



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102834372 B

(45) 授权公告日 2016.03.09

(21) 申请号 201180015782.0

(22) 申请日 2011.03.25

(30) 优先权数据

1005060.7 2010.03.25 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/000436 2011.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/117591 EN 2011.09.29

(73) 专利权人 太阳化学有限公司

地址 荷兰韦斯普

(72) 发明人 罗伯特·斯蒂芬·戴维森

肖恩·劳伦斯·赫里希

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

C07C 227/10(2006.01)

C07C 229/18(2006.01)

C08F 2/50(2006.01)

C09D 11/10(2014.01)

(56) 对比文件

EP 0474431 A1, 1992.03.11,

WO 0044734 A1, 2000.08.03,

CN 101479233 A, 2009.07.08,

CN 101193926 A, 2008.06.04,

US 20090099279 A1, 2009.04.16,

DW Adamson. Aminoalkyl tertiary

carbinols and derived products. Part I.

3-Amino-1: 1-diphenylpropan-1-ols. 《Journal

of the Chemical Society》. 1949, S144-S155.

审查员 耿梅

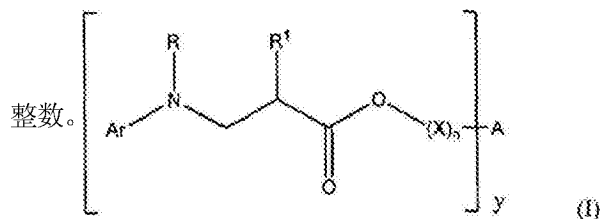
权利要求书3页 说明书39页

(54) 发明名称

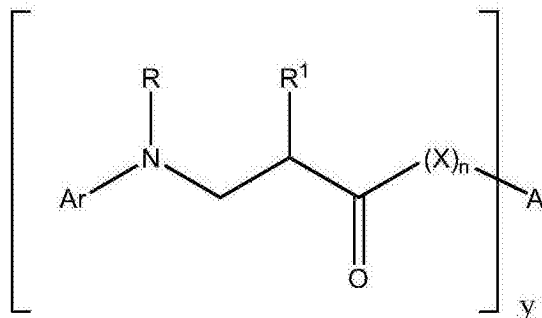
胺增效剂及其在辐射固化中的应用

(57) 摘要

本发明公开了下式(I)的化合物,其可以被容易地制备并可在辐射固化中用作增效剂。在式(I)中,Ar表示任选取代的芳基或杂芳基,R表示任选取代的芳基或杂芳基、任选取代的直链或支链C₁₋₁₀-烷基,R¹是H或甲基,X是延长基团,n是0、或1至12的整数,A是多元醇残基,其中所述残基所源自的未取代多元醇具有至少y个OH基团,并且y是大于1的



1. 式 (I) 的化合物,



其中 Ar 表示芳基, 它任选被选自下列的一个或多个取代基取代: OH; AlkOH; Alk; 苯基; 烷氧基羰基; $\text{H}_2\text{NCO}(\text{O})-\text{Alk}-$; $\text{HOOC}-\text{Alk}-$; 羧基; 芳基; $\text{CO}-\text{Alk}$; 芳基羰基; $-\text{NAlk}_2$; $\text{Alk}(\text{CO})\text{Ar}$; $-\text{CO}_2\text{Alk}$; 羧酸; 酰胺; $=\text{O}$; 卤素; 以及 CN;

R 表示芳基、或直链或支链的具有 1 至 10 个碳原子的烷基, 其中芳基各自独立地被选自下列的一个或多个取代基取代: OH; AlkOH; Alk; 苯基; 烷氧基羰基; $\text{H}_2\text{NCO}(\text{O})-\text{Alk}-$; $\text{HOOC}-\text{Alk}-$; 羧基; 芳基; $\text{CO}-\text{Alk}$; 芳基羰基; $-\text{NAlk}_2$; $\text{Alk}(\text{CO})\text{Ar}$; $-\text{CO}_2\text{Alk}$; 羧酸; 酰胺; $=\text{O}$; 卤素; 以及 CN; 其中每个烷基独立任选被选自以下的一个或多个取代基取代: OH 和 CH_2COOH ;

其中芳基选自苯基、萘、蒽、茚、茚酮、二苯酮和噻吨酮;

Alk 是指具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链的碳链;

R^1 是 H 或甲基;

X 是选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{[O}(\text{CHR}^2\text{CHR}^{2'})_a\text{]}_n-$ 、 $-\text{[O}(\text{CH}_2)_b\text{CO]}_n-$ 或 $-\text{[O}(\text{CH}_2)_b\text{CO]}_n-\text{[O}(\text{CHR}^2\text{CH})_a\text{]}_n-$ 的延长基团, 其中 R^2 和 $\text{R}^{2'}$ 之一表示氢原子, 且另一个表示氢原子、甲基或乙基; a 是 1 至 2 的整数, b 是 4 至 5 的整数;

n 是 0、或 1 至 12 的整数;

A 是选自 1, 4-丁二醇、丁-2-烯-1, 4-二醇、1, 6-己二醇、三乙二醇、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、1, 4-环己烷二甲醇、羟基新戊醛、三环癸烷二甲醇、新戊二醇、乙氧基化新戊基醇、丙氧基化新戊基醇、三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、丙氧基化甘油、季戊四醇、二季戊四醇、羟基封端的聚醚、聚酯、尿烷、环氧化物、聚四氢呋喃、及其延长形式的多元醇残基; 及其丙烯酸酯化的形式, 其中所述残基所源自的未取代多元醇具有至少 y 个 OH 基团, 并且 y 是大于 1 的整数;

条件是当 $\text{R} = \text{乙基}$ 、 $\text{R}^1 = \text{H}$ 、 $\text{X} = \text{聚醚链}$ 并且 A 是甘油残基时, Ar 不是 4-乙氧基羰基苯基。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中当 R 表示芳基时, Ar 或 R 各自是未取代的。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中当 R 表示芳基时, Ar 或 R 各自被 OH 或羧基单取代。

4. 权利要求 1 的化合物, 其中任何烷基含有 1 至 4 个碳原子。

5. 权利要求 4 的化合物, 其中所述烷基是甲基或乙基。

6. 权利要求 1 的化合物, 其中当 R 表示芳基时, Ar 或 R 各自是苯基。

7. 权利要求 1 的化合物, 其中 R 是任选取代的甲基或乙基。

8. 权利要求 1 的化合物, 其中 R 是烷基并且被选自 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 OH 的至少一个基团取代。

9. 权利要求 1 的化合物,其中 R^1 是 H。

10. 权利要求 1 的化合物,其中 X 选自:亚乙基氧基残基、亚丙基氧基残基、己内酯残基和聚四氢呋喃残基。

11. 权利要求 10 的化合物,其中 X 选自:乙氧基残基和丙氧基残基。

12. 权利要求 1 的化合物,其中 n 是 0、或 1 至 6。

13. 权利要求 1 的化合物,其中 $y > 1$ 并 ≤ 40 。

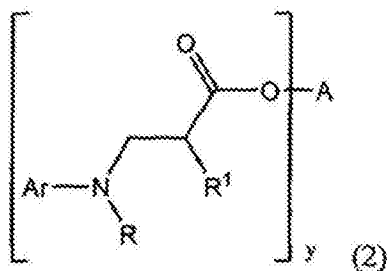
14. 权利要求 1 的化合物,其中 $y > 1$ 并 ≤ 8 。

15. 权利要求 1 的化合物,其中 A 对应于选自以下的多元醇残基:三丙二醇;季戊四醇;三羟甲基丙烷;双三羟甲基丙烷;羟基封端的聚醚;聚氨酯;聚碳酸酯;聚己内酯;聚四氢呋喃;及其延长形式。

16. 权利要求 15 的化合物,其中羟基封端的聚醚选自乙二醇、丙二醇和丁二醇;及其延长形式。

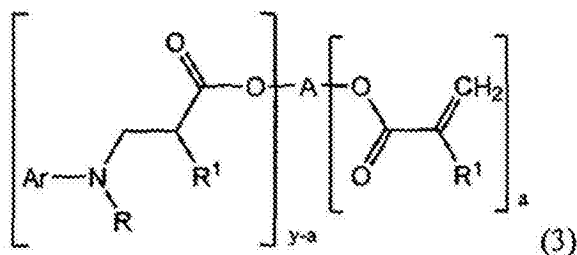
17. 权利要求 1 的化合物,其中 A 对应于选自以下的丙烯酸化的多元醇残基:1,4-丁二醇二丙烯酸酯,丁-2-烯-1,4-二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,三乙二醇二丙烯酸酯,四乙二醇二丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯,四丙二醇二丙烯酸酯,三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯,羟基新戊醛/三羟甲基丙烷二丙烯酸酯,新戊二醇二丙烯酸酯,乙氧基化新戊基醇二丙烯酸酯,丙氧基化新戊基醇二丙烯酸酯,1,4-环己烷二甲醇二丙烯酸酯,丙氧基化甘油基三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,己内酯延长的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯,双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯,二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯,尿烷、环氧化物、聚酯和聚碳酸酯丙烯酸酯;及其延长形式。

18. 权利要求 1 的化合物,其由式 (2) 表示,



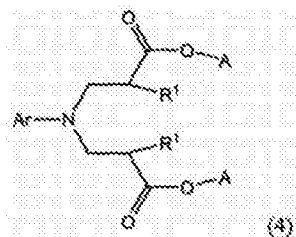
其中 Ar、A、y、R 和 R^1 如上所定义。

19. 权利要求 1 的化合物,其由式 (3) 表示,



其中 $y-a \geq 2$, 并且其中 Ar、A、y、R 和 R^1 如上所定义。

20. 化合物,其由式 (4) 表示,



其中 Ar、A、y、R 和 R¹如上所定义。

21. 权利要求 20 的化合物,其采取低聚物或聚合物的形式。

22. 权利要求 21 的低聚物,其中每个 A 被两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团取代,并且其中不同的多元醇残基上的(甲基)丙烯酸酯基团由基团 >N-Ar 连接、或者被封端,以及其中 R 和 Ar 如上所定义,每个 R 和每个 Ar 相同或不同,并且其中所述低聚物包含至少三个如此连接的残基 A。

23. 权利要求 22 的低聚物,其中所述被封端的(甲基)丙烯酸酯基团被选自下列的基团封端:伯胺,芳香族仲胺,脂族仲胺,硫醇,膦,以及含有酸性 C-H 键的材料。

24. 权利要求 22 的低聚物,其中所述被封端的(甲基)丙烯酸酯基团被 -NR(Ar) 基团封端,其中 R 和 Ar 如上所定义,每个 R 和每个 Ar 相同或不同。

25. 权利要求 21 的低聚物,其包含末端的且未取代的丙烯酸酯基团。

26. 权利要求 1-25 任一项的化合物在辐射固化中用作增效剂的用途。

27. 权利要求 1 至 25 任一项的化合物在通过辐射固化制备制品中用作增效剂的用途。

28. 权利要求 26 或 27 的用途,其中所述用途还包括使用在 300nm 区域内吸光的光引发剂。

29. 权利要求 28 的用途,其中所述光引发剂是二苯酮或 α -羟基苯乙酮。

胺增效剂及其在辐射固化中的应用

[0001] 本发明涉及胺增效剂及其在辐射固化中的应用。

[0002] 辐射固化被认为是生态友好的技术,目前吸引了许多兴趣。特别重要的是使用紫外、可见和近红外辐射引起不饱和材料的聚合。通过适合地选择不饱和材料,可以生产具有大量不同性质的涂层。因此,该技术已在多种多样的应用例如木材和金属涂层、图版工艺、电子和光电子学以及医疗器件和产品的生产等中发现用途。

[0003] 最常用的不饱和化合物是(甲基)丙烯酸酯,即丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,这是因为它们快速固化,并且有许多不同类型可以商购。为了使光引发聚合过程,基于(甲基)丙烯酸酯的制剂需要含有可以吸收光并由此产生引发聚合的物质的材料。这样的吸收光的化合物被称为光引发剂。最常用的光引发剂是 I 型和 II 型。

[0004] I 型光引发剂在吸收光后经历键断裂以产生自由基,其攻击可聚物质的双键,从而引发聚合。II 型引发剂例如芳香族酮类,是在吸收光后通过氢原子提取产生自由基,或经电子转移随后通过快速质子转移来产生自由基物质的化合物。这些光引发过程在标准教科书中有完善记载(参见 Stephen Davidson 的《探索 UV 和 EB 固化的科学、技术和应用》(Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing), SITA Technology Ltd., London UK 1999;《光引发、光聚合和光固化》(Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring), J-P Fouassier, Hanser Publishers, Munich 1995)。

[0005] 尽管许多化合物能够与电子被激发的 II 型光引发剂反应以产生自由基,但所述过程通常相对低效。能够与被激发的光引发剂有效反应的一类特定化合物是叔胺及其衍生物,包括氨基醇和氨基酸。叔胺是常用的,并且在辐射固化的情形中通常被称为胺增效剂。作为从叔胺中提取氢的结果而产生的 α -氨基烷基自由基,对(甲基)丙烯酸酯双键具有非常高的反应性。

