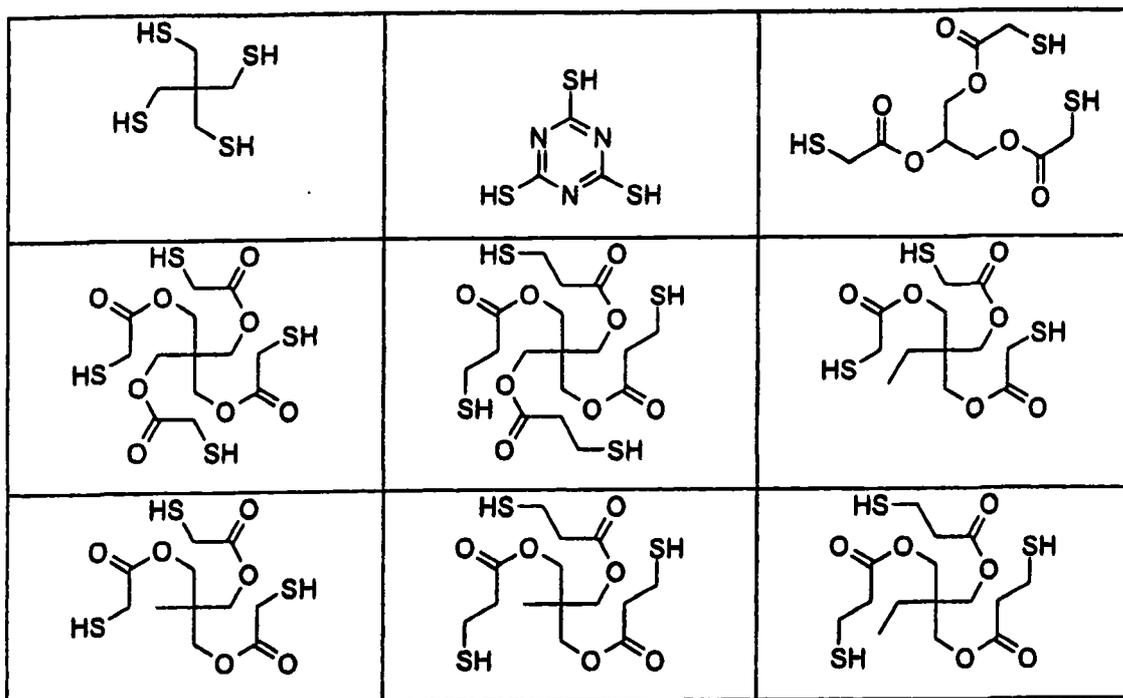


## 工业上重要的二胺或多胺:

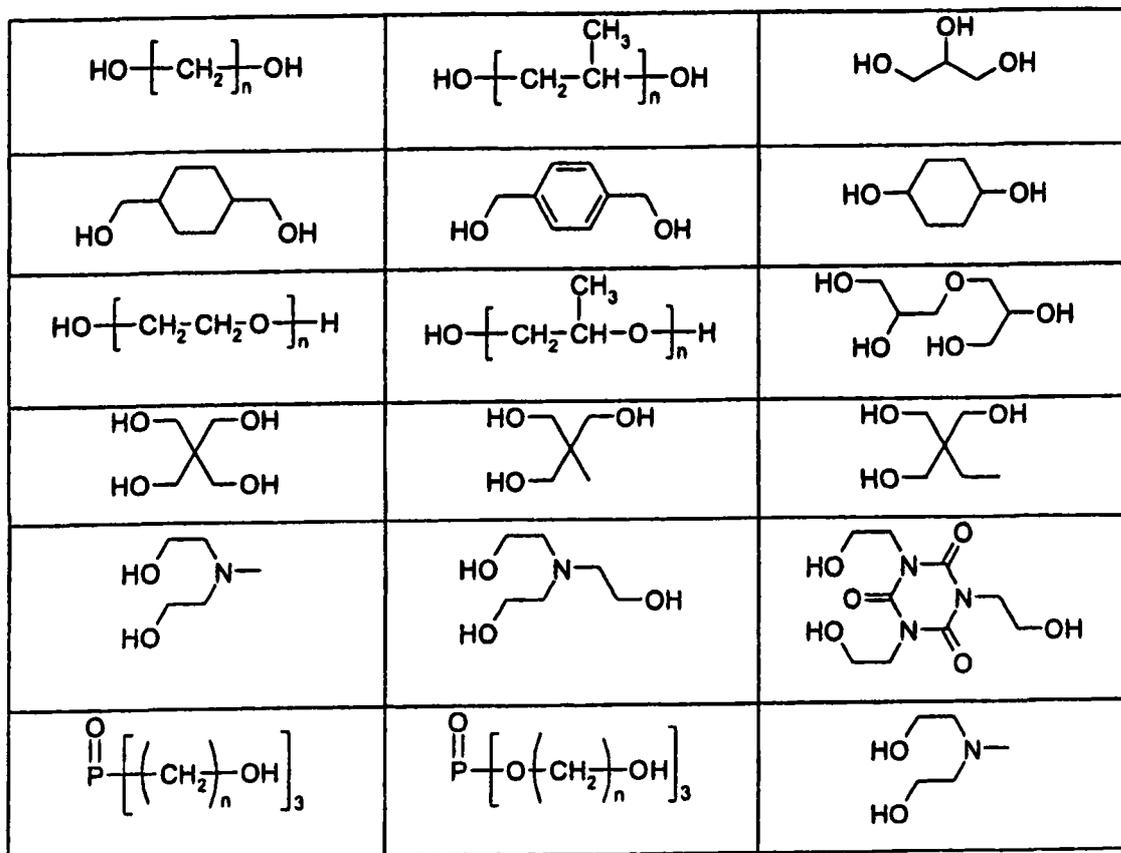
|   |   |   |
|---|---|---|
| $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_n\text{NH}_2$  | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$                     |    |
| $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2]_n\text{NH}_2$ | $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2]_n\text{NH}_2$ |     |
| $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2]_n\text{NH}_2$ | $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2]_n\text{NH}_2$ |    |
|                  |                  |    |
|                |                |   |
|                |                |  |

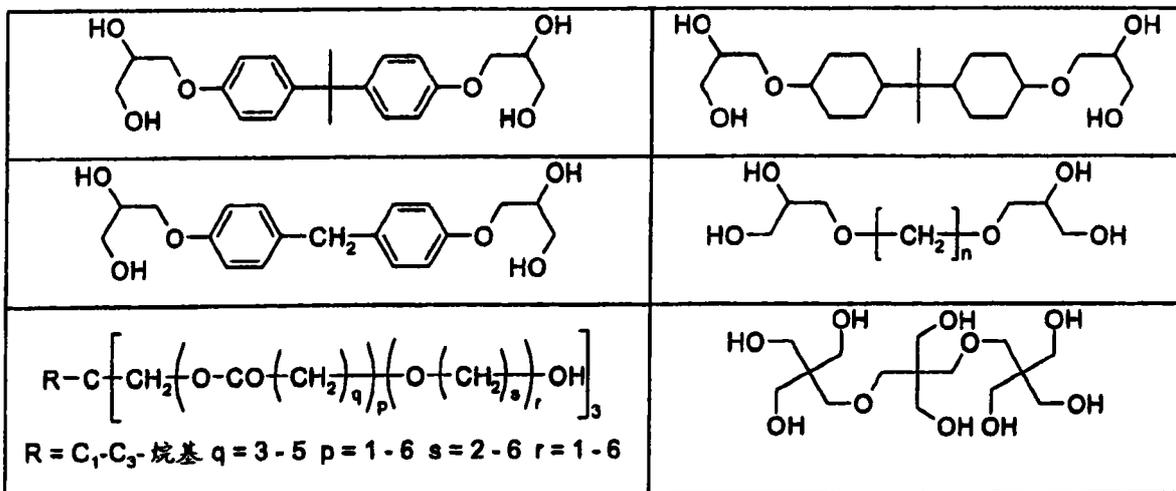
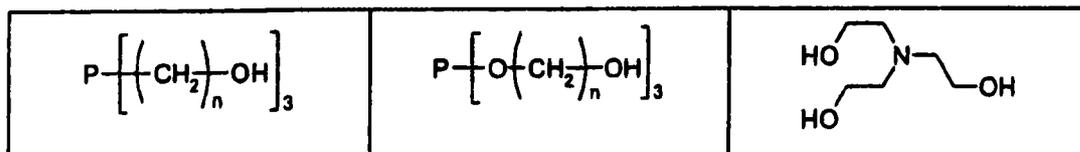
## 工业上重要的二硫醇或多硫醇:

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$                                       |  |    |  |
|  |  |    |  |
|  |  |  |   |

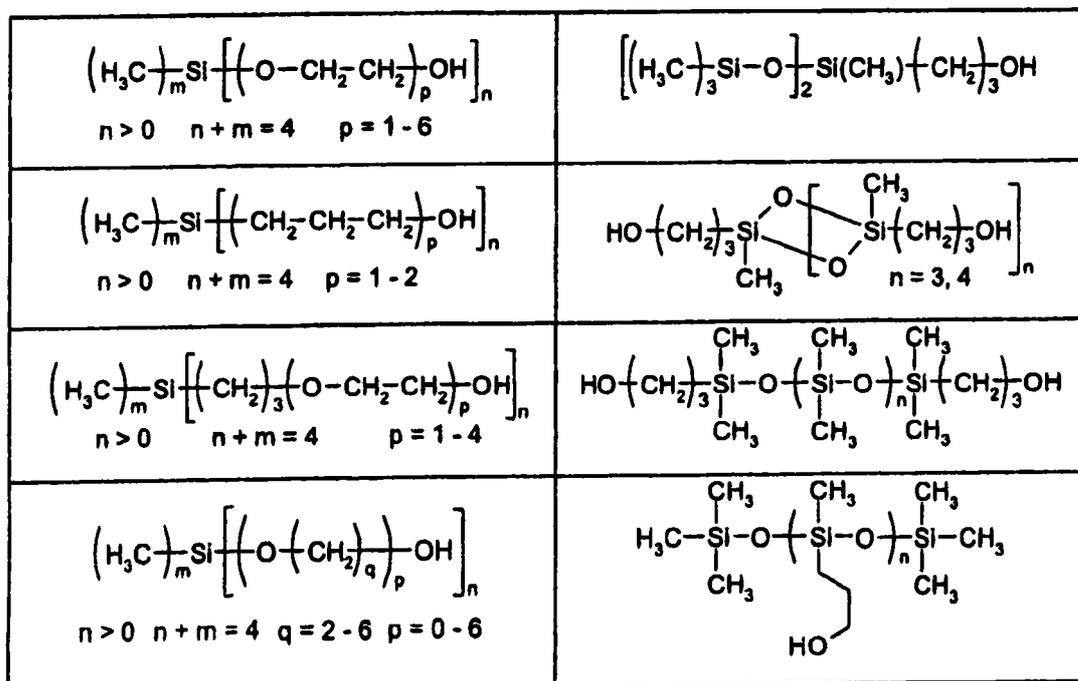


工业上重要的二醇或多元醇:

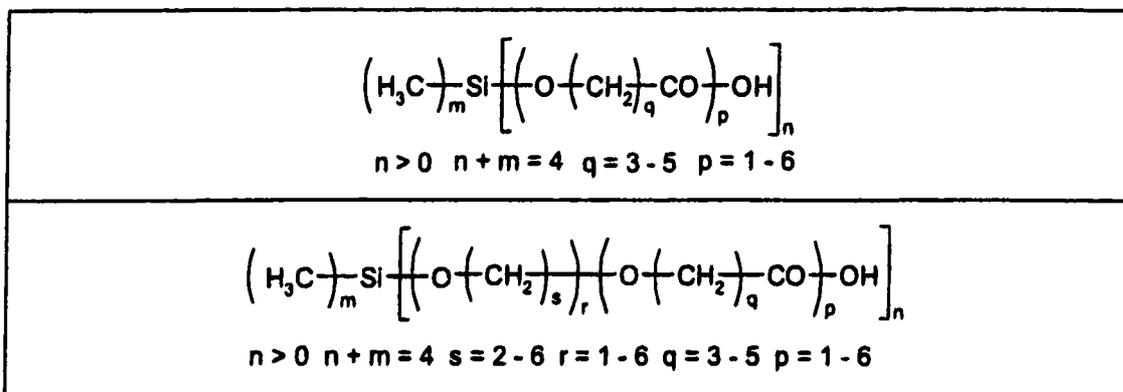




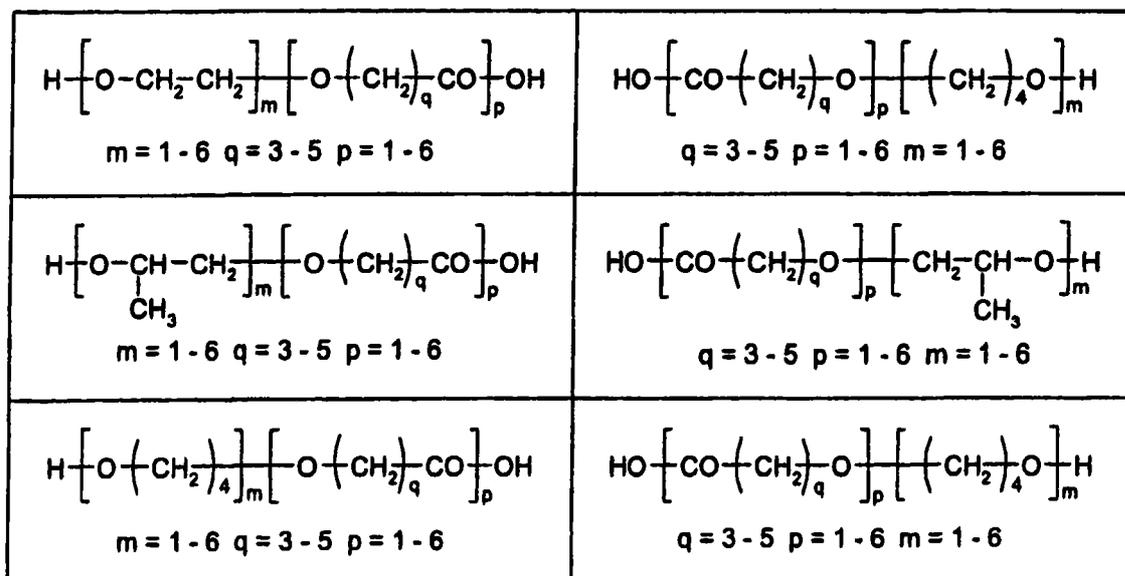
## 含硅的二元醇和低聚醇。



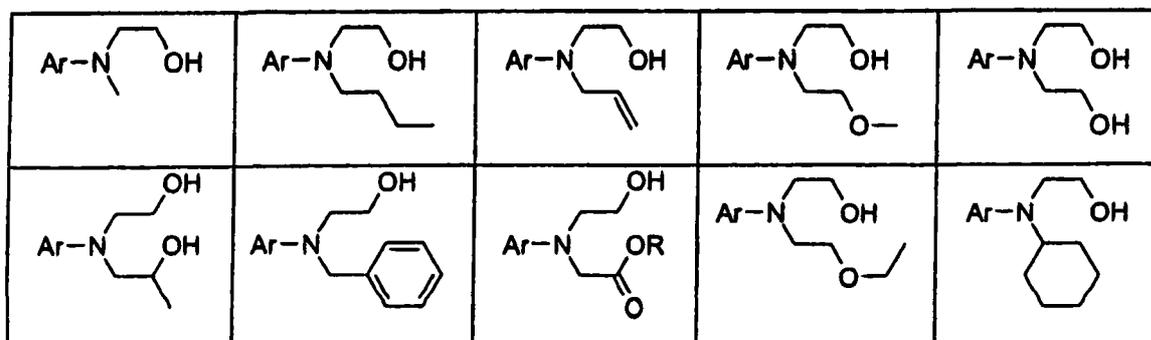
## 含硅的二内酯和低聚内酯衍生物



## 引发剂和Si之间的连接基部分



## 在N原子处烷基化的实例是:



根据本发明,式 I 化合物可作为光引发剂用于烯属不饱和化合物或含这些化合物的混合物的光聚合反应。

因此,本发明还涉及一种组合物,其中含有:

(A) 至少一种烯属不饱和化合物,

(B) 如上定义的一种式 I 光引发剂。

#### 合适的烯属不饱和化合物 (A)

带有烯属双键的合适化合物全是可以该双键的自由基聚合反应被交联的化合物。这种烯属不饱和化合物可以是单体、低聚物或预聚物,或是它们的混合物或共聚物。

适合自由基聚合的单体是例如烯属不饱和的可聚合单体,选自(甲基)丙烯酸酯,烯烃,共轭双烯,苯乙烯,丙烯醛,乙酸乙烯酯,乙烯基吡咯烷酮,乙烯基咪唑,马来酸酐,富马酸酐,(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酸衍生物例如酯和酰胺,乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物。优选的是含有(甲基)丙烯酰基、乙烯基和/或马来酸酯基的化合物。特别优选的是(甲基)丙烯酸酯。

含有优选的(甲基)丙烯酰基形式的可自由基聚合的双键的化合物,可以按照常规方法制备。这可以用例如以下方式进行:OH官能的树脂,例如OH官能的聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯、聚醚或环氧树脂,与(甲基)丙烯酸的烷基酯进行酯交换反应;用(甲基)丙烯酸将所述的OH官能树脂酯化;使所述的OH官能树脂与异氰酸基官能的(甲基)丙烯酸酯反应;使酸官能树脂,例如聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯,与环氧官能的(甲基)丙烯酸酯反应;使环氧官能的树脂,例如聚酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂,与(甲基)丙烯酸反应。作为实例叙述的这些制备方法是文献中叙述的方法,并且是本领域技术人员已知的。

预聚物和低聚物的实例包括带(甲基)丙烯酰官能基的(甲基)丙烯酸共聚物,聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,聚酯(甲基)丙烯酸酯,不饱和的聚酯,聚醚(甲基)丙烯酸酯,硅氧烷(甲基)丙烯酸酯和环氧树脂(甲基)丙烯酸酯,它们的数均分子量是从例如500至10,000,优选500-5000。

带有(甲基)丙烯酰官能基的预聚物可与活性稀释剂,即,分子量低于500 g/mol的可自由基聚合的低分子量化合物,结合使用。活性

稀释剂可以是单、双或多不饱和的。单不饱和活性稀释剂的实例是(甲基)丙烯酸及其酯,马来酸及其酯,乙酸乙烯基酯,乙烯基醚,取代的乙烯基脲,苯乙烯,乙烯基甲苯。双不饱和的活性稀释剂的实例是二(甲基)丙烯酸酯,例如亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯,聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸乙烯基酯,(甲基)丙烯酸烯丙酯,二乙烯基苯,二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯,己二醇二(甲基)丙烯酸酯。多不饱和活性稀释剂的实例是甘油三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。活性稀释剂可以单独使用或以混合物形式使用。

丙烯酸或甲基丙烯酸的合适的盐是例如(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)<sub>4</sub>铵盐或(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)<sub>3</sub>NH盐,如四甲铵、四乙铵、三甲铵或三乙铵盐,三甲基-2-羟乙基铵盐或三乙基-2-羟乙基铵盐,二甲基-2-羟乙基铵盐或二乙基-2-羟乙基铵盐。

烯属不饱和化合物,除了烯烃双键之外,还可含有一个或更多其它的相同或不同的官能基团。官能基的实施包括羟基、异氰酸酯基(可任选地被封端),N-羟甲基、N-羟甲基醚、酯、氨基甲酸酯、环氧基、氨基(任选被封端)、乙酰乙酰基、烷氧基甲硅烷基和羧基。实例是带有(甲基)丙烯酰基的聚氨酯树脂,以及甘油一和二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷一和二(甲基)丙烯酸酯或季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

可光聚合的化合物(A)可以使用其本身或者所需要的任何混合物。

#### 添加剂

上述组合物还可含有常用的添加剂,作为另一种选择,它们也可以在聚合之后加入。这些添加剂可以少量加入,例如UV吸收剂或光稳定剂,如选自羟基苯基苯并三唑、羟基苯基二苯甲酮、草酰胺和羟基苯基-S-三嗪的化合物。特别合适的光稳定剂是选自N-烷氧基位阻胺化合物,例如Tinuvin 123,或2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪或2-羟基苯基-2H-苯并三唑型的空间位阻胺光稳定剂化合物。2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪型的光稳定剂的实例是专利文献中已知的,例如见US 4,619,956、EP-A-434 608、US 5,198,498、US 5,322,868、US 5,369,140、