[0006] 在基于(甲基)丙烯酸酯的可辐射固化的系统中,叔胺还执行另一种有用的功能,这与它们的光氧化机制直接相关 [R F Bartholomew 和 R S Davidson, Journal of the Chemical Society Chemical Communications, (1970), 1174-1175, Journal of the Chemical Society (C) (1971), 2347-2351]。已发现,从叔胺产生的 α -氨基烷基自由基与氧快速反应,产生过氧基自由基。这些过氧基自由基然后能够攻击尚未形成自由基的叔胺,从而产生其它 α -氨基烷基自由基,即引发了链反应,其中氧作为过氧化物质被螯合。

[0007] 基于(甲基)丙烯酸酯的制剂的 UV 固化通常在空气中进行,这使氧容易进入到可 UV 固化的制剂中。在光聚合过程中,自由基中间体可能与分子氧反应并转向离开聚合过程,从而降低了固化过程的效率。这被本技术领域的专业人员称为氧抑制。如果向可 UV 固化的制剂以适当的量添加适合的叔胺,从所述胺产生的自由基快速清除制剂中存在的氧,从而允许所需的聚合过程进行下去。为了使这种策略能够成功,涂层中氧的消耗必须或有可能与从空气进入涂层的速率相比明显更高的速率进行。

[0008] 在辐射固化中常用的叔胺是脂族或芳香族的,尽管杂合物质、即含有脂族和芳香族胺部分两者的化合物也是已知的。胺类在辐射固化中的应用已被综述 [R S Davidson,

在《聚合物科学与技术中的辐射固化》(Radiation Curing in Polymer Science and Technology)第 II 卷“聚合机制”(Polymerisation Mechanisms)中, J P Fouassier 和 J F Rabek 主编, Elsevier Science Publishers Ltd., Essex, UK(1993)]。

[0009] 脂族胺增效剂常用于可辐射固化制剂中, 其中 N- 甲基二乙醇胺、N, N- 二甲基乙醇胺和三乙醇胺是常用的。除了高反应性之外, 这些材料具有另一个优点, 即它们在从 ~260nm 直到近红外范围内是光学透明的, 因此它们能够与在 300nm 以上仅显示出弱吸收的光引发剂一同使用。这样的光引发剂包括一些沿用已久的 I 型化合物例如苯偶酰二甲基缩酮和 2- 羟基 -2- 甲基苯丙酮, 以及普遍存在的 II 型光引发剂二苯酮。另一种商业上的优点是它们的低成本。

[0010] 胺增效剂的可能限制其应用的一种性质是它们的水溶性。如果在固化过程中制剂与水发生接触, 正如在光刻影印方法的情形中, 那么胺增效剂可能在辐射固化过程发生之前从制剂中溶出, 使固化无效。

[0011] 在可 UV 固化应用中, 特别是在考虑用于食品的包装时, 使用脂族叔胺存在几个其他缺点。这些低分子量脂族胺具有非常浓重的氨味, 其在固化的涂层中可以容易地检测到。这些胺类的使用也引起固化涂层显著的光致变黄, 并且在例如套印清漆中容易被看出。这种变黄在暴露于可见光后可能增加或减少, 每种增加或减少的程度取决于光的情况和暴露发生时的季节。着色和脱色反应是可逆的, 因此涂层不显示出恒定的颜色。

[0012] 更严重的缺点是使用这些低分子量胺类导致固化的涂层含有可迁移物质。众所周知, 物质向固化膜的表面迁移能够损坏它们的美学价值, 例如高光泽度。为了克服这个问题以及胺类的气味问题, 氨基丙烯酸酯已被引入市场。这些材料通过将仲胺例如二乙胺或吗啉与(甲基)丙烯酸酯经迈克尔加成反应进行反应来产生。原则上, 有可能将这样的胺加成到多官能丙烯酸酯, 使得最终产物含有叔胺和丙烯酸酯基团两者。这样的材料被称为可聚合增效剂, 因为理论上它们能够变成光聚合物涂层的一部分(Sartomer Company Inc. 的 W000/44734, “目前可商购的用于 UV 的低聚物和单体的汇编”(A Compilation of Oligomers and Monomers Commercially Available for UV Today)GWebster, G Bradley, C Lowe, SITA Technology Ltd, 2001, pp 61-69)。这样的方法具有降低固化涂层中可迁移物质的百分率的潜力。

[0013] 在迈克尔加成反应中, 脂族伯胺与丙烯酸酯反应, 得到在形式上通过将两个丙烯酸酯基团添加到一个氨基上所产生的产物(US2009/0099279)。使用氨基丙烯酸酯的缺点在于它们必须以较高浓度使用在可 UV 固化的制剂中, 以便能够获得良好的增效性质所需的叔胺基水平。

[0014] 芳香族胺增效剂通常被设计成具有可忽略的水溶性。由于这些材料通常在 280 至 310nm 区域内具有强吸收, 因此它们通常与在 300nm 以上具有强吸收带的芳香族酮类一同使用。与芳香族胺增效剂一同使用的材料包括噻吨酮、4- 苯基二苯酮等。常用的芳香族胺增效剂包括 4-N, N- 二甲基氨基苯甲酸乙酯和 4-N, N- 二甲基氨基苯甲酸 2- 乙基己基酯。这些胺类与脂族胺增效剂类似, 具有对 UV 固化的涂层内可迁移物质的百分数有贡献的缺点。

[0015] 4-N, N- 二甲基氨基苯甲酸的聚亚烷基多元醇酯已被显示出产生少得多的可迁移物质, 这归因于大分子聚醚链是以 α - 烷氧基碳为中心的自由基的来源, 所述自由基能够参与聚合过程, 从而将增效剂束缚在交联的聚合物网络内 [D G Anderson, R S Davidson, N

Cullum, E Sands, EP-A-822929, D G Anderson, N R Cullum, R S Davidson, ProceedingsRadTech, North America, (1998), 457-467]。

[0016] 已经描述了将聚合物尾部附着于增效剂和光引发剂(EP-A-822928),用于降低固化涂层内可迁移物质的百分数,但是它具有两个主要缺点。聚合物部分对于产生具有所需物理性质的涂层来说可能不是适合的类型,因此可能对性质具有有害影响。例如,已知在制剂内引入聚醚能够引起固化的涂层的耐溶剂性差、硬度降低和耐候性质差。此外,聚合物尾部部分占据了制剂中宝贵的空间。

[0017] 聚合物链的引入可能具有其他有害影响,例如增加制剂的粘度,其只能够通过增加制剂中反应性稀释剂的百分率来抵消。也已发现,一些聚合物链限制分子运动,并且在II型光引发剂的情形中与增效剂相互作用,如果打算获得有效的生物分子相互作用,运动性是必不可少的。

[0018] 这些问题导致开发了一类被称为多官能引发剂和增效剂的光引发剂和增效剂。这些化合物具有低分子量核心部分,光引发剂或胺增效剂可以与其附连。增加分子内活性组分的数量导致该分子共价结合于UV固化涂层中的机会增加。目前有一些多官能芳香族胺增效剂可用,它们都是N,N-二甲基氨基苯甲酸的衍生物。

[0019] 这些材料的制造存在两条主要路线:4-N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯与支链多元醇例如季戊四醇的酯交换作用,或将4-N,N-二甲基氨基苯甲酸转化成相应的酰基氯或酸酐,然后与多元醇反应,例如在EP-A-1925609(Agfa Graphics NV)、EP-A-1616922(Agfa Gevaert)、EP-A-1765877、US 2003/0073757、WO 03/031502和US 2007/0004815(Ashland Chemical Company)中所公开的。

[0020] WO 2009/058843公开了用于牙科组合物中的电子供体化合物,其是N-甲基-N-苯基氨基丙烯酸低级烷基酯。据描述,这些化合物具有优越的颜色稳定性,但是仅仅从N-甲基苯胺和4-甲基-N-甲基苯胺制备了两种乙基酯。

[0021] 尽管已利用脂族胺作为反应物使用迈克尔加成反应产生了许多氨基丙烯酸酯(例如WO 00/44734(Sartomer Company Inc.),EP 1731541(Cytec Industries)),但以前没有报道过在辐射固化中使用的源自于芳香族胺的氨基丙烯酸酯的产生。

[0022] Joseph等,Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2006, 250(1-2), 210-217公开了可以使用粘土作为催化剂,来执行芳香族伯胺向丙烯酸酯的加成。仅仅使用了单丙烯酸酯,并且主要产物从胺向丙烯酸酯的1:1加成获得。

[0023] Duan等, Tetrahedron Letters 200647(31), 5433-5436使用氧化还原对(硝酸铈(IV)铵)来实现胺的自由基阳离子向丙烯酸酯的加成。

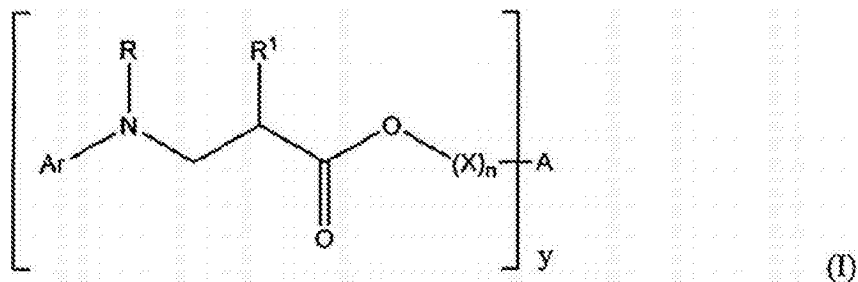
[0024] 没有任何地方描述过多官能丙烯酸酯的使用。

[0025] WO 2010/029017公开了被称为COINI-3的胺取代的丙烯酸酯,但是没有公开如何获得所述化合物。

[0026] 现在令人吃惊地发现,可以以简单的方式合成芳香族胺丙烯酸酯,并且可以获得克服了上面指出的与本技术领域相关的一些或所有问题的新的胺增效剂。

[0027] 因此,第一方面,本发明提供了式(I)的化合物,

[0028]



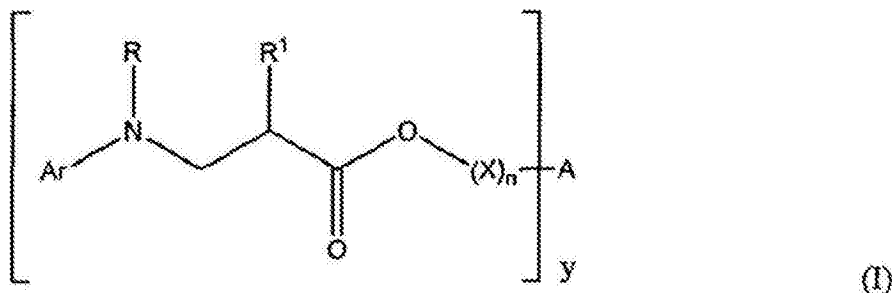
[0029] 其中 Ar 表示任选取代的芳基, R 表示任选取代的芳基或任选取代的直链或支链 C_{1-10} -烷基, R^1 是 H 或甲基, X 是延长基团, n 是 0、或 1 至 12 的整数, A 是多元醇残基, 其中所述残基所源自的未取代多元醇具有至少 y 个 OH 基团, 并且 y 是大于 1 的整数,

[0030] 条件是, 当 $R=Et$ 、 $R^1=H$ 、 $X=$ 聚醚链并且 A 是甘油残基时, Ar 不是 4-乙氧基羰基苯基。

[0031] 还提供了式 (Ia) 的化合物, 其中在式 (I) 的化合物中, 组成部分 $-O-(X)_n-$ 被组成部分 $-NR^1-$ 代替, 其中每个 R^1 相同或不同。

[0032] 另一可选方面, 提供了式 (I) 化合物在辐射固化中用作增效剂的用途,

[0033]



[0034] 其中 Ar 表示任选取代的芳基, R 表示任选取代的芳基或任选取代的直链或支链 C_{1-10} -烷基, R^1 是 H 或甲基, X 是延长基团, n 是 0、或 1 至 12 的整数, A 是多元醇残基, 其中所述残基所源自的未取代多元醇具有至少 y 个 OH 基团, 并且 y 是大于 1 的整数。

[0035] 还提供了如上定义的式 (I) 化合物在通过辐射固化制备制品中用作增效剂的用途。

[0036] 本发明的化合物可用于使用胺增效剂的所有领域, 并且可能广泛用于可使用或需要增效剂的任何辐射固化过程中。工业的实例包括其中必须使用显示出很少或没有可迁移性的材料的食品包装工业, 并且由于本发明的化合物相对不挥发, 因此它们可用于气味会造成问题的应用、例如电子工业中, 例如用于印刷线路板生产。

[0037] 由于本发明的化合物伴有低气味并且, 如果有的话, 也是产生极少的可迁移物质, 因此它们是特别有利的。

[0038] 由 Ar 和 R 所表示的芳基可以独立地是单环或多环, 但优选是单环、二环或三环。它们可以任选被选自下列的至少一个取代基取代: OH; AlkOH, 特别是甲氧基和乙氧基; Alk; 苯基; 烷氧基羰基; $H_2NCO(O)-Alk-$, 特别是尿烷; $HOOC-Alk-$; 羧基; 芳基, 例如苯基、苄基、二苯基和噻吨基; $CO-Alk$; 芳基羰基; $-NAlk_2$; $Alk(CO)Ar$; $Alk(OH)Ar$; $-CO_2Alk$ 及其酯; 羧酸或其衍生物, 例如酯或酰胺; =O; 卤素, 包括氟、氯、溴和碘, 特别是氯和溴; 以及 CN,