US 5,298,067、WO-94/18278、EP-A-704 437、GB-A-2,297,091 或 WO-96/28431、US 6,140,326 中描述的 3,3,5,5-多取代的咪啉-2-酮衍生物是充分确定的涂料用光稳定剂。

组合物中还可含有其它常用的添加剂，例如流平剂，流变调节剂，如细粒硅酸、层状硅酸盐、尿素化合物；增稠剂，例如基于部分交联的羧基官能聚合物或聚氨酯；消泡剂，润湿剂，防堵孔剂，脱气剂如苯偶姻，抗氧化剂。

化合物中可以进一步含有改善贮存稳定性的添加剂，例如以硝酰为基础的聚合抑制剂，如 Irgastab UV10 和 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基（4-羟基-TEMPO）。

式 I 的光引发剂适合双固化和双重化体系。

#### 双固化反应

双固化体系含有烯属不饱和单体，它可以通过 UV 辐射聚合，也可以通过 IR 或 NIR 辐射或对流热引发热聚合。在双固化体系中，除了光引发剂以外，还存在一种热引发剂。本领域已知的任何热引发剂均可使用。这种额外的热引发剂优选是过氧化物，例如二烷基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧羧酸等，以及 US 592 2473 中描述的偶氮引发剂。

#### 双重固化

双重固化体系含有能被 IR 或 NIR 辐射或被对流热引发热聚合的烯属不饱和单体。另外，还存在至少一个第二种可热交联的化合物。该第二种化合物优选通过多元醇-异氰酸酯反应交联，形成聚氨酯。

组合物中可含有填料和/或透明的、赋予彩色和/或特殊效果的颜料以及/或可溶性染料。无机或有机的赋色颜料包括二氧化钛、微粒化二氧化钛、氧化铁颜料、碳黑、偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮或吡咯并吡咯颜料。特殊效果赋予颜料包括金属颜料，例如铝、铜或其它金属；干涉颜料，例如包覆金属氧化物的金属颜料，如，二氧化钛包覆的或混合氧化物包覆的铝，包覆的云母，如二氧化钛包覆的云母，以及石墨特殊效果颜料。合适的填料的实例包括二氧化硅、硅酸铝、硫酸钡、硫酸钡和滑石。

除了式 I 的光引发剂，还可以存在另一种已知的光引发剂，例如， $\alpha$ -羟基酮和 $\alpha$ -氨基酮，苯酰甲酸酯或氧化膦是印刷领域常用的光引发

剂。

特别优选的是例如以下市售的光引发剂：

**Darocur 1173:** 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP) 和低聚的 HMPP,

**Irgacure 184:** 1-羟基环己基苯基酮,

**Irgacure 2959:** 2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮,

**Irgacure 369:** 2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮,

**Irgacure 1300:** Irgacure 369+Irgacure 651 (二苯乙二酮缩二甲醇)

**Irgacure 379:** 2-(4-甲基苄基)-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮,

**Irgacure 127:** 2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰)苄基]苯基}-2-甲基丙-1-酮,

**Irgacure 754:** 氧代苯基乙酸 1-甲基-2-[2-(2-氧代-2-苯基乙酰氧基)丙氧基]乙基酯,

**Irgacure 819:** 二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦,

**Irgacure 250:** 六氟磷酸 4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓盐,

**Darocur ITX:** 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮,

**Darocur EDB:** 乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯,

**Darocur EHA:** 2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯; 或以上光引发剂的混合物。

可光聚合的组合物中的光引发剂含量宜为组合物重量的 0.05-15%, 优选为 0.1-8%。

在双重固化体系中, 存在至少一种选自以下物质的第二种热交联化合物:

1. 以冷交联或热交联的醇酸、丙烯酸、聚酯、环氧或蜜胺树脂或这些树脂的混合物为基础的涂料, 可任选地加入一种固化催化剂;

2. 以含羟基的丙烯酸、聚酯或聚醚树脂和脂族或芳族的异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的二组分聚氨酯涂料;

3. 以含硫醇基的丙烯酸、聚酯或聚醚树脂及脂族或芳族的异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的二组分聚氨酯涂料;

4. 以在烘干时解封的封端异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的一组分聚氨酯表面涂料，如果需要，也可以加入蜜胺树脂；

5. 以脂族或芳族的氨基甲酸酯或聚氨酯及含羟基的丙烯酸、聚酯或聚醚树脂为基础的一组分聚氨酯表面涂料；

6. 以在氨基甲酸酯结构中有自由胺基的脂族或芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯和蜜胺树脂或聚醚树脂为基础的一组分聚氨酯表面涂料；

7. 以（聚）酮亚胺和脂族或芳族的异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的二组分表面涂料。

8. 以（聚）酮亚胺和一种不饱和的丙烯酸树脂或聚乙酰乙酸酯树脂或甲基丙烯酰胺羟基乙酸甲酯为基础的二组分表面涂料；

9. 从含羧基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧树脂为基础的二组分表面涂料；

10. 以含酸酐基团的丙烯酸树脂及一种多羟基或多氨基组分为基础的二组分表面涂料；

11. 以含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化物为基础的二组分表面涂料；

12. 以（聚）咪唑啉和含酸酐基团的丙烯酸树脂或不饱和的丙烯酸树脂或者脂族或芳族的异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯为基础的二组分表面涂料；

13. 以不饱和的（聚）丙烯酸酯和（聚）丙二酸酯为基础的二组分表面涂料；

14. 以热塑性丙烯酸树脂或外源交联丙烯酸树脂与醚化的蜜胺树脂组合为基础的热塑性聚丙烯酸酯表面涂料；

15. 以使用蜜胺树脂（例如六甲氧基甲基蜜胺）作为交联剂（酸催化）的丙二酸封端的异氰酸酯为基础的表面涂料体系；

16. 以低聚的氨基甲酸酯丙烯酸酯和/或酰化丙烯酸酯为基础的UV固化体系，可任选地加入其它的低聚物或单体；

17. 双重固化体系，它先进行热固化，然后用紫外光固化，或者反过来，该表面涂料制剂的成分中含有利用UV光和光引发剂和/或电子束固化能发生反应的双键。

形成的本发明的涂布材料可以是含有机溶剂的常规涂料，水基涂

料，基本上或完全不含溶剂和水的液体涂料（100%体系），基本上或完全不含溶剂和水的固体涂料（粉末涂料），或基本上或完全不含溶剂的粉末涂料悬浮体（粉浆）。

合适的基底的非限制性实例是例如木材，纺织品，纸张，陶瓷，玻璃，玻璃纤维，塑料例如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或乙酸纤维素，尤其是其薄膜形式，以及金属，例如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或 Co 和 GaAs、Si 或 SiO<sub>2</sub>。

该涂料组合物也可以是一种油墨组合物。例如，用油墨组合物印刷基底，在基底上形成油墨薄膜。

### 涂层的制备

制剂的组分和任选存在的其它添加剂利用已知的涂布技术均匀地施加在基底上，例如用旋涂法、浸涂法、刮涂法、幕涂法、刷涂或喷涂法，尤其是用静电喷涂和逆辊涂布，以及电泳沉积法。涂敷量（涂层厚度）和基底的本性（载体层）取决于所希望的应用领域。涂层厚度范围一般对于凝胶涂层为 0.1 μm 至 1 mm，对于复合涂层则大于 1 mm。

### 应用

本发明的可光固化组合物适合多种用途，例如罩印涂料、喷印油墨、印刷油墨（尤其是柔性油墨）、透明涂料、白色涂料或着色漆（例如用于木材或金属），粉末涂料，作为涂料用于所有各种基底，例如，木材、纺织品、纸张、陶瓷、玻璃、玻璃纤维、塑料（例如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或乙酸纤维素，尤其是薄膜形式），以及要向其施加保护涂层或利用成像曝光形成图像的金属，例如 Al、Cu、Ni、Fe 或 Zn 及 GaAs、Si 或 SiO<sub>2</sub>。

用于金属的涂料实例包括向金属片材及管、罐或瓶盖涂敷罩面漆，以及汽车工业中施用的面漆。

纸用涂料的光固化的实例是向标干或书皮施用无色的罩面涂料。

这种可光聚合的组合物还可作为日光固化漆用于标记建筑物和道路，照相复制技术，全息记录材料，影像记录工艺或者制造能够用有机溶剂或碱性水介质显影的印刷板，用于制造丝网印刷用的掩膜，用作牙科填料化合物，作为粘结剂，作为压敏性粘结剂，作为层压树脂，作为抗刻蚀剂或永久性抗蚀剂（液体或干膜形式），光致结构化的介

电材料，电子回路用的抗焊结剂，作为抗蚀剂用在任何类型显示屏的滤色片的制造，或用来在等离子体显示器和电致发光显示器制造期间产生结构，用于光学开关和光栅（干涉光栅）的制造，利用整体固化（在透明模具中固化）或如 US 4 575 330 中所述的立体光刻技术制备三维制品，用于制造复合材料（例如苯乙烯聚酯，适当时它可包含玻璃纤维和/或其它纤维及其它辅剂）和薄层（凝胶涂层）及厚层组合物，用于电子元件的涂布或密封，或作为光学纤维的涂料。该组合物还适合用来制造光学透镜，例如，隐形眼镜或 Fresnel 透镜，以及用来制造医学器械、工具或植入物。

该组合物还可用于制造具有热致异构性质的凝胶，例如 DE 197 00 064 和 EP 678 534 中所述。

一个优选的应用领域是罩面涂料。通常这由烯属不饱和化合物例如低聚和/或单体的丙烯酸酯和氨基丙烯酸酯构成。合适的化合物列在“化合物(A)”中。本发明的化合物和混合物在层厚小（5-10  $\mu\text{m}$ ）的罩面涂层中尤其有效。

另一个优选的应用领域是 UV 固化的柔性版油墨。这种油墨同样由不饱和化合物(A)组成，另外还含有 UV 柔性版树脂/粘合剂，以及其它添加剂，例如流动剂和彩色颜料。