[0039] 其中每个 Alk 单独是亚烷基或烷基, 并且是直链或支链的, 具有 1 至 10 个碳原子, 优选具有 1 至 6 个碳原子。

[0040] 在一个实施方案中,任选的取代基选自 OH, 烷氧基, 烷氧基羰基, $H_2NCO(O)-Alk-$ 、特别是尿烷, $HOOC-Alk-$, 羧基, $-NAlk_2$, $-CO_2Alk$ 及其酯。优选存在 1 个取代基或不存在取代基。

[0041] OH 和羧基取代基是优选的,因为它们容易操作,并且用于这些材料的前体例如 4- 羟基 -N- 甲基苯胺和 N- 甲基氨基苯甲酸烷基酯容易获得。

[0042] 优选的烷基含有 1 至 4 个碳原子,更优选为甲基或乙基。

[0043] 适合的芳基包括苯基、萘、蒽、茚酮、二苯酮和噻吨酮。当芳基是杂芳基时,优选情况下不超过 3 个环成员是杂原子,更优选并且具体来说,只有一个成员是杂原子。优选的杂原子是硫和氮,其中硫更加优选。在本发明的优选化合物中,每个芳基是单环芳基,并且优选是取代或未取代的苯基。优选的取代基是 OH 和羧基及其衍生物例如盐类和酯类。盐类一般不是优选的。

[0044] 一般来说,羧基采取 $-COOH$ 的形式。支链烷基可以采取单或多支链烷基的形式,例如叔丁基或 4- 甲基戊基。烷基优选含有 1 至 6 个碳原子、更优选 1 至 4 个碳原子。甲基和乙基作为取代基是特别优选的。类似的考虑适用于羟基烷基。羟基烷基可以被一个或多个羟基、但优选为一个羟基取代。羟基羰基烷基典型地采取 $HOOC-Alk-$ 的形式。烷基羰基采取 $Alk-CO-$ 的形式,而烷氧基羰基烷基采取 $AlkOCOAlk-$ 的形式。烷氧基羰基采取 $AlkOCO-$ 的形式。任何烷基组分优选具有 1 至 6 个碳原子,使得烷氧基羰基烷基可以是例如 5- 戊酸己酯或甲酸甲酯。

[0045] 当 Ar 是单环时,取代基可以位于 2、3 或 4 位,但优选位于 4 位。

[0046] 可以选择的取代基包括含有多达 10 个碳原子,但优选 1 至 6 个、优选 1 至 5 个碳原子的直链或支链烷基。可以使用的其他取代基包括芳基、优选为苯基和苯甲基,含有最多 6 个碳原子的烷基的烷氧基,含有最多 6 个碳原子的烷基或二烷基氨基,羧酸或其衍生物例如酯或酰胺, $=O$, 氰基和卤代基团。

[0047] 芳基可以是单、二或三取代的。优选是单取代的。单环芳基在单取代时,可以在邻位、间位或对位、优选在对位被取代。

[0048] 双取代芳基优选在邻位和对位带有从上述基团中选择的基团。

[0049] 三取代芳基优选在邻位带有两个并在对位带有一个从上述基团中选择的基团。

[0050] 当 R 是烷基时,它可以是直链或支链的,并含有最多 10 个碳、优选 1 至 6 个碳、更优选 1 至 4 个碳。H、甲基和乙基是 R 的优选意义。当 R 是取代的烷基时,取代基可以从上面给出的烷基取代基中适合地选择。优选的取代基是 OH 和 $-CH_2COOH$, 优选的取代烷基是 $HOCH_2-$ 、 $HOEt-$ 和 $-CH_2COOH$ 。

[0051] R^1 是 H 或甲基,并优选为 H。

[0052] X 可以是在聚合物涂料领域中用作延长基并已知用于引发剂和增效剂的任何基团。适合的延长基由选自下列的化学式表示: $-[O(CHR^2CHR^2')]_a-$, $-[O(CH_2)_bCO]_n-$ 或 $-[O(CH_2)_bCO]_n-[O(CHR^2CH)]_a-$, 其中 R^2 和 R^2' 之一表示氢原子,且另一个表示氢原子、甲基或乙基, n 如上所定义, a 是 1 至 2 的整数, b 是 4 至 5 的整数。更优选情况下, X 选自亚乙基氧基残基、亚丙基氧基残基、己内酯残基和聚四氢呋喃残基,特别是乙氧基残基和丙氧基残基。

[0053] n 是 0、或 1 至 12, 优选为 0、或 1 至 6。

[0054] y 是大于 1 的整数, 并且可以是最大约 40 的任何整数。优选的上限是 32。在许多优选化合物中, y 是 1 至 8 并包括 1 和 8, 优选为 1 至 6 并包括 1 和 6, 更优选为 1 至 4 并包括 1 和 4。在更优选化合物中, y 是 2 至 8 并包括 2 和 8, 优选为 2 至 6 并包括 2 和 6, 更优选为 2 至 4 并包括 2 和 4。

[0055] 基团 A 可以是例如本文中示出的物质的任何适合的残基, 所述物质包含两个或更多个 OH, 其可以被丙烯酰基、优选被丙烯酰基或甲基丙烯酰基、特别优选被丙烯酰基取代。这样的多元醇在本技术领域中公知的, 并可以是简单烷烃多元醇, 或者是例如选自下列的物质: 三丙二醇, 季戊四醇, 三羟甲基丙烷, 双三羟甲基丙烷, 以及羟基封端的聚醚, 包括乙二醇、丙二醇和丁二醇, 聚酯, 聚氨酯, 聚碳酸酯, 聚己内酯, 聚四氢呋喃, 以及上述物质的延长形式。应该认识到, 对于式(I)的化合物来说, 残基 A 不包含已被丙烯酰基取代的氧原子, 它们已被图示在括号内部。例如, 如果式(I)的化合物中的 A 所源自的多元醇是甘油, 并且所有的甘油 OH 基团都被丙烯酸酯化, 则 A 将是在每个碳处被式(I)化合物中方括号中的基团取代的丙基, 其中 $y=3$ 。

[0056] 由 A 表示的适合的残基典型地包括可以是直链或支链的 C_{1-10} 烷基、乙二醇和丙二醇聚醚、连接有醚的 C_{1-10} 烷基和本技术领域已知的用于在固化产物上提供所需性质的环化合物, 例如三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷 -4, 8- 二亚甲基。

[0057] 可用于本发明并且式(I)的化合物可以以其为基础的优选丙烯酸酯化多元醇包括: 1, 4- 丁二醇二丙烯酸酯, 丁 -2- 烯 -1, 4- 二醇二丙烯酸酯, 1, 6- 己二醇二丙烯酸酯, 三乙二醇二丙烯酸酯, 四乙二醇二丙烯酸酯, 三丙二醇二丙烯酸酯, 四丙二醇二丙烯酸酯, 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯, 羟基新戊醛 / 三羟甲基丙烷二丙烯酸酯, 新戊二醇二丙烯酸酯, 乙氧基化新戊基醇二丙烯酸酯, 丙氧基化新戊基醇二丙烯酸酯, 1, 4- 环己烷二甲醇二丙烯酸酯, 丙氧基化甘油基三丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 己内酯延长的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 季戊四醇三丙烯酸酯, 季戊四醇四丙烯酸酯, 三-(2-羟乙基) 异氰脲酸酯三丙烯酸酯, 季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯, 双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯, 二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯, 尿烷、环氧化物、聚酯和聚碳酸酯丙烯酸酯。

[0058] 本发明的优点在于本文所述的化合物是多官能芳香族氨基丙烯酸酯。这些化合物能够起到有效的胺增效剂的作用, 所述胺增效剂气味低, 并且在源自于(甲基)丙烯酸酯的固化涂层中产生如果有的话也是极少的可提取并且可迁移的物质。术语“(甲基)丙烯酸酯”用于指示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者, 并在适合时可以是指一种或另一种。

[0059] 以前已在将羧酸官能团引入染料以协助它们通过共价键与生物基质例如抗体和酶的连接的情形中, 描述过芳香族胺向丙烯酸酯的迈克尔加成(US-A-6, 458, 966)。该过程需要使用过量的丙烯酸酯组分, 并且所述过量的丙烯酸酯一般不容易除去, 通常需要层析。

[0060] 使用极严苛的实验条件并使用芳香族胺的氰化物的迈克尔加成反应, 概述在 B D Mather 等, Progress in Polymer Science, (2006) 31, 487-531 中。

[0061] D W Adamson (J. Chem. Soc. (1949), S 144 至 S 155) 报道了使用 10% 乙酸将 N- 甲基苯胺加成到丙烯酸乙酯。

[0062] 现在, 令人吃惊地发现不必使用过量丙烯酸酯就可能生产氨基丙烯酸酯。

[0063] 因此, 在另一可选方面, 提供了一种用于制备氨基丙烯酸酯的方法, 所述方法包括

将优选为芳香族的伯胺或仲胺与(甲基)丙烯酸酯化合物在有机酸、优选为羧酸存在下进行反应。当所述胺不以比例 $\geq 1:1$ 的胺与可用丙烯酸酯基团的摩尔比使用时,优选将任何未反应的(甲基)丙烯酸酯基团与例如下文中说明的封端化合物,优选为伯胺进行反应。

[0064] 可选地,提供了一种用于制备氨基丙烯酸酯的方法,所述方法包括将优选为芳香族的伯胺或仲胺与(甲基)丙烯酸酯化合物在有机酸、优选为羧酸存在下进行反应,并且其中胺与可用丙烯酸酯基团的摩尔比 $\geq 1:1$ 。

[0065] 另一方面,提供了一种用于制备氨基丙烯酸酯的方法,所述方法包括将优选为芳香族的伯胺或仲胺与(甲基)丙烯酸酯化合物在有机酸、优选为羧酸存在下进行反应,并且其中胺与丙烯酸酯基团的比例是化学计量的或过量的。

[0066] 本发明的一个优点在于,通过使用过量的胺,可以获得丙烯酸酯的完全转化,其中过量的胺通过蒸汽蒸馏容易地移除。

[0067] 使用的酸优选在所选的用于执行反应的温度下处于液体形式,或者酸与试剂的混合物在该温度下为液体。例如,胺和丙烯酸酯两者可以是液体并且酸为固体,但是其中酸可溶于胺与丙烯酸酯的混合物。此外,优选情况下,酸以远超过微溶的量溶于水中。在低于 100°C 的温度下为液体的酸是优选的。适合的酸的实例包括甲苯磺酸,但更优选的是羧酸,例如己酸,冰醋酸更加优选。

[0068] 反应可以在从室温和压力直到并包括回流的任何适合温度下执行。然而,在较低温度下反应一般慢,并且反应的有效温度一般在 70°C 至 120°C 之间,更优选在 80°C 至 100°C 之间,包括端值温度。

[0069] 所需的丙烯酸酯基团的量是可用于与胺反应的丙烯酸酯基团的量。由于几个胺分子可以与一个带有多个丙烯酸酯取代基的多元醇反应,因此,为了保持胺/丙烯酸酯平衡,所需的带有几个丙烯酸酯取代基的多元醇的摩尔量成比例地较低。在胺是伯胺的情形中,如果需要将胺双取代,丙烯酸酯可以以与胺 $2:1$ 的比例存在,但是不超过 $1:1$ 的丙烯酸酯:胺的比例一般是优选的,过量的胺是最优选的。在希望获得本发明的低聚化合物的情形中,伯胺与多官能(甲基)丙烯酸酯的比例将取决于希望获得的低聚物的性质以及多元醇残基上(甲基)丙烯酸酯取代基的量,并且对于专业技术人员来说是显而易见的。

[0070] 可以使用过量的胺,并且典型地在反应后通过蒸馏或溶剂提取和相分离将剩余的胺简单地移除。

[0071] 所需的加热时间长度可以为6至24小时,并典型地取决于反应。与仲胺相比,伯胺可以与两个丙烯酸酯基团反应,但是反应通常花费较长时间,并且获得终端产物的效率较低。已发现,优选情况下伯胺只与单个丙烯酸酯反应,因此有可能在胺仅仅与单个(甲基)丙烯酸酯部分反应时停止反应,以便胺上的剩余位置能够提供有用的官能团。在这个反应中,可以将第一量的伯胺与多官能(甲基)丙烯酸酯反应,所述伯胺相对于(甲基)丙烯酸酯是化学计量不足的,并允许反应基本上进行至完成,然后添加另一伯胺并进行反应,以便将这样的另一伯胺单独地与剩余的未反应的(甲基)丙烯酸酯部分进行反应。所述另一伯胺的量典型地为所需化学计算量的两倍或更多倍,因为作为反应第二步的结果,胺基团上只有50%的可用位置将被占据。

[0072] 本发明的化合物典型地在300至304nm处显示出 λ_{max} ,然而N,N-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己基酯(EHA)的主吸收带扩展到300至350nm的范围。本发明的化合物的优

点在于它们能够有效使用在 300nm 区域内吸光的光引发剂,例如二苯酮和 α -羟基苯乙酮。优选情况下,在 EHA 存在下不使用本发明的化合物,因为 EHA 起到内部滤光剂的作用。