再一个优选的应用领域是粉末涂料。粉末涂料可以以含活性双键的固体树脂和单体（化合物(A)）为基础，例如，马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺及它们的混合物。粉末涂料中还可含有粘合剂，例如 DE 4 228 514 和 EP 636 669 中所述。这种 UV 固化的粉末涂料还可含有白色或彩色颜料。

另一个优选的应用领域是喷印油墨。

喷印油墨中含有一种着色剂。

可以选择很多种有机和无机染料和颜料，单独地或组合地用于本发明的喷印油墨组合物。颜料颗粒应足够小（0.005 至 15  $\mu\text{m}$ ）以使油墨能在喷嘴内自由流动。颜料颗粒优选为 0.005 至 1  $\mu\text{m}$ 。

在例如 US 5,538,548 中公开了很细的颜料分散体及其制备方法。

颜料可以是黑、白、青、品红、黄、红、蓝、绿、棕色颜料，它们的混合物等。例如，合适的颜料包括碳黑，例如 Cabot Colo.公司的 Regal 400 R、Mogul L Elflext 320，或者 Degussa Co.的 Carbon Black FW

**18、Special Black 250、Special Black 350、Special Black 550、Printex 25、Printex 35、Printex 55、Printex 150T，以及颜料黑 7。合适颜料的其它实例公开在例如 US 5,389,133 中。**

合适的白色颜料是二氧化钛(改性金红石和锐钛矿)，例如 Kronos 公司的 KRONOS 2063 或 Sachtle-ben 公司的 HOMBITAN R610。

合适的颜料包括例如： C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Blue 27, C. I. Pigment Red 49:2, C. I. Pigment Red 81:1, C. I. Pigment Red 81:3, C. I. Pigment Red 81:x, C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Red 57:1, C. I. Pigment Red 49:1, C. I. Pigment Violet 23, C. I. Pigment Green 7, C. I. Pigment Blue 61, C. I. Pigment Red 48:1, C. I. Pigment Red 52:1, C. I. Pigment Violet 1, C. I. Pigment White 6, C. I. Pigment Blue 15, C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Blue 56, C. I. Pigment Orange 5, C. I. Pigment Black 7, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Red 48:2, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Orange 16, C. I. Pigment Yellow 55, C. I. Pigment Red 41, C. I. Pigment Orange 34, C. I. Pigment Blue 62, C. I. Pigment Red 22, C. I. Pigment Red 170, C. I. Pigment Red 88, C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Red 184, C. I. Pigment Blue 1:2, C. I. Pigment Red 3, C. I. Pigment Blue 15:1, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 15:4, C. I. Pigment Red 23, C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Yellow 126, C. I. Pigment Red 169, C. I. Pigment Orange 13, C. I. Pigment Red 1-10, 12, C. I. Pigment Blue 1:X, C. I. Pigment Yellow 42, C. I. Pigment Red 101, C. I. Pigment Brown 6, C. I. Pigment Brown 7, C. I. Pigment Brown 7:X, C. I. Pigment Black 11, C. I. Pigment Metal 1, C. I. Pigment Metal 2, C. I. Pigment Yellow 128, C. I. Pigment Yellow 93, C. I. Pigment Yellow 74, C. I. Pigment Yellow 138, C. I. Pigment Yellow 139, C. I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 185, C. I. Pigment Yellow 180, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 184, 以及桥接的铝酞菁染料, C. I. Pigment Red 254, C. I. Pigment Red 255, C. I. Pigment Red 264, C. I. Pigment Red 270, C. I. Pigment Red 272, C. I. Pigment Violet 19, C. I. Pigment Red 166, C. I. Pigment Red 144C. I. Pigment Red 202, C. I. Pigment Yellow 110, C. I. Pigment Yellow 128, C. I. Pigment Yellow 150, C. I. Pigment Orange 71, C. I. Pigment Orange 64, C. I. Pigment Blue 60.

颜料可以是但不必须是含有分散剂(也称作颜料稳定剂)的分散体形式。分散剂可以是例如聚酯、聚氨酯或聚丙烯酸酯型，尤其是高分子量嵌段共聚物的形式，通常按颜料重量的 2.5-100%加入。聚氨酯分散剂的一个实例是 EFKA 4047。

其它的颜料分散体是 (UNISPERSE, IRGASPERSE) 和 ORASOL Dyes (溶剂可溶的染料)：

C.I. Solvent Yellow 146, C.I. Solvent Yellow 88, C.I. Solvent Yellow 89, C.I. Solvent Yellow 25, C.I. Solvent Orange 11, C.I. Solvent Orange 99, C.I. Solvent Brown 42, C.I. Solvent Brown 43, C.I. Solvent Brown 44, C.I. Solvent Red 130, C.I. Solvent Red 233, C.I. Solvent Red 125, C.I. Solvent Red 122, C.I. Solvent Red 127, C.I. Solvent Blue 136, C.I. Solvent Blue 67, C.I. Solvent Blue 70, C.I. Solvent Black 28, C.I. Solvent Black 29

特别强调的是 Ciba Specialty Chemicals Inc. 销售的 MICROLITH- 颜料制剂。这些颜料分散体可以是预分散在各种树脂例如乙烯基树脂、丙烯酸树脂和芳族聚氨酯树脂中的有机或无机颜料。例如，MICROLITH-WA 可以是预分散在碱性水/醇溶性丙烯酸树脂中的一系列颜料（为照相凹版和柔性版印刷而特别研制的），其中颜料可以与 UV 和喷墨印刷油墨相容。

Microlith-K 产品被用于乙烯基油墨，它可以配制成对于从塑化和刚性的 PVC 及金属箔到聚合物包覆的再生纤维素薄膜的多种载体有良好的粘附性。

本发明的喷印油墨还可以更一般地包括其它颜料制剂，例如碎片形式或者在颜料（如上所述）和超分散剂（例如可由 Avecia 购得的 Solsperse）于粘合剂载体中研磨时原位组合。

基底可以通过向其施加液体组合物、溶液或悬浮液进行涂敷。溶剂和浓度的选择主要由组合物的性质及涂布技术决定。溶剂应当是惰性的，即，它应当不参与组分的任何化学反应，并且在涂布后的干燥过程中能再次除掉。合适的溶剂的实例是酮、醚和酯，例如甲乙酮、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、乙酸乙烯酯、乙酸正丁酯和 3-乙氧基丙酸乙酯。

该制剂用已知的涂布技术均匀地施加在基底上，例如利用旋涂、浸涂、刮涂、幕涂、刷涂、喷涂（尤其是静电喷涂）和逆辊涂布方法，以及电泳沉积方法。也可以将该光敏层施加到一个临时性柔性载体上，然后利用层压法将该层转移到最终基底上。涂布方法的实例可以在例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 第 5 版，卷 A18，491-500 页查到。

施加量（层厚）和基底（载体层）的性质取决于所期望的领域。干膜的厚度范围一般是从约 0.1  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$  以上。

本发明组合物的光敏性范围一般是从约 200 nm 至近红外或红外区域。

#### NIR (近红外) 固化

在本发明方法中使用的 NIR 辐射是短波红外辐射, 波长范围从约 750 nm 至约 1500 nm, 优选 750-1200 nm。NIR 辐射源包括例如常规的 NIR 辐射发生器市售商品 (例如可自 Adphos 得到)。

#### IR 固化

本发明方法中使用的 IR 辐射是波长范围从约 1500 nm 至约 3000 nm 的中波辐射和/或波长范围 3000 nm 以上的更长波长的红外辐射。

这类 IR 辐射发生器有市售商品 (例如 Heraeus 的产品)。

#### UV 固化

这种光化学固化步骤通常用波长从约 200 nm 至约 600 nm, 尤其是从 200 nm 至 450 nm 的光进行。有大量的各式各样类型的光源可以使用。点光源和扁平辐照源 (光毯) 都是合适的。实例包括: 碳弧灯, 氙弧灯, 中压、高压和低压汞灯, 可任选掺杂金属卤化物 (金属卤化物灯), 微波激发的金属蒸汽灯, 准分子灯, 超光化荧光管, 荧光灯, 充氩白炽灯, 电子闪光灯, 照相泛光灯, 电子束发光二极管 (LED) 和用同步加速器或激光等离子体产生的 X 射线。

如上所述, 本发明方法中的固化可以只用对电磁辐射曝光来进行。然而, 根据要固化的制剂的成分, 在辐射之前、之中或之后进行热固化可能有利。

热固化按照本领域专业人员已知的方法进行。固化一般在炉 (例如鼓风烘箱) 中, 在热板上, 或利用红外灯照射进行。室温下无辅助的固化也是可能的, 这取决于所用的粘合剂体系。固化温度一般是从室温至 150℃, 例如 25-150℃ 或 50-150℃。在粉末涂料或“卷材涂料”的情形, 固化温度也可以更高, 例如最高达 350℃。

本发明还涉及制造抗擦伤耐久表面的方法, 其中向载体上施加一种含烯属不饱和化合物和式 I 光引发剂的组合物; 该制剂或是只利用波长范围从 200 nm 至 NIR 或 IR 区的电磁辐射, 或是利用电磁辐射和在其之前、同时或之后的热作用, 进行固化。

本发明还涉及上述组合物的应用和制造着色和不着色的表面涂料、罩面涂料、印刷油墨制剂、喷印油墨、粉末涂料、薄层 (胶衣)、

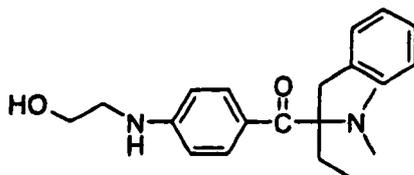
复合材料或玻璃纤维电缆涂料的方法。

本发明还涉及式 I 化合物对制备多能光引发剂的应用。

实施例：

实施例 1:

2-苄基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮的合成



1.1: 2-苄基-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮

此化合物按照 EP-0284561-A2 (实施例 1B) 中的步骤制备。

1.2: 2-苄基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮

将 44.9 g (0.15 mol) 2-苄基-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮和 61.08 g (1.05 mol) 乙醇胺溶于 400 ml 二甲基乙酰胺中。另入 41.5 g (0.3 mol) 碳酸钾，将悬浮液于搅拌下加热至 140℃。将反应混合物在此温度保持 16 小时，冷却至室温并用水稀释。水相用乙酸乙酯萃取几次，合并的有机萃取液用水洗，用硫酸镁干燥。蒸发溶剂得到粗产物，为黄棕色油。该产物在硅胶上用层析法纯化（洗脱剂：石油醚/乙酸乙酯 2:1→1:1）。收集含产物的级分，得到浅黄色固体产物。自乙酸乙酯/己烷中重结晶得到 2-苄基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮，为浅黄色晶体，熔点 109-111℃。产量：34.7 g (68%)。

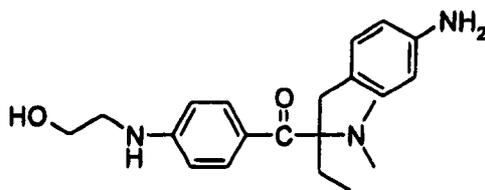
<sup>1</sup>H-NMR 数据与建议的结构一致。

元素分析：C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MG=340.5)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 74.08 | 8.29 | 8.23 |
| 实验值: | 73.95 | 8.42 | 7.99 |

实施例 2

2-[(4-氨基苯基)甲基]-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮的合成



### 2.1: 2-[(4-硝基苯基)甲基]-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮

将按实施例 1.1 所述制得的 2-苄基-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮于 0-5℃ 下逐滴加到发烟硝酸中。加完后将反应混合物搅拌 1 小时，随后倒在冰/水上。用甲乙酮萃取该溶液几次，有机萃取液在硫酸镁上干燥，将溶剂蒸发。这样得到的粗产物为浅棕色油，将其在硅胶上用急骤层析法纯化，用石油醚/乙酸乙酯(4:1)作为洗脱剂。得到 2-[(4-硝基苯基)甲基]-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮，为浅黄色油，它不作进一步纯化直接用于下一步骤。

### 2.2: 2-[(4-氨基苯基)甲基]-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮

向装在一只氢化高压釜中的 69.5 g (0.178 mol) 2-[(4-硝基苯基)甲基]-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮在 700 ml 乙醇中的溶液加入 7.0 g 钨/碳(5%)。在室温至 40℃ 的温度下注入氢气，连续升压至 5 巴。25 小时后观察到氢气不再被吸收。滤除催化剂，蒸发溶剂后得到浅黄色油状粗产物。薄层色谱显示出主产物和少量副产物。该粗物质不作进一步纯化，直接用于下一反应步骤。

### 2.3: 2-[(4-氨基苯基)甲基]-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮

23.5 g (0.078 mol) 2-[(4-氨基苯基)甲基]-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮与乙醇胺(33.4 g, 0.55 mol)在实施例 1.2 所述条件下反应。得到的粗产物先经硅胶过滤，以己烷/乙酸乙酯(1:1)→乙酸乙酯作为洗脱剂，随后在硅胶上用急骤层析法(洗脱剂: 乙酸乙酯)，进行纯化。得到 10.2 g (37%) 2-[(4-氨基苯基)甲基]-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮，为粘稠的黄色油状物。

$^1\text{H NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.3 (d, 2H-C(2')/C(6')); 7.0 (d, 2H-C(2'') 和 C(6'')); 6.62 (d, 2H-C(3'') 和 C(5'')); 6.53 (d, 2H-C(3')/C(5')); 3.83 (t, 2H-C(8')); 3.33 (t, 2H-C(7')); 3.07 (宽 s, 2NH); 2.95 (d, 2H-C(1'')); 2.36 (s, 6H (CH<sub>3</sub>-N)); 2.02 (m, 1H-(C(1'')); 1.81 (m, 1H-(C(1'')); 0.71 (t, 3H-C(2')).

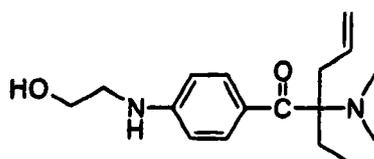
元素分析:

 $C_{21}H_{29}N_3O_2$  (MG = 355.48)

|      | C %   | H%   | N%    |
|------|-------|------|-------|
| 计算值: | 70.95 | 8.22 | 11.82 |
| 实验值: | 69.11 | 8.51 | 11.22 |

**实施例 3:**

**2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-戊-4-烯-1-酮的合成**

**3.1: 1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮**

此化合物按照 EP-02845610-A2 (实施例 1A) 中的步骤制备。

**3.2: 2-乙基-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基戊-4-烯-1-酮**

将 76 g (0.363 mol) 1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丁酮溶于 300 ml 甲乙酮中。在室温和搅拌下, 于 1 小时内加入 48.3 g (0.4 mol) 1-溴丙-2-烯, 得到米色的悬浮液。将该反应混合物在室温下搅拌 18 小时, 然后加热至 70℃。在此温度下加入 29.05 g (0.73 mol) 粉状氢氧化钠。反应混合物变成橙色, 将其冷却至室温, 用水和二氯甲烷稀释。分离出有机相, 用硫酸镁干燥, 蒸发溶剂。这样得到的粗产物在硅胶上用急骤层析法纯化, 使用石油醚/乙酸乙酯作为洗脱剂。得到浅黄色液体 2-乙基-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基戊-4-烯-1-酮。产量: 56.9 g (63%)。<sup>1</sup>H-NMR 数据与所建议的结构一致。

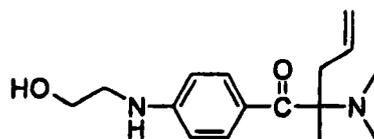
**3.3: 2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基戊-4-烯-1-酮**

24.9 g (0.1 mol) 2-乙基-1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基戊-4-烯-1-酮与乙醇胺在实施例 1.2 所述条件下反应。得到浅黄色液体状的粗产物, 它在硅胶上用层析法进一步纯化, 使用石油醚/乙酸乙酯作为洗脱剂。收集含产物的级分, 将化合物从己烷中重结晶。得到 2-烯丙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮 (16.2 g, 56%), 为浅黄色晶体, 熔点 90-92℃。<sup>1</sup>H-NMR 数据与所建议的结构一致。

$^1\text{H NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标) ; 8.3 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.54 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.94 (m, H-C(4)); 5.07 (dxd, 1 H-C(5)); 4.98 (dxd, 1H-C(5)); 3.87 (t, 2H-C(8')); 3.37 (t, 2H-C(7')); 2.7-2.5 (m, 2H-C(3)); 2.44 (s, 6H (CH<sub>3</sub>-N)); 2.15-1.8 (m, 3H, 2H-C(1'') 和 OH); 0.73 (t, 3H-C(2'')).

#### 实施例 4:

1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-甲基-2-二甲基氨基-1-戊-4-烯-1-酮的合成

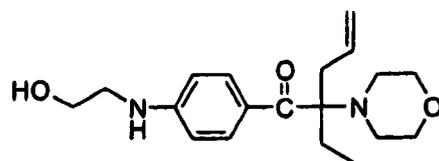


此化合物按照与实施例 2 相同的步骤制备, 只是使用 1-(4-氟苯基)-2-二甲基氨基-1-丙酮作为起始物。

$^1\text{H NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标) ; 8.43 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.54 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.54 (m, H-C(4)); 4.90 (dxd, 1 H-C(5)); 4.87 (dxd, 1H-C(5)); 3.87 (t, 2H-C(8')); 3.37 (t, 2H-C(7')); 2.75 (dxd, 1H-C(3)); 2.40 (dxd, 1H-C(3)); 2.26 (s, 6H (CH<sub>3</sub>-N)); 1.74 (宽 s, OH); 1.17 (s, 3H-C(1'')).

#### 实施例 5:

2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-(吗啉-4-基)-1-戊-4-烯-1-酮的合成



##### 5.1: 1-(4-氟苯基)-2-(吗啉-4-基)-1-酮

85.3 g (0.98 mol) 吗啉溶于 200 ml 四氢呋喃中并冷却至 0℃。在 0℃ 下向此溶液中逐滴加入在 200 ml 四氢呋喃中的 100 g (0.41 mol) 1-(4-氟苯基)-2-溴-1-丁酮(根据 EP-A-3002 中所述方法得到)。然后将反应混合物在 50℃ 加热 16 小时, 随后冷却至室温。将该混合物倒入水中, 用乙酸乙酯萃取几次。有机相用硫酸镁干燥, 将溶剂减压蒸发。这样得到的 1-(4-氟苯基)-2-(吗啉-4-基)-1-丁酮 (102 g, 99%) 为

浅棕色液体，其结构由  $^1\text{H-NMR}$  分析证实。该粗产物不作进一步纯化，直接用于下一反应步骤。

### 5.2: 2-乙基-1-(4-氟苯基)-2-(吗啉-4-基)-戊-4-烯-1-酮

将 56 g 50% 的氢氧化钠/矿物油悬浮液 (0.22 mol 氢氧化钠) 加到 100 ml 二甲基甲酰胺中。室温下向该悬浮液中逐滴加入溶在 50 ml 二甲基甲酰胺中的 45.2 g (0.16 mol) 1-(4-氟苯基)-2-(吗啉-2-基)-1-丁酮，随后搅拌过夜。然后逐滴加入 19.36 g 1-溴-2-丙烯，温度升至 50℃，将溶液在此温度保持 16 小时。冷却后加入 5 ml 异丙醇破坏多余的氢氧化钠，随即将反应混合物倒在冰/水混合物上。该有机产物用乙酸乙酯萃取，合并的萃取液用硫酸镁干燥，蒸发溶剂。这样得到的粗产物在硅胶上用层析法纯化 (洗脱剂: 乙酸乙酯/石油醚, 4:1)。得到浅黄色油状的 2-乙基-1-(4-氟苯基)-2-(吗啉-4-基) 戊-4-烯-1-酮 (17.8 g, 38%)。  $^1\text{H NMR}$  分析与所建议的结构一致。此化合物用于下一步骤。