[0073] 正如上面提到的,可以通过芳香族伯胺或仲胺向多官能(甲基)丙烯酸酯的迈克尔加成来获得本发明的化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯在本技术领域中公知的,并可以在适合的催化剂存在下从(甲基)丙烯酸和二、三、四、五和六官能性多元醇来制备。多丙烯酰基或丙烯酸酯化的多元醇,也可以通过利用如(甲基)丙烯酰氯和(甲基)丙烯酸酐酯化多元醇来制备。多丙烯酰基在本文中用于表示在载体上存在两个或更多个(甲基)丙烯酸酯部分,所述载体典型是多元醇。当在本文中使用时,多元醇是多羟基化合物,具有两个或更多个可以被(甲基)丙烯酸酯化的羟基取代基。

[0074] 在优选实施方案中,本发明的方法包括以相对于多官能(甲基)丙烯酸酯化的多元醇化学计量不足的量使用一种或多种芳香族仲胺,通过迈克尔反应取代一部分丙烯酸酯部分,随后在迈克尔反应中用脂族仲胺取代所有或部分剩余的未取代的丙烯酸酯基团。

[0075] 当在迈克尔加成中使用芳香族仲胺与丙烯酸酯的 1:1 摩尔比时,得到的反应混合物可能含有少量未取代的丙烯酸酯。为了确保所有的丙烯酸酯部分被用掉,一种优选的选项是使用过量的芳香族胺。超出的量可以通过蒸汽蒸馏来移除。在上述可选方案中,反应混合物中未使用的丙烯酸酯基团通过迈克尔加成反应与脂族仲胺反应。这种反应的产物产生脂族氨基丙烯酸酯,其已知具有良好的协同增效性质,参见 WO 00/44734 (Sartomer),所述文献公开了将吗啉用于此目的。WO 2009/030658 公开了二乙胺的加成。

[0076] 令人吃惊地发现,得到的混合芳香族-脂族氨基丙烯酸酯是协同增效的,并且通常是强烈协同增效的。具体来说,优选使用不足的芳香族胺,其比例为 0.6 至 0.9 摩尔胺比 1.0 摩尔当量的丙烯酸酯。这样的产物显示出增强的固化性质。优选的脂族仲胺包括但不限于吗啉和 N-甲基乙醇胺。在协同增效作用中的增强是令人吃惊的,尤其是因为没有理由预期脂族氨基丙烯酸酯比芳香族氨基丙烯酸酯更具反应性。

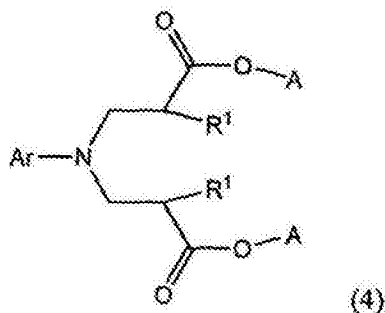
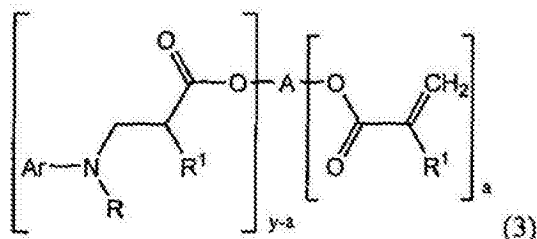
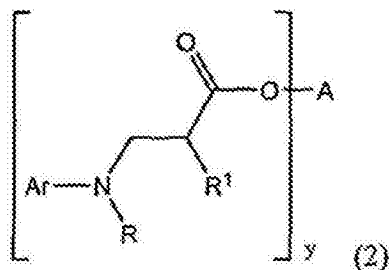
[0077] 不受理论的限制,似乎这种增效剂的烷基部分和芳基部分本身协同增效地发挥作用。胺增效剂一般以两种方式发挥作用:协助降低氧抑制和作为引发聚合的自由基的来源。这些过程对胺的最终性能的贡献程度从未被确定,但是已知脂族胺比芳香族胺更快被光氧化,并且可能在这些杂合材料中,脂族胺增强氧抑制,而芳香族胺促进自由基反应。此外,芳香族氨基丙烯酸酯现在只能通过本发明的方法提供使用。因此,本发明还提供了优选如本文中所述的芳香族氨基丙烯酸酯。

[0078] 本发明的方法提供了以环境友好的方式制造混合的芳香族-脂族氨基丙烯酸酯的一种方式,其是基本上无废物的。该方法还提供了获得含有水溶性有限的脂族氨基-丙烯酸酯的化合物的手段。

[0079] 在下面的式(2)至(4)中对本发明的化合物进行了说明,其中取代基如上所定义,并且如果任何取代基出现一次以上,那么每次的出现可以相同或不同。 $y+a$ 之和不超过用 A 表示的等同的未取代多元醇基团上 OH 基团的数量。

[0080] 式(2)的化合物可以通过芳香族仲胺向(甲基)丙烯酸酯的加成来获得。

[0081]



[0082] 式(3)的化合物可以通过芳香族仲胺向(甲基)丙烯酸酯的迈克尔加成来获得。这样的材料被称为可聚合芳香族胺增效剂。

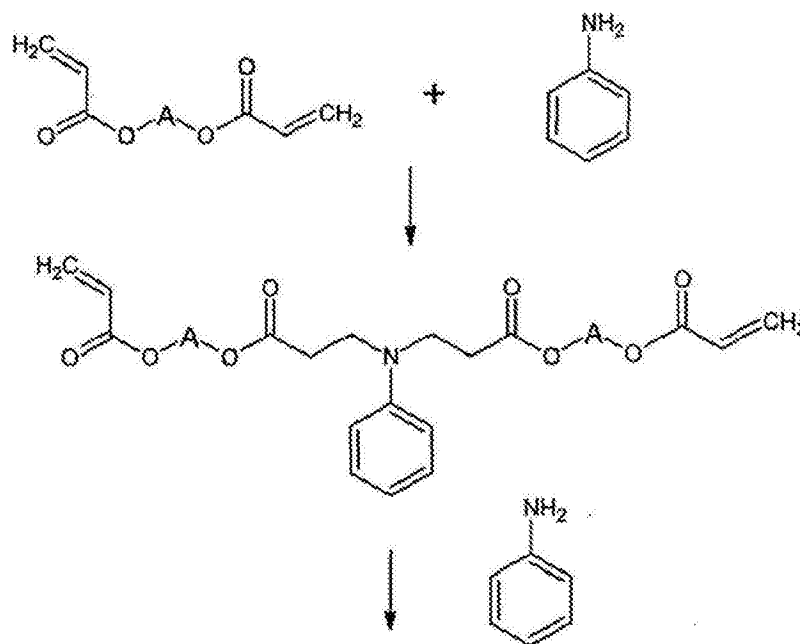
[0083] 式(4)的化合物可以通过将芳香族伯胺向(甲基)丙烯酸酯的加成来获得,所述加成使用两步反应,其包括一分子丙烯酸酯向一分子胺的加成,然后将该产物与另一分子的丙烯酸酯反应。如果需要,未反应的(甲基)丙烯酸酯残基可以留在多元醇A的末端,以提供芳香族胺增效剂。

[0084] 应该认识到,式(4)的化合物能够形成其中(甲基)丙烯酸酯是多官能的低聚物和聚合物。为了避免疑问,当在本文中使用时术语“丙烯酸酯”时,其包括对相应的甲基丙烯酸酯的指称,除非从上下文明显看出不是如此。对于(甲基)丙烯酸酯化合物来说,术语“多官能”包括具有一个以上丙烯酸酯基团的任何丙烯酸酯。适合的实例提供在本文别处。

[0085] 为了控制低聚反应的量,优选使用受限量的伯胺,以使伯胺相对于多官能丙烯酸酯化学计量不足。这种不足然后通过添加仲胺例如吗啉或N-甲基苯胺来补充。仲胺可以与伯胺同时、之前或之后添加,但一般优选将伯胺反应至完成或基本上接近完成,然后加入仲胺。添加的仲胺的量可以不足以便例如留下可以进一步衍生的官能团,可以添加至基本上对应于伯胺的不足量,或者可以过量添加,其中任何过剩的量任选被随后移除。

[0086] 这种反应类型可用于制备多官能丙烯酸酯的链。一个实例如下所述。将1,6-己二醇二丙烯酸酯与苯胺反应以得到下述反应,其中 $A = -(CH_2)_6-$, 多元醇残基是己二醇的残基。

[0087]



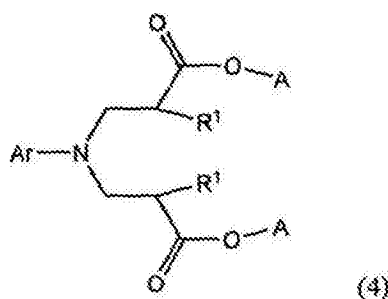
[0088] 低聚物

[0089] 正如上面提到的,以这种方式产生的低聚物具有末端丙烯酸酯基团,其可以与例如芳香族或脂族仲胺进一步反应。

[0090] 本发明的低聚物提供了优选实施方案。这些低聚物一般提供了增加的固化速率。在随附的实施例中所描述的油墨试验中,与本发明的非低聚化合物相比,固化所需的通过次数少 10% 至 30%。

[0091] 因此,在优选实施方案中,提供了采取低聚物形式的式(4)的化合物。

[0092]



[0093] 在这样的低聚物中,多元醇残基 A 被两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团取代,并且其中不同多元醇残基上的(甲基)丙烯酸酯基团通过基团 >N-Ar 连接或桥接,或优选通过基团 -NR(Ar) 封端,其中 R 和 Ar 如上所定义,并且其中至少三个多元醇残基如此连接。

[0094] 优选的多官能丙烯酸酯具有 2 至 6 个(甲基)丙烯酸酯部分。

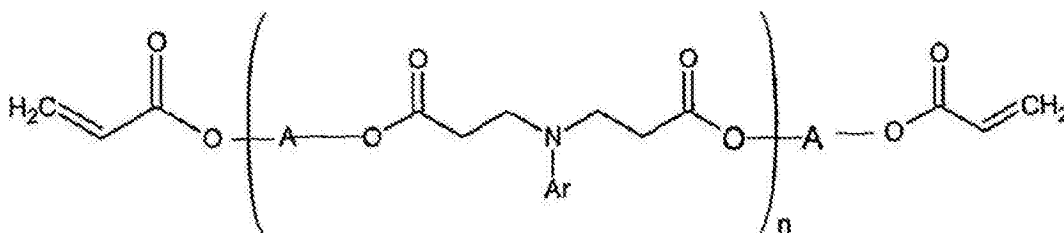
[0095] (甲基)丙烯酸酯末端基团可以如上所述用伯胺封端,或用芳香族或脂族仲胺、硫醇、磷或含有酸性 C-H 键的材料封端。胺是优选的,特别是脂族和芳香族仲胺,其中芳香族胺是特别优选的。

[0096] 本发明的低聚物一般具有增强的反应性。一类优选的低聚增效剂包含脂族胺类,并具有低亲水性、挥发性和气味。

[0097] 本发明的低聚物的末端丙烯酸酯基团可以不被修饰地保留。这样的低聚物可以用作氨基-丙烯酸酯增效剂,并且也可以用作可聚合低聚芳香族胺增效剂。

[0098] 在多元醇是二醇的一个实施方案中,化合物可以由下式表示:

[0099]



[0100] 其中 A、n 和 Ar 如上所定义。

[0101] 应该认识到,在本发明的低聚物的制造中使用的伯胺的比例越大,得到的产物越成为凝胶状,并最终为固体。

[0102] 在一个优选实施方案中,三羟甲基丙烷四丙烯酸酯与苯胺低聚并用 N-甲基苯胺封端。在低水平下,苯胺可用于例如通过低聚增加产物的分子量。

[0103] 芳香族伯胺或仲胺例如 N-甲基苯胺与丙烯酸的加成产物可用于酯化各种多元醇,由此提供了获得本发明化合物的可选方法。在这些产物除此之外不能通过胺与丙烯酸酯的反应获得的情况下,这是有用的。还已确认, N, N-二甲基丙烯酰胺能够发挥迈克尔受体的功能,由此证实了本发明的方法可用于获得式 (Ia) 的化合物。

[0104] 已发现,本发明的这些低聚物是有效的胺增效剂,其优点在于它们是无气味的,并且在 UV 或 EB 固化后有效地掺入到交联的聚(甲基)丙烯酸酯结构中。当芳香族氨基丙烯酸酯含有游离(甲基)丙烯酸酯基团时,这些性质得以维持。

[0105] 终端用户将根据增效剂的固化性质、粘度及其对固化涂层的物理性质的影响来选择具体的增效剂。

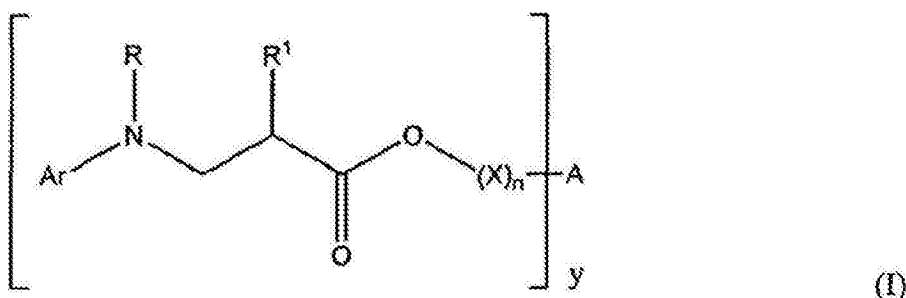
[0106] 在固化之前,可以通过任一种常用的方法包括喷涂、滚涂、浸涂和拍涂(pad coating)技术,将基于本发明的胺增效剂的制剂施加于表面。制剂可以被施加于基质例如木材、金属、纸张、塑料、玻璃、织物、纤维陶瓷、混凝土、石膏等。只要制剂含有适合的光引发剂,就可以使用标准的 UV 固化灯例如中压和高压汞灯、氙灯、氙/汞灯、LED 和准分子灯,将制剂固化。