### 5.3: 2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-(吗啉-4-基)-1-戊-4-烯-1-酮

11.4 g (0.04 mol) 2-乙基-1-(4-氟苯基)-2-(吗啉-4-基) 戊-4-烯-1-酮与 17.1 g (0.28 mol) 乙醇胺在实施例 1.2 所述条件下反应。粗产物在硅胶上层析纯化，用石油醚/乙酸乙酯 (2:3) 作为洗脱剂。得到纯的 2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-(吗啉-4-基)-1-戊-4-烯-1-酮 (3.6 g, 27%)，为浅黄色粘稠油。

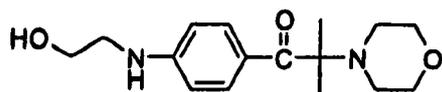
$^1\text{H NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.41 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.52 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.92 (m, H-C(4)); 5.08 (dxd, 1 H-C(5)); 5.02 (dxd, 1H-C(5)); 4.77 (宽 s, OH); 3.84 (t, 2H-C(8')); 3.62 (7. 4H-C(2'') 和 C(6'')); 3.34 (宽 t, 2H-C(7')); 2.9-2.85 (m, 2H-C(3)); 2.25-2.10 (m, 4H-C(3'') 和 C(5'')); 2.10-1.85 (m, 2H-C(1'')); 0.72 (t, 3H-C(2''))。

元素分析:  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$  (MG = 332.44)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 68.65 | 8.49 | 8.43 |
| 实验值: | 68.32 | 8.58 | 8.37 |

### 实施例 6:

1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-甲基-2-(吗啉-4-基)-1-丙酮的合成



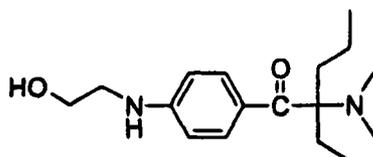
9.6 g (0.03 mol) 1-(4-氟苯基)-2-(吗啉-4-基)-1-丙酮(按 DE 19753655-A1 的实施例 1b 所述制备)与 12.85 g (0.21 mol) 乙醇胺在实施例 1.2 所述条件下反应。粗产物在硅胶上层析纯化,用石油醚/乙酸乙酯(1:2)作为洗脱剂。收集含产物的级分,浅棕色晶体自己烷/乙酸乙酯(4:1)中重结晶。得到纯的 1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-甲基-2-(吗啉-4-基)-1-丙酮(5.1 g, 58%),为米色晶体,熔点 77-78 °C。

元素分析:  $C_{18}H_{24}N_2O_3$  (MG = 292.4)

|      | C %   | H %  | N %  |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 65.73 | 8.27 | 9.58 |
| 实验值: | 65.82 | 8.31 | 9.72 |

### 实施例 7:

2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-戊-1-酮的合成



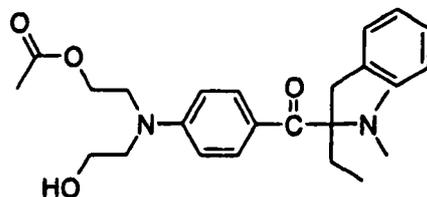
10.1 g 2-烯丙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮溶于 100 ml 乙酸乙酯中。加入 1 g Pd/碳(5%)后,将反应混合物在常压下用氢处理,直到吸收了 0.78 升  $H_2$  (100%)。滤除催化剂后将溶剂蒸发。粗产物自己烷中重结晶,得到 6.8 g (67%) 2-乙基-1-[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-戊-1-酮,为浅黄色固体,熔点 74-77 °C。

元素分析:  $C_{17}H_{28}N_2O_2$  (MG = 292.4)

|      | C %   | H %  | N %  |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 69.83 | 9.65 | 9.58 |
| 实验值: | 69.99 | 9.52 | 9.53 |

### 实施例 8

## 2-苄基-2-二甲基氨基-1-[[4-(2-乙酰氧基乙基-2-羟乙基氨基)苯基]-1-丁酮的合成



### 8.1: 1-[[4-[[二(2-羟乙基)氨基]苯基]-1-丁酮

49.5 g (0.3 mol) 1-(4-氟苯基)-1-丁酮和 315.4 g (3.0 mol) 在钢质高压釜中于 8-10 巴的压力下在 200℃ 加热 100 小时。冷却后将反应混合物倒在冰/水上，分离有机相，水相用乙酸乙酯萃取几次。将有机萃取液用硫酸镁干燥，蒸发溶剂。浅棕色的粗产物经硅胶过滤，用乙酸乙酯/石油醚作洗脱剂，得到固体的 1-[[4-[[二(2-羟乙基)氨基]苯基]-1-丁酮，将其在乙酸乙酯/己烷 (7:2) 中重结晶，得到米色固体产物，熔点 72-75℃。

### 8.2: 1-[[4-[[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-2-溴-1-丁酮

将 34.9 g (0.138 mol) 1-[[4-[[二(2-羟基乙基)氨基]苯基]-1-丁酮溶于 500 ml 乙酸中，该溶液用氯化氢气饱和，随后冷却至 0-5℃。在该温度于 90 分钟内加入 22.2 g (0.138 mol) 溴。然后将反应混合物在室温下搅拌过夜。在氨气流下加热后，将反应混合物慢慢倒入 550 ml 30% 氢氧化钠溶液中。用乙酸乙酯萃取，随后用硫酸镁干燥，蒸发溶剂，得到 55 g 1-[[4-[[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-2-溴-1-丁酮，为浅棕色液体。

<sup>1</sup>H NMR (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 7.91 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.77 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.05 (t, H-C(2)); 4.27 (t, 4H-C(2'')); 3.69 (t, 4H-C(1'')); 2.16 (txd, 2H-C(3)); 2.05 (s, 6H CH<sub>3</sub>CO); 1.05 (t, 3H-C(4)).

### 8.3: 2-二甲基氨基-1-[[4-[[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-1-丁酮

将 25 g (0.06 mol) 1-[[4-[[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-2-溴-1-丁酮在 0℃ 下逐滴加到 25 g 33% 的二甲胺/乙醇溶液 (0.18 mol 二甲胺) 中。将反应混合物在室温下搅拌过夜，随后减压蒸发溶剂。得到 20.0 g (88%) 2-二甲基氨基-1-[[4-[[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-1-丁酮，为浅黄色液体，它在用于下一反应步骤前不能进一步的纯化。

$^1\text{H NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 7.98 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.77 (d, 2H-C(3')/C(5')); 4.27 (t, 4H-C(2'')); 3.80 (m, H-C(2)); 3.71 (t, 4H-C(1'')); 2.32 (s, 6H  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 2.05 (s, 6H  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.72 (txd, 2H-C(3)); 0.85 (t, 3H-C(4)).

#### 8.4: 2-苄基-2-二甲基氨基-1-[[4-[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-1-丁酮

向 12.5 g 2-二甲基氨基-1-[[4-[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-1-丁酮在 25 ml 的甲乙酮中的溶液逐滴加入 5.64 g (0.033 mol) 苄基溴。将反应混合物在 70℃ 加热 4 小时，然后加入 2.64 g (0.066 mol) 粉状氢氧化钠，将该混合物再加热 2 小时。冷却后将反应混合物用水和乙酸乙酯稀释。分离有机相，用硫酸镁干燥，蒸发溶剂，得到浅黄色的粘稠液体。该粗制的反应混合物在硅胶上层析纯化，用石油醚/乙酸乙酯 (1:1) 作为洗脱剂。分离出的第一级分含 8.4 g 2-苄基-2-二甲基氨基-1-[[4-[二(2-乙酰氧基乙基)氨基]苯基]-1-丁酮，为浅黄色油状物。

元素分析:  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$  (MG = 468.59)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 69.21 | 7.74 | 5.98 |
| 实验值: | 69.40 | 8.13 | 5.49 |

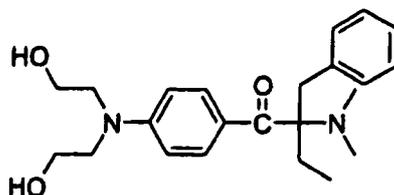
#### 8.5: 2-苄基-2-二甲基氨基-1-[[4-(2-乙酰氧基乙基-2-羟乙基氨基)苯基]-1-丁酮

由 8.4 中所述的层析得到的第二级分含有 3.4 g 2-苄基-2-二甲基氨基-1-[[4-(2-乙酰氧基乙基-2-羟乙基氨基)苯基]-1-丁酮，为浅黄色油。

$^1\text{H-NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.34 (d, 2H-C(2')/C(6')); 7.21 (m, 5H, 苄基型质子); 6.68 (d, 2H-C(3')/C(5')); 4.31 (t, 2H-C(2'')-OCOCH<sub>3</sub>); 3.84 (t, 2H-C(2'')-OH); 3.70 (t, 2H-C(1'')-CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>); 3.61 (t, 2H-C(1'')-CH<sub>2</sub>OH); 3.18 (dxd, 2H-C(1')); 2.34 (s, 6H  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 2.02 (s, 3H  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2.05 和 1.85 (m, 2H-C(3)); 0.68 (t, 3H-C(4)).

#### 实施例 9:

#### 2-苄基-1-[[4-[二(2-羟乙基)氨基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮的合成



将按照实施例 8.5 得到的 3.4 g (0.008 mol) 2-苄基-2-二甲基氨基-1-[[4-(2-乙酰氧基乙基-2-羟乙基氨基)苯基]-1-丁酮悬浮于水中, 先在 70℃ 然后在回流温度下用粉状氢氧化钠处理。5 小时后, 将反应混合物冷却至室温, 用乙酸乙酯萃取。将有机溶液用硫酸镁干燥, 蒸发溶剂。在硅胶上用石油醚/乙酸乙酯作为洗脱剂进行层析后, 得到 1.7 g (55%) 2-苄基-1-[[4-[二(2-羟乙基)氨基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮, 为浅黄色油。

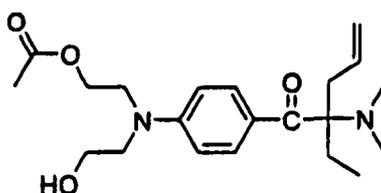
<sup>1</sup>H-NMR (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.33 (d, 2H-C(2')/C(6')); 7.21 (m, 5H, 苄基型质子); 6.59 (d, 2H-C(3')/C(5')); 3.88 (t, 4H-C(2'')); 3.64 (t, 4H-C(1'')); 3.18 (dxd, 2H-C(1')); 2.34 (s, 6H CH<sub>3</sub>-N); 2.05 和 1.85 (m, 2H-C(3)); 0.68 (t, 3H-C(4))。

元素分析: C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MG = 384.52)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 71.84 | 8.39 | 7.29 |
| 实验值: | 71.11 | 8.54 | 6.91 |

### 实施例 10:

2-甲基氨基-1-[[4-(2-乙酰氧基乙基-2-羟乙基氨基)苯基]-2-乙基-1-戊-4-烯-1-酮的合成



此化合物按照与实施例 8 相似的步骤制备, 只是用烯丙基溴代替步骤 8.4 中的苄基溴。得到的化合物为浅黄色粘稠油状物。

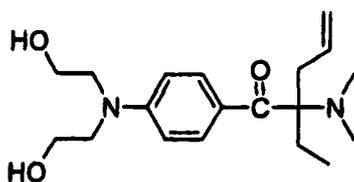
<sup>1</sup>H-NMR (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.34 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.67 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.94 (m, 1H, H-C(4)); 5.06 (dxd, 1H H-C(5)); 4.99 (dxd, 1H, H-C(5)); 4.30 (t, 2H-C(2'')-OCOCH<sub>3</sub>); 3.84 (t, 2H-C(2'')-OH); 3.71 (t, 2H-C(1'')-CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>); 3.61 (t, 2H-C(1'')-CH<sub>2</sub>OH); 2.64 (m, 2H-C(3)); 2.41 (s, 6H CH<sub>3</sub>-N); 2.04 (s, 3H CH<sub>3</sub>CO); 2.05 和 1.85 (m, 2H-C(1')); 0.68 (t, 3H-C(2')).

元素分析:  $C_{21}H_{32}N_2O_4$  (MG = 376.50)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 66.99 | 8.57 | 7.44 |
| 实验值: | 66.63 | 8.56 | 6.86 |

### 实施例 11:

2-二甲基氨基-1-[[4-[二(2-羟乙基)氨基]苯基]-2-乙基-1-戊-4-烯-1-酮]的合成



此化合物按照与实施例 9 所述步骤类似地制备, 只是使用实施例 10 化合物作为起始物。得到浅黄色粘稠油状的化合物。

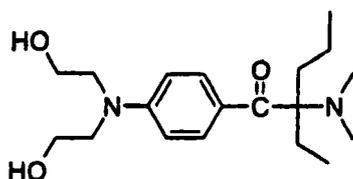
$^1H$ -NMR (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.33 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.57 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.90 (m, 1H, H-C(4)); 5.06 (dxd, 1H H-C(5)); 4.99 (dxd, 1H, H-C(5)); 3.85 (t, 4H-C(2'')); 3.62 (t, 4H-C(1'')); 2.64 (m, 2H-C(3)); 2.40 (s, 6H  $CH_3$ -N); 2.02 和 1.86 (m, 2H-C(1')); 0.70 (t, 3H-C(2')).

元素分析:  $C_{19}H_{30}N_2O_3$  (MG = 334.46)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 68.23 | 9.04 | 8.38 |
| 实验值: | 67.63 | 9.33 | 7.80 |

### 实施例 12:

2-二甲基氨基-1-[[4-[二(2-羟乙基)氨基]苯基]-2-乙基-1-戊-1-酮]的合成



此化合物按照与实施例 7 所述类似的步骤制备, 只是使用实施例 11 作为用于氢化的起始物。得到浅黄色粘稠油状的化合物。

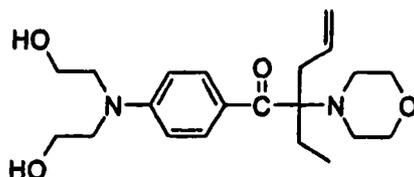
$^1\text{H-NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标) ; 8.29 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.57 (d, 2H-C(3')/C(5')); 3.85 (t, 4H-C(2'')); 3.62 (t, 4H-C(1'')); 2.40 (s, 6H CH<sub>3</sub>-N); 1.85 (m, 4H, 2H-C(3) 和 2H-C(1')); 1.15 (m, 2H-C(4)); 0.85 (t, 3H-C(5)); 0.78 (t, 3H-C(2')).

元素分析: C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MG = 336.47)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 67.82 | 9.59 | 8.33 |
| 实验值: | 66.85 | 9.54 | 7.75 |

### 实施例 13:

1-[[4-[二(2-羟乙基)氨基]苯基]-2-乙基-2-吗啉-4-基]-1-戊-4-烯-1-酮的合成



此化合物按照与实施例 11 所述类似的步骤制备, 只是在胺化步骤中用吗啉代替二甲胺。得到的化合物为浅黄色的粘稠油。

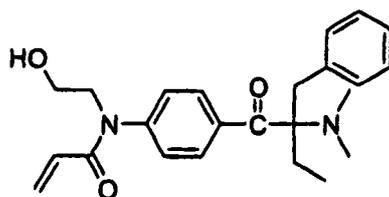
$^1\text{H-NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标) ; 7.98 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.68 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.85 (m, 1H, H-C(4)); 5.25 (dxd, 1H H-C(5)); 5.18 (dxd, 1H, H-C(5)); 4.0-3.55 (4 m, 14H, 4H-C(2''), 4H-C(1''), 4H-C(2''')/6''') 和 2H-C(3)); 2.60 (m, 4H-C(3''')/5'''); 1.90 和 1.75 (m, 2H-C(1')); 0.85 (t, 3H-C(2')).

元素分析: C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MG = 376.47)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 66.99 | 8.57 | 7.44 |
| 实验值: | 66.78 | 8.62 | 7.24 |

### 实施例 14:

2-苄基-1-[[4-[(2-羟乙基)丙烯酰氨基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮的合成



将 6.0 g (0.018 mol) 2-苄基-1-[4-(2-羟乙基氨基)苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮 (实施例 1) 溶于 50 ml 甲乙酮中, 冷却至 0-5℃。加入 1.4 g 氢氧化钠在 5 ml 水中的溶液, 随后逐滴加入 1.8 g 丙烯酰氯。加完后将反应混合物再搅拌 10 分钟, 倒入水中。分离有机相, 用硫酸镁干燥, 蒸发溶剂。得到的浅棕色油状物在硅胶上层析纯化, 用石油醚/乙酸乙酯作为洗脱剂。根据  $^1\text{H}$  NMR 分析, 第一级分 (2.0 g) 含有 60% 的 2-苄基-1-[4-[(2-丙烯酰氧基乙基)氨基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮和 40% 2-苄基-1-[4-[(2-丙烯酰氧基乙基)丙烯酰氨基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮。

第二级分 (2.0 g) 是纯的 2-苄基-1-[4-[(2-羟乙基)丙烯酰氨基]苯基]-2-二甲基氨基-1-丁酮。

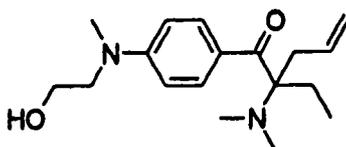
$^1\text{H}$ -NMR (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.38 (d, 2H-C(2')/C(6')); 7.3-7.1 (m, 2H-C(3')/C(5') 和 5 苄基型质子); 6.42 (dxd, 1H, H-C(3'')); 6.05 (dxd, 1H H-C(3'')); 5.61 (dxd, 1H, H-C(2'')); 4.0 (t, 2H-C(2'')); 3.82 (t, 2H-C(1'')); 3.20 (m, 2H-C(1'')); 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-N); 2.10 和 1.82 (m, 2H-C(3)); 0.71 (t, 3H-C(4)). 红外光谱 (KBr) 在 1670  $\text{cm}^{-1}$  显示一个酰胺吸收峰。

元素分析:  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$  (MG = 394.52)

|      | C %   | H%   | N%   |
|------|-------|------|------|
| 计算值: | 73.07 | 7.67 | 7.10 |
| 实验值: | 73.60 | 8.45 | 6.26 |

### 实施例 15:

2-二甲基氨基-2-乙基-1-[4-[(2-羟乙基)甲基氨基]苯基]戊-4-烯-1-酮的合成



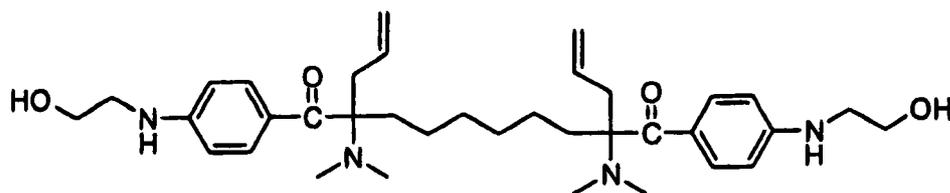
将 2.90 g (10 mmol) 2-二甲基氨基-2-乙基-1-[4-(2-羟乙基氨基)

苯基]戊-4-烯-1-酮在一只 300 ml 的磺化装置中于氩气氛下溶在 55 ml THF 和 137 ml 乙腈中。在 25℃ 下于 10 分钟内加入 4.5 ml (60 mmol) 的 37% 甲醛水溶液, 接着加入 2.21 g (30 mmol) 氰基硼氢化钠。在 25℃ 下 10 分钟后, 将该混合物于 50℃ 搅拌 4 小时, 冷却至室温, 用 100 ml 水稀释。将黄色的半固体重新溶在二氯甲烷中, 用 20 ml 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液和水洗, 有机相用盐水和硫酸钠干燥, 减压蒸发, 得到 2.3 g (75%) 标题化合物, 为黄色油状物。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz); [ppm]: 8.30 (d, 2H), 6.66 (d, 2H), 5.85-5.96 (m, 1H), 5.01-5.11 (m, 2H), 3.85 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.08 (s, 3H), 2.64-2.75 (m, 2H), 2.47 (s, 6H), 1.91-2.07 (m, 2H), 0.73 (t, 3H).