[0107] 本发明的化合物可以与本技术领域已知的任何产自由基光引发剂一起使用,例如在《当前可商购用于 UV 的光引发剂的汇编》(A Compilation Of Photoinitiators Commercially Available For UV Today), K Dietliker SITA Technology Ltd, Edinburgh, London UK 2002 中所列出的。此外,许多本发明的具有低亲核性的化合物可用于阳离子固化系统中,它们在其中起到敏化剂的作用。

[0108] 本发明的方面和实施方案包括:

[0109] a. 式(I)的化合物,

[0110]



[0111] 其中 Ar 表示任选取代的芳基, R 表示任选取代的芳基或任选取代的直链或支链 C_{1-10} -烷基, R^1 是 H 或甲基, X 是延长基团, n 是 0、或 1 至 12 的整数, A 是多元醇残基, 其中所述残基所源自的未取代多元醇具有至少 y 个 OH 基团, 并且 y 是大于 1 的整数。

[0112] b. 式(I)的化合物, 其中任何烷基含有 1 至 4 个碳原子, 并优选为甲基或乙基。

[0113] c. 式(I)的化合物, 其中任何芳基是任选取代的, 并且是单环芳基, 优选为苯基。

[0114] d. 式(I)的化合物, 其包含至少一个取代的芳基, 其中所述一个或多个取代基独立地选自 :OH, 烷氧基, 烷氧基羰基, $H_2NCO(O)-Alk-$ 、特别是尿烷, $HOOC-Alk-$, 羧基及其酯, 其中 Alk 是具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基。

[0115] e. 式(I)的化合物, 其中 Ar 是任选在 4 位中被取代的单环芳基。

[0116] f. 式(I)的化合物, 其中 R 是 H、甲基或乙基。

[0117] g. 式(I)的化合物, 其中 R^1 是 H。

[0118] h. 式(I)的化合物, 其中 X 由选自 $-[O(CHR^2CHR^{2'})_a]_n-$ 、 $-[O(CH_2)_bCO]_n-$ 或 $-[O(CH_2)_bCO]_n-a-[O(CHR^2CH)]_a-$ 的化学式表示, 其中 R^2 和 $R^{2'}$ 之一表示氢原子, 另一个表示氢原子、甲基或乙基, n 如上所定义, a 是 1 至 2 的整数, b 是 4 至 5 的整数, X 优选选自乙烯氧基、丙烯氧基、己内酯和聚四氢呋喃残基, 特别是乙氧基和丙氧基残基。

[0119] i. 式(I)的化合物, 其中 n 是 0、或 1 至 12, 优选为 0、或 1 至 6。

[0120] j. 式(I)的化合物, 其中 A 选自 :三丙二醇, 季戊四醇, 三羟甲基丙烷, 双三羟甲基丙烷以及羟基封端的聚醚, 聚酯, 聚氨酯, 聚碳酸酯, 聚己内酯, 聚四氢呋喃, 及其延长形式。

[0121] k. 一种用于制备氨基丙烯酸酯的方法, 所述方法包括将优选芳香族的伯胺或仲胺与(甲基)丙烯酸酯化合物在有机酸、优选为羧酸存在下进行反应, 并且其中胺与可用的丙烯酸酯基团的摩尔比 $\geq 1:1$ 。

[0122] l. 一种用于制备氨基丙烯酸酯的方法, 所述方法包括将优选芳香族的伯胺或仲胺与(甲基)丙烯酸酯化合物在有机酸、优选为羧酸存在下进行反应, 并且其中胺与丙烯酸酯基团的比例是化学等量或过量的。

[0123] m. 如上所述的方法, 其中所述胺过量存在。

[0124] n. 如上所述的方法, 其中所述酸在反应温度下为液体。

[0125] o. 如上所述的方法, 其中所述酸以超过微溶的量溶于水中。

[0126] p. 如上所述的方法, 其中所述酸是羧基, 优选为冰醋酸。

[0127] q. 如上所述的方法, 其中丙烯酸酯 : 胺的比例不超过 1 : 1。

[0128] r. 如上所述的方法, 其中所述(甲基)丙烯酸酯选自 1, 4-丁二醇二丙烯酸酯, 丁-2-烯-1, 4-二醇二丙烯酸酯, 1, 6-己二醇二丙烯酸酯, 三乙二醇二丙烯酸酯, 四乙二醇二丙烯酸酯, 三丙二醇二丙烯酸酯, 四丙二醇二丙烯酸酯, 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯, 羟基新戊醛 / 三羟甲基丙烷二丙烯酸酯, 新戊二醇二丙烯酸酯, 乙氧基化新戊基醇二丙烯酸

酯,丙氧基化新戊基醇二丙烯酸酯,1,4-环己烷二甲醇二丙烯酸酯,丙氧基化甘油基三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,己内酯延长的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯,双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯,二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯,尿烷、环氧化物、聚酯和聚碳酸酯丙烯酸酯。

[0129] 材料

[0130] 丙氧基化甘油三丙烯酸酯 OTA 480 Cytec Industries ;

[0131] 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 Cytec Industries IRR 560 ;

[0132] 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯 Sartomer SR 494 ;

[0133] 异冰片基丙烯酸酯 Sartomer SR 506 ;

[0134] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 Sartomer SR 351 ;

[0135] 1,6-己二醇二丙烯酸酯 Sartomer SR 238

[0136] 季戊四醇四丙烯酸酯 Sartomer SR 295

[0137] 二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯 Sartomer SR 351

[0138] 乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯 Photomer 4160 (Cognis)

[0139] 二季戊四醇六丙烯酸酯 Sartomer SR 399

[0140] 三丙二醇二丙烯酸酯 Sartomer SR306

[0141] N,N-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己基酯(Genocure™ EHA),来自于 Rahn AG

[0142] 三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷 -4,8-二甲醇二丙烯酸酯 Polymer Technologies Eterna EM 2204

[0143] 乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯

[0144] 2-异丙基噻吨酮, IGM resins Omnirad ITX

[0145] 聚乙二醇二丙烯酸酯 ($M_n \sim 258$), Sigma-Aldrich

[0146] 正己基丙烯酸酯, Sigma-Aldrich

[0147] 4-氨基苯甲酸乙酯, Lambson Fine Chemicals,

[0148] N,N-二甲基丙烯酰胺, Sigma-Aldrich

[0149] 丙烯酸, Sigma-Aldrich,

[0150] 聚乙二醇二丙烯酸酯 ($M_n \sim 258$), Sigma-Aldrich

[0151] N-乙基苯胺, Sigma-Aldrich

[0152] 氰基硼氢化钠, Sigma-Aldrich,

[0153] 甲醛水溶液 (37%), Sigma-Aldrich,

[0154] 硫酸二甲酯, Sigma-Aldrich

[0155] 乙基二异丙基胺, Sigma-Aldrich

实施例

[0156] 实施例 1

[0157] N-甲基苯胺向丙烯酸乙酯的迈克尔加成

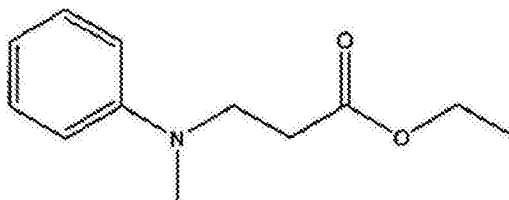
[0158]



[0159] 向含有 25g 丙烯酸乙酯 (5x 过量) 的冰醋酸 (15ml) 加入 N- 甲基苯胺 (5.35g), 并将混合物在回流下加热 5 小时。通过在减压下蒸馏除去乙酸, 并使用 Kugelrohr 蒸馏装置通过真空蒸馏从产物分离过量的丙烯酸乙酯。

[0160] 产物 3-(N- 甲基 -N- 苯基氨基) 丙酸乙酯

[0161]



[0162] 是浅色低粘度黄色油状物。IR 谱图显示酯基 (1730cm^{-1}) 和芳香族胺的 C-N 伸缩 (1600cm^{-1}) 的特征性吸收。

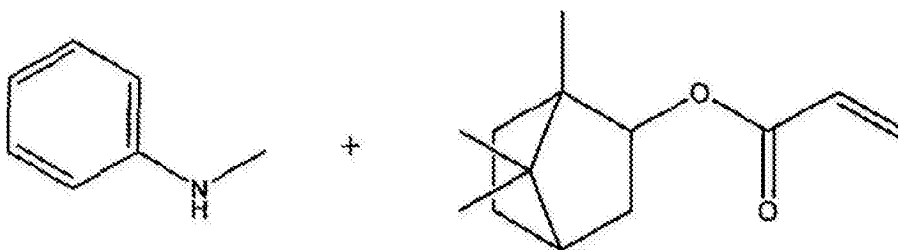
[0163] $^1\text{H NMR}$ δ 1.2 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{H}$ t), 2.55 ($\text{CH}_2\text{-CO}$, 2H t), 2.9 ($\text{CH}_3\text{-N}$ s), 3.65 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 4.1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 2H q)。

[0164] 本实施例证实了在 US-A-6, 458, 966 中公开的技术可以被修改, 以便能够制备多官能胺增效剂。

[0165] 实施例 2

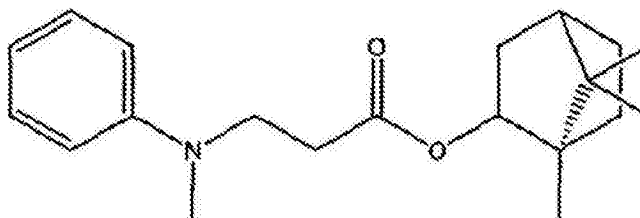
[0166] N- 甲基苯胺向异冰片基丙烯酸酯的迈克尔加成

[0167]



[0168] 外-(1R)-1, 7, 7- 三甲基双环 [2, 2, 1] 庚 -2- 醇 3-(N- 甲基 -N- 苯基氨基) 丙酸酯的合成

[0169]



[0170] 向含有异冰片基丙烯酸酯 (30.8g 过量) 的冰醋酸 (20ml) 加入 N- 甲基苯胺 (5.35g), 并将混合物在回流下加热 6 小时。将冷却的反应混合物倒入水 (150ml) 中, 然后用二氯甲烷 (30ml) 提取 [提取液 1]。将二氯甲烷层 [提取液 1] 用 2M 盐酸 (80ml) 进一步洗涤。用氢氧化钠 (5g) 中和酸层, 然后用二氯甲烷 (40ml) 提取 [提取液 2]。将二氯甲烷层 [提取液 2] 在无水碳酸钾上干燥, 并通过蒸发除去溶剂, 得到少量残留物, 通过红外光谱鉴

定为N-甲基苯胺。通过蒸馏从提取液除去二氯甲烷得到油状物,其红外谱图显示没有痕量N-甲基苯胺。通过使用Kugelrohr装置在真空(1mbar)下蒸馏,从产物中分离未反应的异冰片基丙烯酸酯。产物为黄色油状物,其红外谱图未显示任何可察觉的由丙烯酸酯基团引起的吸收,但是显示出强的酯和芳香族胺典型具有的吸收—— 1730cm^{-1} (酯羰基), 1600cm^{-1} (C-N伸缩)。

[0171] ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.8 和 0.9 (异冰片基的 CH_3)

[0172] 实施例 3

[0173] N-甲基苯胺向异冰片基丙烯酸酯的迈克尔加成,其中丙烯酸酯过量的量被减少

[0174] 外-(1R)-1,7,7-三甲基双环[2,2,1]庚-2-醇3-(N-甲基-N-苯基氨基)丙酸酯(化学式如实施例2)的合成

[0175] 将由N-甲基苯胺(5.35g)、异冰片基丙烯酸酯(15.4g)和冰醋酸(15ml)构成的反应混合物在回流和过量的酸下加热6小时。通过在真空中蒸馏除去乙酸得到残留物,其红外谱图未显示出存在N-甲基苯胺的迹象,证实了在这些反应中使用过量丙烯酸酯不是必需的。

[0176] IR (薄膜):存在由酯基(1740cm^{-1})和芳香族胺(1600cm^{-1})造成的强吸收。

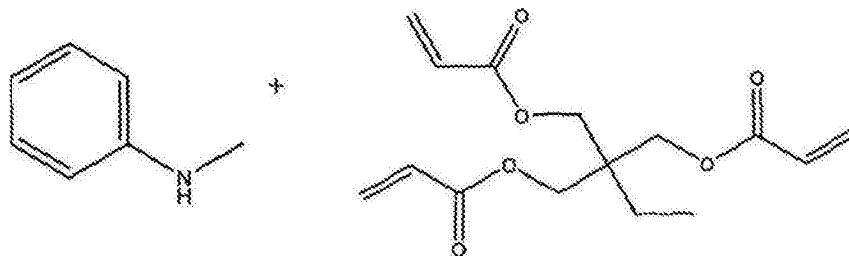
[0177] ^1H NMR(CDCl_3) δ 0.8 和 0.9 (异冰片基的 CH_3), 2.5($\text{CH}_2\text{-CO}$, 2Ht), 2.9($\text{CH}_3\text{-N}$, 3Hs), 3.6($\text{CH}_2\text{-N}$, 2H, t), 6.7(芳香族 C-H 3H m), 7.2(芳香族 C-H, 2H m)。

[0178] 实施例3证明了使用过量丙烯酸酯不是必需。

[0179] 实施例 4

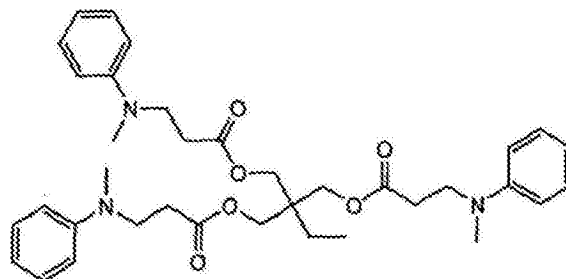
[0180] N-甲基苯胺与多官能丙烯酸酯(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, Sartomer351)的反应

[0181]



[0182] 1,1,1-三羟甲基丙烷三-(3-[N-甲基-N-苯基氨基]丙酸酯)的合成

[0183]



[0184] 向含有三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(16.05g)的冰醋酸(25ml)加入N-甲基苯胺(14.81g),并将混合物在回流下加热12小时。通过在真空中蒸馏除去乙酸,得到粘稠油状物。产物的红外谱图显示出存在非常少的丙烯酸酯残留物。存在由酯和芳香族胺基团造成的强吸收(1740cm^{-1} 和 1600cm^{-1})。

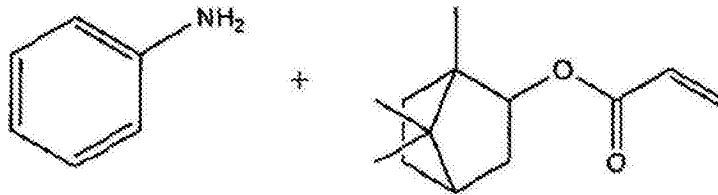
[0185] ^1H NMR δ 0.9(CH_3 , 3H, t), 1.4(CH_2 , 2H, q), 2.5($\text{CH}_2\text{-CO}$, 6H t), 2.9($\text{CH}_3\text{-N}$, 9H s), 3.

6 (CH₂-N, 6H, t), 4.0 (CH₂-O, 6H, s), 6.7 (芳香族 C-H 9H m), 7.2 (芳香族 C-H, 6H m)。

[0186] 实施例 5

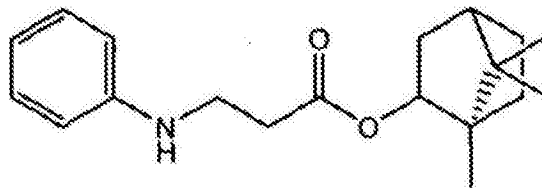
[0187] 苯胺与异冰片基丙烯酸酯的反应

[0188]



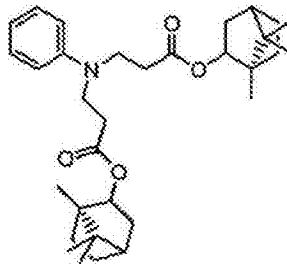
[0189] (i) 外-(1R)-1,7,7-三甲基双环[2,2,1]庚-2-醇3-(N-苯基氨基)丙酸酯

[0190]



[0191] 和(ii) 双((1R)-1,7,7-三甲基双环[2,2,1]庚-2-基)3,3'-(苯基氮烷二基)二丙酸酯的预期的合成。

[0192]



[0193] 在这些反应中,尝试了将 1 摩尔胺与 2 摩尔丙烯酸酯进行反应。

[0194] 向含有异冰片基丙烯酸酯(10.4g)的冰醋酸(15ml)加入苯胺(2.32g),并将混合物在回流下加热 6 小时。在通过真空蒸馏除去乙酸后,留下残留物,其红外谱图显示存在丙烯酸酯和 N-H 基团两者,即反应似乎尚未进行到完成,并获得上面式(i)的化合物。

[0195] 将具有与上述相同组成的反应在回流下加热 17 小时。通过真空蒸馏除去乙酸,得到油状残留物,其红外谱图显示仅剩余非常少的丙烯酸酯未反应,表明获得了上述式(ii)的化合物。存在由酯基(1740cm⁻¹)和芳香族胺(1600cm⁻¹)造成的强吸收。

[0196] 本实施例证实了可以使用芳香族伯胺与两个丙烯酸酯部分进行反应。

[0197] 实施例 6

[0198] 使用芳香族氨基丙烯酸酯作为增效剂

[0199] 制备含有芳香族环氧化丙烯酸酯树脂(Actilane 320F,42.05)、反应性稀释剂三丙二醇二丙烯酸酯(42.05g)和光引发剂异丙基噻吨酮(2.52g)的制剂。向一部分制剂(20gm)加入胺增效剂 4-N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯(1.25gm),并向另一部分(20gm)加入在上述实施例 1 中获得的胺增效剂 3-(N-甲基-N-苯基)丙酸乙酯(1.25g)。在将制剂充分混合后,将少量每种制剂铺在显微镜玻璃载片上,然后向薄膜施加另一块显微镜载片,以产生制剂的夹心物。将制剂暴露于安装在薄层层析灯装置中的紫外线灯泡。在 3 秒后两种

制剂已经固化,正如夹心物不能被拆开、即玻璃层压物已经产生这一事实所证实的。

[0200] 本实施例证明了通过本发明的方法制备的化合物能够起到增效剂的作用。

[0201] 实施例 7

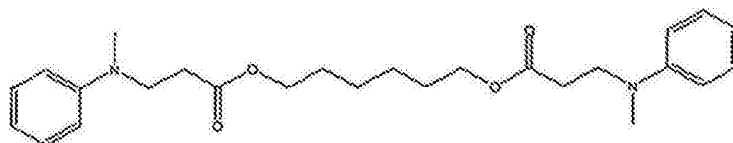
[0202] N-甲基苯胺与 1,6-己二醇二丙烯酸酯的反应

[0203]



[0204] 1,6-己二醇二-(3-[N-甲基-N-苯基氨基]丙酸酯)的合成

[0205]



[0206] 向冰醋酸(10ml)中的 1,6-己二醇二丙烯酸酯(4.52g,0.02 摩尔)加入 N-甲基苯胺(6.43g,0.06 摩尔)。将混合物在 100℃加热 2 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸,并将残留物进行蒸汽蒸馏,以除去未反应的 N-甲基苯胺。将来自于蒸汽蒸馏的残留物用甲苯(30ml)提取。将甲苯层用水(40ml)洗涤两次,然后在无水硫酸镁上干燥。在过滤以除去硫酸镁后,通过真空蒸馏除去甲苯,留下浅棕色油状物(7.95g)。红外谱图显示丙烯酸酯在反应期间已被完全消耗,并且蒸汽蒸馏能够有效除去未反应的甲基苯胺。IR 谱图还显示出饱和酯(1723 cm^{-1})和芳香族胺的 C-N 伸缩(1600 cm^{-1})所典型具有的吸收。 $^1\text{H NMR}$ δ 1.2($\text{CH}_2\text{4H}$ t), 1.4(CH_2 , 4H, t), 2.5($\text{CH}_2\text{-CO}$, 4H t), 2.9($\text{CH}_3\text{-N}$, 6H s), 3.6($\text{CH}_2\text{-N}$, 4H, t), 4.0($\text{CH}_2\text{-O}$, 4H, s), 6.7(芳香族 C-H 6H m), 7.2(芳香族 C-H, 4H m)。

[0207] 本实施例说明了双官能丙烯酸酯的反应。

[0208] 实施例 8

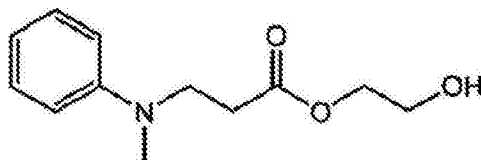
[0209] 2-羟基乙基丙烯酸酯与 N-甲基苯胺的反应

[0210]



[0211] 2-羟基乙基 3-(N-甲基-N-苯基氨基)丙酸酯的合成

[0212]



[0213] 采取与上述实施例 7 相同的步骤,但是使用 2-羟基乙基丙烯酸酯(5.8g)和 N-甲基苯胺(5.35g)以及冰醋酸(15ml)。红外谱图显示出存在 3300 至 3600 cm^{-1} 处的氢键合的羟基、1723 cm^{-1} 处的饱和酯和 1600 cm^{-1} 处的芳香族胺的 C-N 伸缩。 $^1\text{H NMR}$, 2.5($\text{CH}_2\text{-CO}$, 2H t), 2.9($\text{CH}_3\text{-N}$, 3H s), 3.6($\text{CH}_2\text{-N}$, 2H, t), 4.2($\text{CH}_2\text{-O}$, 4H, s), 6.7(芳香族 C-H 3H m), 7.2(芳香

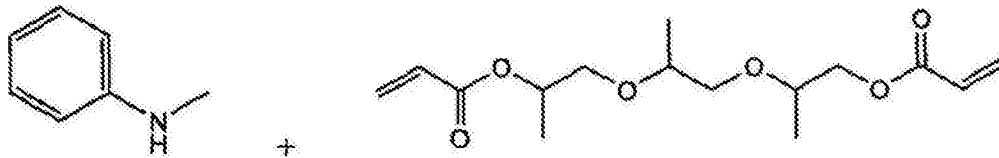
族 C-H, 2H m)。

[0214] 本实施例证实了可以使用官能化的单官能丙烯酸酯。羟基在分子中的存在允许在例如聚氨酯、酯、醚的形成中对结构进行进一步精心加工。

[0215] 实施例 9

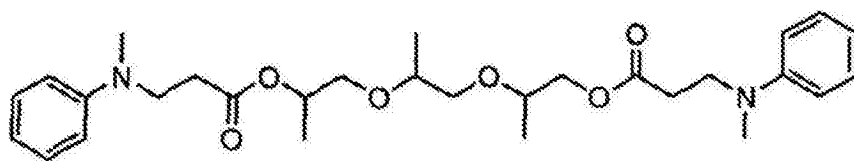
[0216] N-甲基苯胺与三丙二醇二丙烯酸酯的反应

[0217]



[0218] 三丙二醇二-(3-[N-甲基-N-苯基氨基]丙酸酯)的合成

[0219]



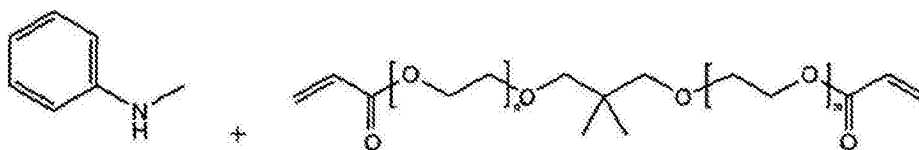
[0220] 向冰醋酸(10ml)中的三丙二醇二丙烯酸酯(6.0g, 0.02 摩尔)加入 N-甲基苯胺(6.50g, 0.061 摩尔)。将混合物在 100℃ 加热 2 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸, 并将残留物进行蒸汽蒸馏, 以除去未反应的 N-甲基苯胺。将来自于蒸汽蒸馏的残留物用甲苯(30ml)提取。将甲苯层用水(40ml)洗涤两次, 然后在无水硫酸镁上干燥。在过滤以除去硫酸镁后, 通过真空蒸馏除去甲苯, 留下浅棕色油状物(10.01g)。红外谱图显示丙烯酸酯在反应期间已被完全消耗, 并且蒸汽蒸馏能够有效除去未反应的甲基苯胺。产物在其 IR 谱图中显示出由酯基(1740cm⁻¹)和芳香族胺(1600cm⁻¹)造成的强吸收。¹H NMR, 1.1(CH₃, 9H, m), 2.6(CH₂-CO, 4H t), 2.9(CH₃-N, 6H s), 3.4(CH₂-O, 4H m), 3.6(CH₂-N, 4H, t), 4.2(CH₂-O, 6H, m), 5.0(CH-O, 3H m), 6.7(芳香族 C-H, 6H m), 7.2(芳香族 C-H, 4H m)。

[0221] 本实施例与实施例 7 相同, 显示了双官能丙烯酸酯的反应。

[0222] 实施例 10

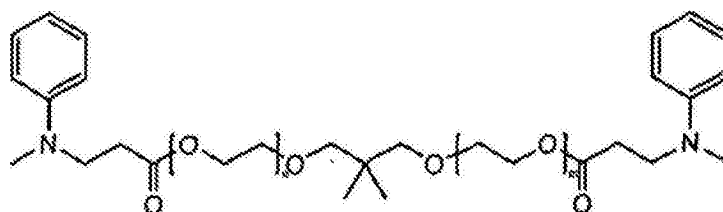
[0223] 乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯与 N-甲基苯胺的反应

[0224]



[0225] 乙氧基化 2,2-二甲基-1,3-丙二醇二-(3-[N-甲基-N-丙基氨基]丙酸酯)的合成

[0226]