### 实施例 16:

2,8-二烯丙基-2,8-双二甲氨基-1,9-二[4-(2-羟基乙基氨基)苯基]壬烷-1,9-二酮



#### 16.1: 1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮

在 0 至 10℃ 和搅拌下, 向 32.0 g AlCl<sub>3</sub> 在 290 ml 氟苯中的悬浮液加入 25 g 壬二酰二氯。将反应混合物搅拌过夜, 随后用稀盐酸水解。用二氯甲烷萃取后在硫酸镁上干燥, 蒸发溶剂, 得到 37.4 g 1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮, 为浅黄色液体。

<sup>1</sup>H-NMR (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.00 (m, 2H-C(2')/C(6')); 7.15 (m, 2H-C(3')/C(5')); 2.94 (t, 4H-C(2) 和 C(8)); 1.73 (m, 4H-C(3) 和 C(7)); 1.40 (m, 6H-C(4), C(5) 和 C(6)).

#### 16.2: 2,8-二溴-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮

37.4 g (0.11 mol) 1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮用 35.16 g (0.22 mol) 溴在与实施例 8.2 中所述相类似的条件下溴化, 得到 57.9 g 2,8-二溴-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮, 它不作进一步纯化, 直接用于下一反应步骤。

$^1\text{H-NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.07 (m, 2H-C(2')/C(6')); 7.20 (m, 2H-C(3')/C(5')); 5.06 (t, 2H-C(2) 和 C(8)); 2.18 (m, 4H-C(3) 和 C(7)); 1.51 (m, 6H-C(4), C(5) 和 C(6)).

### 16.3: 2,8-二甲基氨基-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮

30.2 g 2,8-二溴-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮与 5.6 mol 二甲胺在与实施例 8.3 所述相似的条件反应, 得到 23.9 g 2,8-二甲基氨基-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮, 为浅黄色的粘稠油。

$^1\text{H-NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.09 (m, 2H-C(2')/C(6')); 7.08 (m, 2H-C(3')/C(5')); 3.82 (m, 2H-C(2) 和 C(8)); 2.29 (6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 1.8 和 1.6 (2 m, 4H-C(3) 和 C(7)); 1.35-1.10 (m, 6H-C(4), C(5) 和 C(6)).

### 16.4: 2,8-二烯丙基-2,8-二甲基氨基-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮

12.9 g 2,8-二甲基氨基-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮 (30 mmol) 与 7.89 g (66 mmol) 烯丙基溴在实施例 3.2 所述条件下反应, 得到 8.66 g (57%) 2,8-二烯丙基-2,8-二甲基氨基-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮, 为粘稠的浅黄色油, 将其在硅胶上层析纯化 (洗脱剂: 己烷/乙酸乙酯, 9:1)。

$^1\text{H-NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.36 (m, 2H-C(2')/C(6')); 7.00 (m, 2H-C(3')/C(5')); 5.82 (m, 2H-C(2'/2'')); 4.99 (dxd, 2H-C(3'/3'')); 4.96 (d, 2H-C(3'/3'')); 2.55 (m, 2H-C(2) 和 C(8)); 2.36 (6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 1.8 和 1.65 (2 m, 4H-C(3) 和 C(7)); 1.15-0.75 (m, 6H-C(4), C(5) 和 C(6)).

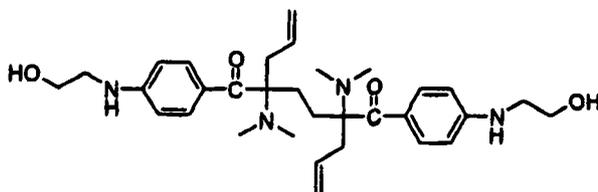
### 16.5: 2,8-二烯丙基-2,8-双二甲氨基-1,9-二[4(2-羟基乙氧基)苯基]壬烷-1,9-二酮

9.16 g 乙醇胺 (0.15 mol) 与 5.7 g (0.01 mol) 2,8-二烯丙基-2,8-二甲基氨基-1,9-二(4-氟苯基)壬烷-1,9-二酮在二甲基乙酰胺中于实施例 1.2 所述条件下反应。分离后, 粗产物在硅胶上层析纯化, 依次用异丙醇/二氯甲烷和乙醇/二氯甲烷作为洗脱剂, 得到 3.8 g (64%) 2,8-二烯丙基-2,8-双二甲氨基-1,9-二[4(2-羟基乙氧基)苯基]壬烷-1,9-二酮, 为很粘稠的浅黄色油状物。

$^1\text{H-NMR}$  (ppm; TMS = 0 ppm 作为内标); 8.26 (d, 2H-C(2')/C(6')); 6.51 (d, 2H-C(3')/C(5')); 5.88 (m, 2H-C(2'/2'')); 4.99 (dxd, 2H-C(3'/3'')); 4.95 (d, 2H-C(3'/3'')); 3.85 (m, 4H, 2H-C(2'') 和 2H-C(2'')); 3.36 (m, 4H, 2H-C(1'') 和 2H-C(1'')); 2.55 (m, 2H-C(2) 和 C(8)); 2.35 (6H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 2.0-1.65 (m, 4H-C(3) 和 C(7)); 1.205-0.70 (m, 6H-C(4), C(5) 和 C(6)).

**实施例 17:**

**2,5-二烯丙基-2,5-双二甲氨基-1,6-二[4-(2-羟乙基氨基)苯基]己-1,6-二酮**

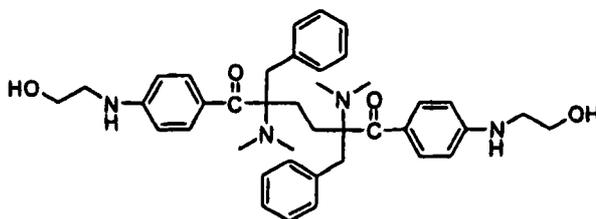


此化合物按照实施例 16 所述的方法制备，只是在步骤 16.1 中用己二酰二氯代替壬二酰二氯。

得到浅黄色固体化合物，熔点 95-96℃。

**实施例 18:**

**2,5-二苄基-2,5-双二甲氨基-1,6-二[4-(2-羟基乙氨基)苯基]己-1,6-二酮的合成**



此化合物按照实施例 16 所述方法制备，只是用苄基溴代替烯丙基溴。

得到浅黄色固体化合物，熔点 126-127℃。

**应用实施例****实施例 19: 蓝色胶版油墨在白纸上的固化**

按照以下配方制备一种可光固化的蓝色胶版油墨:

18.3 g Ebecryl® 1608 (UCB, 比利时)

18.3 g Ebecryl® 657 (聚酯丙烯酸酯, UCB, 比利时)

20.0 g Ebecryl® 220(氨基甲酸酯丙烯酸酯, UCB, 比利时)

20.9 g Ebecryl® 150 (双酚 A 衍生物二丙烯酸酯, UCB, 比利时)

22.5 g Irgalite 蓝 GLO (铜钛菁颜料, Ciba Specialty Chemicals)

将以上组分研磨成贮料糊。取一部分贮料糊与表中列出的光引发

剂(占贮料糊的重量%)混合。光引发剂在制剂中的溶解度分成好(+),合格(±)或差(-)几级,结果示于表1中。

这样得到的蓝色油墨利用一台 Prüfbau 实验室印刷设备以  $1.5 \text{ g/m}^2$  (约  $1.5 \mu\text{m}$  厚) 施加在白纸上。将样品在辐照装置中用一只  $80 \text{ W/cm}$  的汞灯 (1ST) 曝光。连续增加样品通过该辐照装置的速度,直至不再能发生充分固化。表1列出了油墨仍能通过表面固化和完全固化性能试验的最高速度。固化薄膜的气味分成从1(无气味)至3(气味强烈)的几个等级。

| 光引发剂         | 浓度 (%) | 溶解度 | 表面固化的<br>固化速度<br>(m/min) | 完全固化的<br>固化速度<br>(m/min) | 气味  |
|--------------|--------|-----|--------------------------|--------------------------|-----|
| 实施例1         | 3.0    | +   | 100                      | 120                      | 1   |
| 化合物          | 4.0    | +   | 140                      | 170                      | 1   |
| Irgacure 369 | 3.0    | -   | 70                       | 110                      | 1   |
|              | 4.0    | -   | 90                       | 130                      | 1   |
| Irgacure 907 | 4.0    | +   | 80                       | 90                       | 2-3 |

结果表明,实施例1化合物作为光引发剂比参考化合物更有效,同时在溶解性和无气味方面相同或更好。

#### 实施例20: 蓝色柔性版油墨在白色聚乙烯箔片上的固化

按照以下配方制备可光固化的蓝色柔性版油墨:

26.9 g IRR 440 (柔性版基料树脂)

19.0 g OTA 480 (丙烯酸三官能树脂, UCB, 比利时)

18.0 g Ebecryl<sup>®</sup> 645(et 25% TPGDA 稀释的改性的双酚 A 二丙烯酸酯环氧树脂, UCB, 比利时)

13.0 g HDDA (1,6-己二醇二丙烯酸酯)

10.0 g Ebecryl<sup>®</sup> 220 (氨基甲酸酯丙烯酸酯, UCB, 比利时)

1.3 g Ebecryl<sup>®</sup> 168 (甲基丙烯酸化的酸性化合物, UCB, 比利时)

0.7 g DC 57 (流平剂)

11.1 g Irgalit 蓝 GLO (铜酞菁颜料, Ciba Specialty Chemicals)

将以上组分研磨成贮料糊。将一部分糊与表中所示的光引发剂(贮料糊的重量%)混合。引发剂在制剂中的溶解度分成好(+),合格(±)

或差 (-) 几级, 结果列在表 2。

将这样得到的蓝色油墨用一台 Prüfbau 实验室印刷设置, 以  $1.38 \text{ g/cm}^2$  ( $1.5 \mu\text{m}$  厚) 施加在电晕处理过的白色聚乙烯箔片上。使样品在辐照装置中用  $120 \text{ W/cm}$  的汞灯 (IST) 曝光。连续增加样品通过该辐照装置的速度, 直到不再能充分固化。油墨仍能通过表面固化和完全固化的性能试验的最高速度列在表 1。固化膜与该箔片的粘附性用 Tesa 胶带试验测定。

| 光引发剂         | 浓度 (%) | 溶解度 | 表面固化的<br>固化速度<br>(m/min) | 完全固化的<br>固化速度<br>(m/min) | 粘附性 |
|--------------|--------|-----|--------------------------|--------------------------|-----|
| 实施例1<br>化合物  | 6.0    | +   | 200                      | 40                       | +   |
| Irgacure 369 | 6.0    | +   | 170                      | 90                       | +   |