[0227] 乙氧基化程度不是绝对的, 并用上式中的 n 和 m 表示。在本实施例以及后面的实

施例中, n、m、p 和 q 都用于指示乙氧基化和丙氧基化的乘数, 并各自为 1 至 6 之间的整数, 包括 1 和 6。

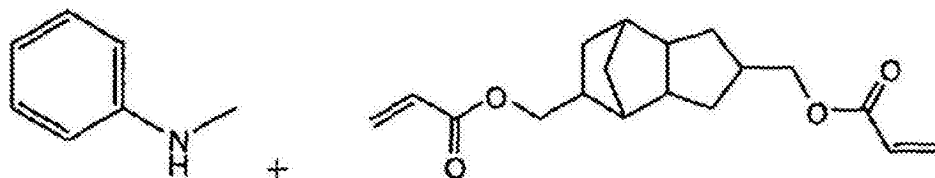
[0228] 向冰醋酸(10ml)中的乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(4.24g)加入 N-甲基苯胺(5.0g, 0.061 摩尔)。将混合物在 100℃加热 2 小时。由于 N-甲基苯胺过量使用, 因此残留有未反应的 N-甲基苯胺。使用的苯胺的量是基于新戊二醇二丙烯酸酯的等摩尔量。然而, 由于使用的材料是乙氧基化的, 因此材料中丙烯酸酯基团的百分率降低。通过真空蒸馏除去冰醋酸, 并将残留物进行蒸汽蒸馏, 以除去未反应的 N-甲基苯胺。将来自于蒸汽蒸馏的残留物用甲苯(30ml)提取。将甲苯层用水(40ml)洗涤两次, 然后在无水硫酸镁上干燥。在过滤以除去硫酸镁后, 通过真空蒸馏除去甲苯, 留下浅棕色油状物(7.28g)。红外谱图显示丙烯酸酯在反应期间已被完全消耗, 并且蒸汽蒸馏能够有效除去未反应的甲基苯胺。也观察到与饱和酯(1725cm⁻¹)和芳香族胺的(1600cm⁻¹)相关的吸收。

[0229] 本实施例显示了第二代双官能丙烯酸酯的应用, 在所述丙烯酸酯中, 在丙烯酸化之前已通过环氧乙烷反应对二醇进行了精心加工。

[0230] 实施例 11

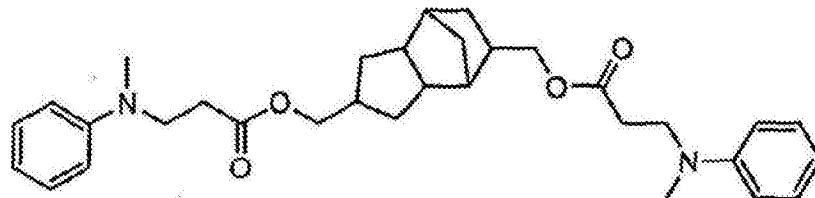
[0231] 三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷 -4,8- 二甲醇二丙烯酸酯与 N-甲基苯胺的反应

[0232]



[0233] 三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷 -4,8- 二甲醇二-(3-[N-甲基-N-苯基氨基]丙酸酯)的合成

[0234]



[0235] 使用与实施例 4 相似的反应条件, 但是利用二丙烯酸酯(6.04g)、N-甲基苯胺(4.3g)和冰醋酸(10ml)的消旋混合物。

[0236] 在除去乙酸后, 残留的油状物在其 IR 谱图中显示出由酯基(1735cm⁻¹)和芳香族胺(1600cm⁻¹)造成的强吸收。

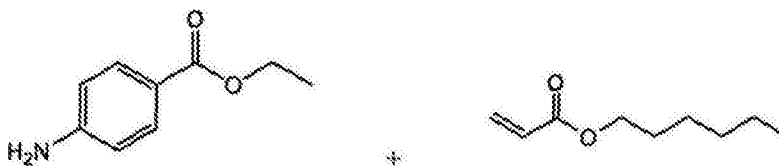
[0237] ¹H NMR, δ 2.5(CH₂-CO, 4H t), 2.9(CH₃-N, 6H s), 3.6(CH₂-N, 4H, t), 4.2(CH₂-O, 4H, s), 6.7(芳香族 C-H 6H m), 7.2(芳香族 C-H, 4H m)。

[0238] 本实施例显示了二丙烯酸酯的反应, 所述二丙烯酸酯的结构为涂层提供了硬度。得到的化合物可用于生产硬质抗划涂层。

[0239] 实施例 12

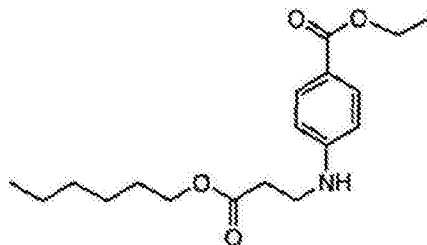
[0240] 4-氨基苯甲酸乙酯与正己基丙烯酸酯的反应

[0241]



[0242] 正己醇 3-(N-[乙基 4- 羧基苯基氨基]) 丙酸酯的合成

[0243]



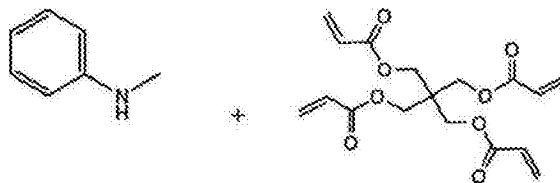
[0244] 向冰醋酸(10ml)中的正己基丙烯酸酯(8.1g,0.052 摩尔)加入 4-氨基苯甲酸乙酯(4.12g,0.025 摩尔),并将混合物在 100℃ 搅拌加热 2 小时。通过真空蒸馏除去酸,留下棕色油状物。将油状物在 0.1mm 汞柱下在真空中蒸馏。在最高 120℃ 下收集未反应的正己基丙烯酸酯。在 220℃ 下蒸馏得油状物,其在冷却后固化。IR(mu11)显示出在 3320 和 3380 cm^{-1} 处存在 N-H 键,在 1670 和 1700 cm^{-1} 处存在两个酯羰基,以及在 1605 cm^{-1} 处存在 C-N 伸缩。 ^1H NMR δ 0.8(己基的 CH_3 , 3H, t), 1.3($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的 CH_3 加上己基链的 CH_2 , 11H, m) 2.6($\text{CH}_2\text{-CO}$, 2H t), 3.6($\text{CH}_2\text{-N}$, 2H, t), 4.1(己基的 $\text{CH}_2\text{-O}$, 2H t), 4.3(酯的 CH_2 , 2H m), 6.5(芳香族 C-H, 2H m), 7.85(芳香族 C-H 2H m)。

[0245] 本实施例证实了丙烯酸酯与芳香族伯胺的反应主要产生单加成物。

[0246] 实施例 13

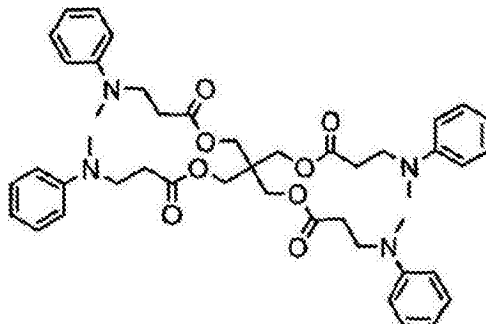
[0247] 季戊四醇四丙烯酸酯与 N-甲基苯胺的反应

[0248]



[0249] 四-(羟甲基)甲烷四-(3-[N-甲基-N-苯基氨基]丙酸酯)的合成

[0250]



[0251] 向溶解在冰醋酸(10ml)中的季戊四醇四丙烯酸酯(4.4g,0.0125 摩尔)加入 N-甲基苯胺(5.4g,0.050 摩尔)。将混合物在 100℃ 下搅拌加热 2 小时,然后通过真空蒸馏除去乙酸。残留的油状物的红外谱图表明存在少量未反应的 N-甲基苯胺,但是几乎没有任何

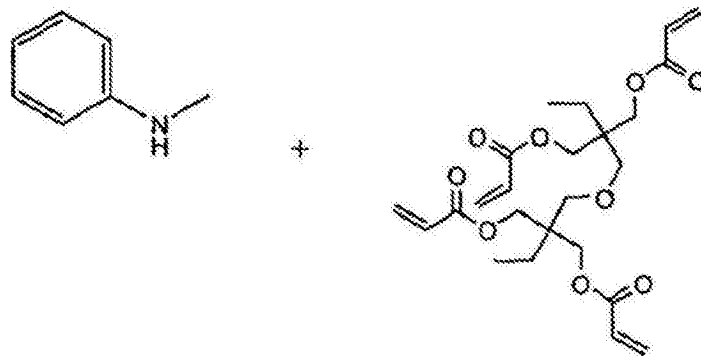
未反应的丙烯酸酯基团的迹象。发现了由饱和酯(1730cm^{-1})和芳香族胺(1600cm^{-1})造成的吸收。 $^1\text{H NMR}$ δ 2.6($\text{CH}_2\text{-CO}$, 8H t), 2.9($\text{CH}_3\text{-N}$ 12H s), 3.6($\text{CH}_2\text{-N}$, 8H, t), 4.1($\text{CH}_2\text{-O}$ 8H s), 6.7(芳香族质子 12H) 7.2(芳香族质子 8H)。

[0252] 本实施例说明了四官能丙烯酸酯的反应。较高官能性的丙烯酸酯可以获得较高的胺含量,但是可能需要更极端的反应条件。

[0253] 实施例 14

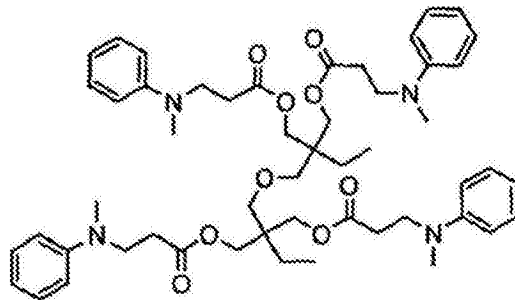
[0254] 二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯与 N-甲基苯胺的反应

[0255]



[0256] 2,2'-氧基双(亚甲基)双(2-乙基-1,3-丙二醇)四-(3-[N-甲基-N-苯基氨基]丙酸酯)的合成

[0257]



[0258] 向冰醋酸(15ml)中的双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(4.5g, 0.01 摩尔)加入 N-甲基苯胺(7.0g, 0.065 摩尔)。将混合物在 100°C 加热 2 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸,并将残留物进行蒸汽蒸馏,以除去未反应的 N-甲基苯胺。将来自于蒸汽蒸馏的残留物用甲苯(30ml)提取。将甲苯层用水(40ml)洗涤两次,然后在无水硫酸镁上干燥。在过滤以除去硫酸镁后,通过真空蒸馏除去甲苯,留下浅棕色油状物(7.1g)。红外谱图显示丙烯酸酯在反应期间已被完全消耗,并且蒸汽蒸馏能够有效除去未反应的甲基苯胺。

[0259] 残留的油状物的 IR 谱图显示出酯基(1730cm^{-1})和芳香族胺(1600cm^{-1})的强吸收。 $^1\text{H NMR}$ δ 0.84(C_2H_5 的 CH_3 , 6H t), 1.4(CH_2 4H q), 2.55($\text{CH}_2\text{-CO}$, 8H t), 2.9($\text{CH}_3\text{-N}$, 12H s), 3.2($\text{CH}_2\text{-O}$, 4H s), 3.6($\text{CH}_2\text{-N}$, 8H, t), 4.0($\text{CH}_2\text{-O}$, 8H, s), 6.7(芳香族 C-H 12H m), 7.2(芳香族 C-H, 8H m)。

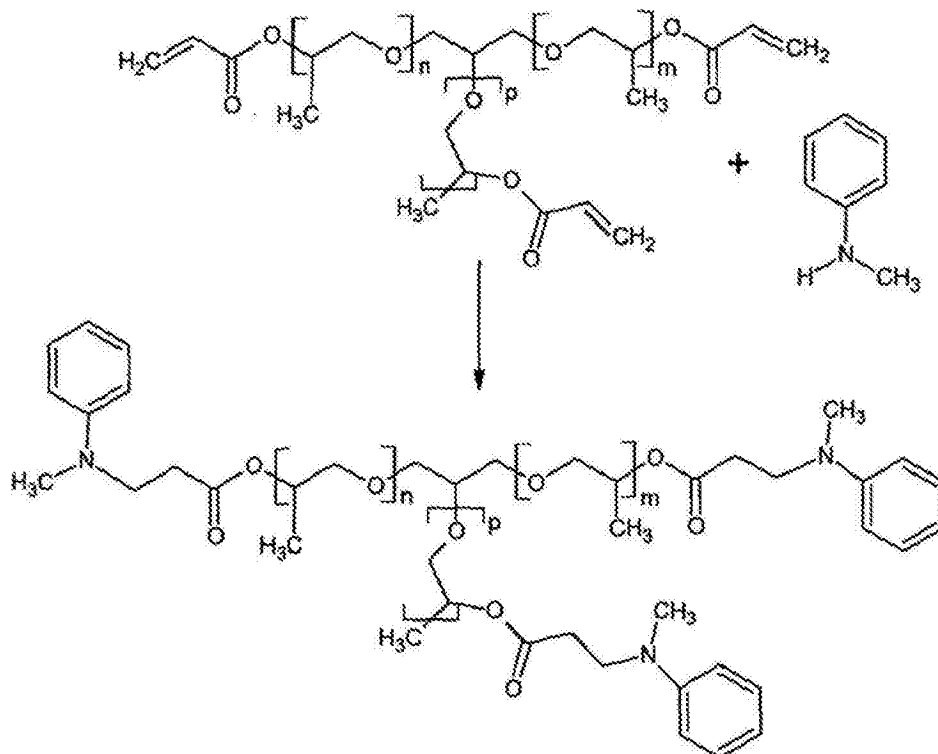
[0260] 下面的实施例 15、16 和 17 与实施例 10 类似,演示了多官能的第二代丙烯酸酯的反应。

[0261] 实施例 15

[0262] 丙氧基化甘油三丙烯酸酯与 N-甲基苯胺的反应

[0263] 1, 2, 3- 丙三醇三 -(3-[N- 甲基 -N- 苯基氨基] 丙酸酯) 的合成

[0264]



[0265] 向冰醋酸(10ml)中的 N- 甲基苯胺(6.42g, 与三个丙烯酸酯基团反应所需的当量, 如果反应物是甘油三丙烯酸酯的话) 加入丙氧基化甘油三丙烯酸酯(GPTA-OTA 480, 5.08g)。将反应混合物在 100℃ 加热 2 小时, 然后通过真空蒸馏除去乙酸。然后将一部分残留物(11g) 进行蒸汽蒸馏以除去过量的 N- 甲基苯胺, 并将产物用二氯甲烷(25ml) 提取。将提取物在无水硫酸镁上干燥、过滤并通过真空蒸馏除去二氯甲烷, 留下浅棕色油状物(6.46g)。

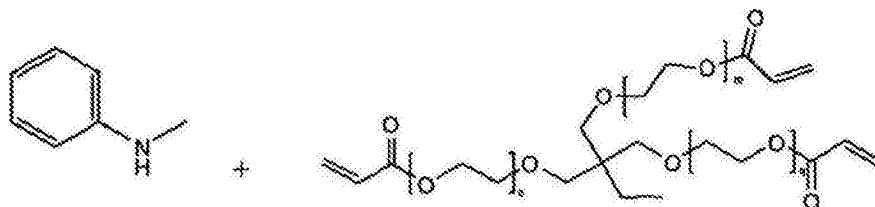
[0266] IR (薄膜), 1730 cm^{-1} (酯羰基), 1600 cm^{-1} (C-N 伸缩)。

[0267] ^1H NMR δ (ppm) 1.1 (丙氧基的 CH_3), 2.6 ($\text{CH}_2\text{-CO}$, t), 2.9 ($\text{CH}_3\text{-N}$ s) 3.5 (丙氧基的 $\text{CH}_2\text{-O}$) 3.65 ($\text{CH}_2\text{-N}$, t), 6.7 (芳香族质子) 7.2 (芳香族质子)。

[0268] 实施例 16

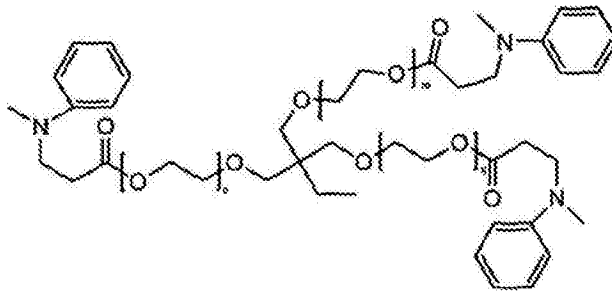
[0269] 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Cytec Irr 560) 与 N- 甲基苯胺的反应

[0270]



[0271] 乙氧基化 1, 1, 1- 三羟甲基丙烷三 -(3-[N- 甲基 -N- 苯基氨基] 丙酸酯) 的合成

[0272]



[0273] 向冰醋酸(10ml)中的N-甲基苯胺(8.025g,与三个丙烯酸酯基团反应所需的量,如果反应物是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的话)加入三丙烯酸酯(7.4g)。将反应混合物在100℃搅拌加热2小时,然后通过真空蒸馏除去乙酸。将一部分残留物(6.04g)进行蒸汽蒸馏以除去过量的N-甲基苯胺,并将产物用二氯甲烷(25ml)提取。将提取物在无水硫酸镁上干燥、过滤并通过真空蒸馏除去二氯甲烷,留下浅棕色油状物(3.35g)。

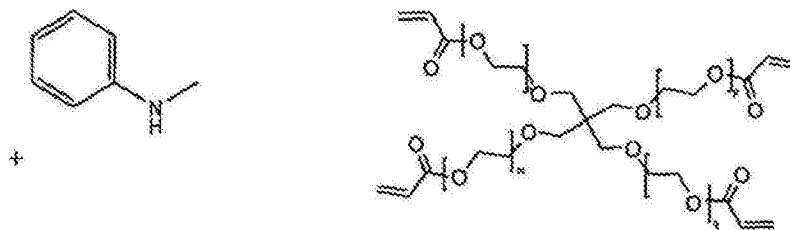
[0274] IR (薄膜), 1730 cm^{-1} (酯羰基), 1600 cm^{-1} (C-N 伸缩)。

[0275] ^1H NMR δ (ppm) 0.8 (CH_3 , t), 1.4 (CH_2 , q) 2.6 ($\text{CH}_2\text{-CO}$ m) 2.9 ($\text{CH}_3\text{-N}$ s) 3.4 to 3.8 ($\text{CH}_2\text{-N}$ 加上聚醚的 $\text{CH}_2\text{-O}$ m), 4.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$, 羟甲基 m) 6.7 (芳香族质子) 7.2 (芳香族质子)。

[0276] 实施例 17

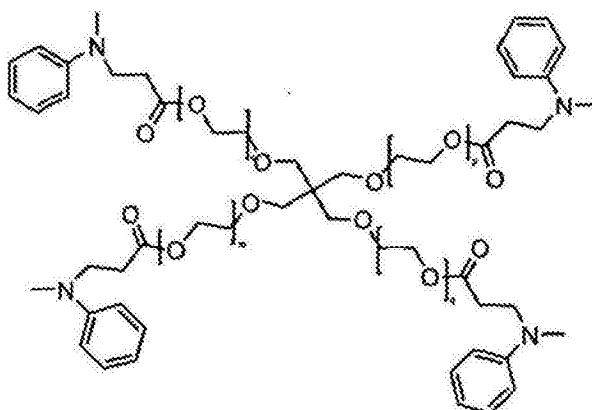
[0277] 乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(Sartomer SR494)与N-甲基苯胺的反应

[0278]



[0279] 乙氧基化四-(羟甲基)甲烷四-(3-[N-甲基-N-苯基氨基]丙酸酯)的合成

[0280]



[0281] 向冰醋酸(10ml)中的N-甲基苯胺(5.4g,足以与四个丙烯酸酯基团反应,如果反应物是季戊四醇四丙烯酸酯的话)加入乙氧基化四丙烯酸酯(4.45g)。将反应混合物在100℃搅拌加热2小时,然后通过真空蒸馏除去乙酸。将一部分残留物(8.95g)进行蒸汽蒸馏以除去过量的N-甲基苯胺,并将产物用二氯甲烷(25ml)提取。将提取物在无水硫酸镁上干燥、过滤并通过真空蒸馏除去二氯甲烷,留下浅棕色油状物(5.15g)。

[0282] IR (薄膜), 1730 cm^{-1} (酯羰基), 1600 cm^{-1} (C-N 伸缩)。

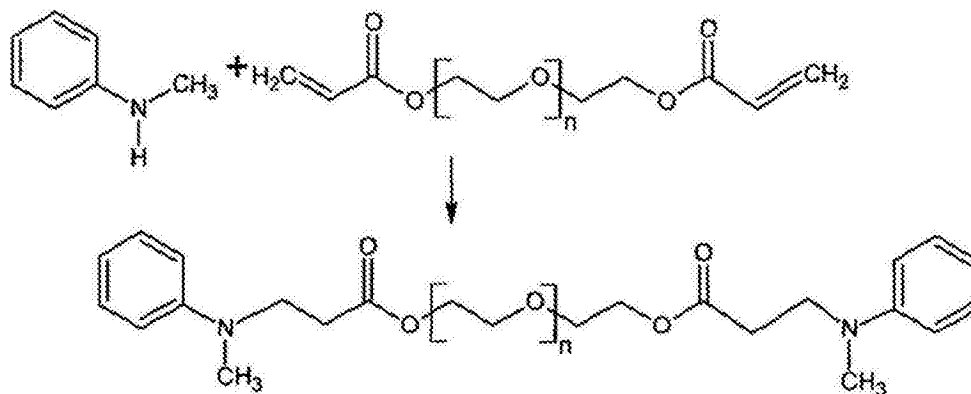
[0283] ^1H NMR δ (ppm) 2.6 ($\text{CH}_2\text{-CO}$ m) 2.9 ($\text{CH}_3\text{-N}$ s), 3.4 至 3.8 ($\text{CH}_2\text{-N}$ 加上聚醚的 $\text{CH}_2\text{-O}$ m), 4.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$, 羟甲基 m) 6.7 (芳香族质子) 7.2 (芳香族质子)。

[0284] 材料

[0285] 实施例 18

[0286] 聚(乙二醇)二丙烯酸酯与 N-甲基苯胺的反应

[0287]



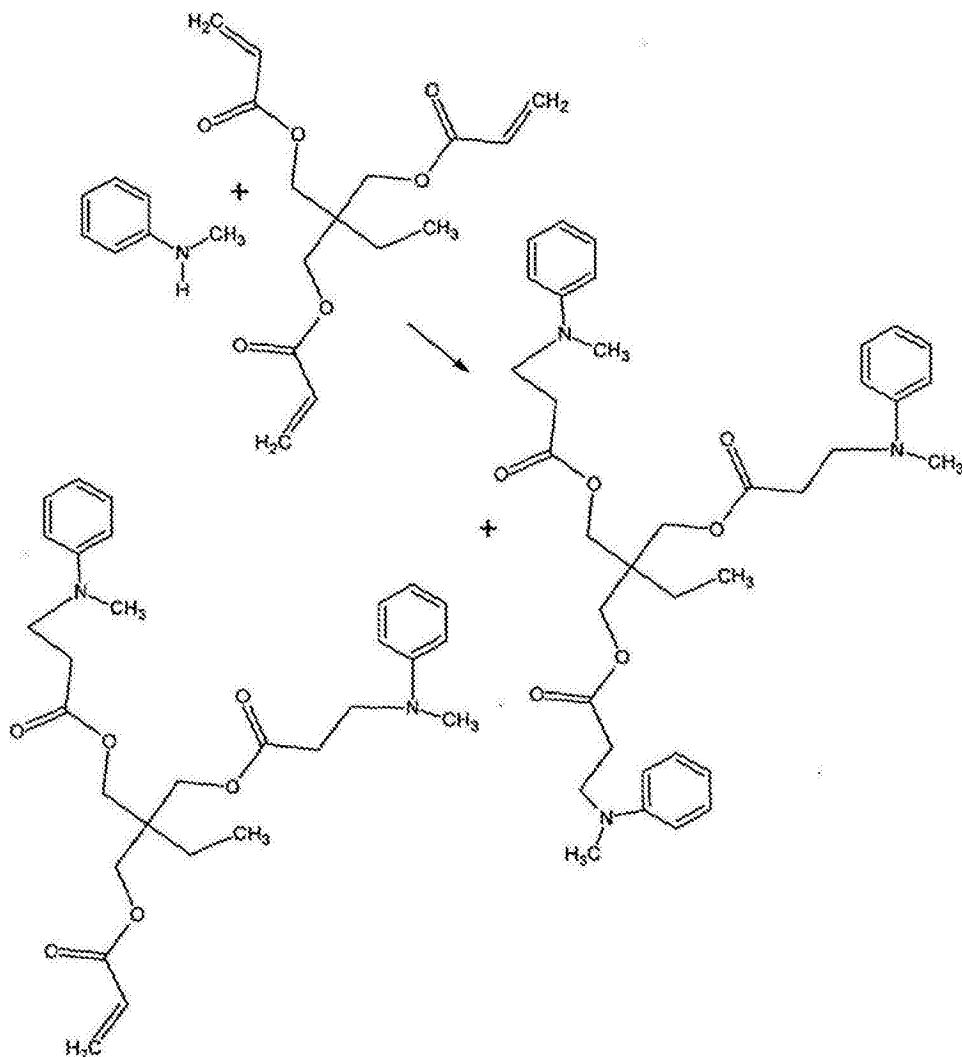
[0288] 其中 $n \sim 2$

[0289] 向冰醋酸(15ml)中的聚(乙二醇)二丙烯酸酯(6.00g, $M_n \sim 258$)加入 N-甲基苯胺(6.50g)。将混合物在 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 5.5 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸,并将残留物进行蒸汽蒸馏,以除去未反应的 N-甲基苯胺。将来自于蒸汽蒸馏的残留物用甲苯(75ml)提取。将甲苯层用水(2x 35ml)洗涤,然后在无水硫酸镁上干燥。通过过滤除去干燥剂并通过真空蒸馏除去甲苯,得到棕色油状物(9.86g)。产品在其红外谱图中显示出由酯基(1735 cm^{-1})和芳香族胺(1600 cm^{-1})造成的强吸收。

[0290] 实施例 19

[0291] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯与不足的 N-甲基苯胺反应以得到氨基丙烯酸酯

[0292]

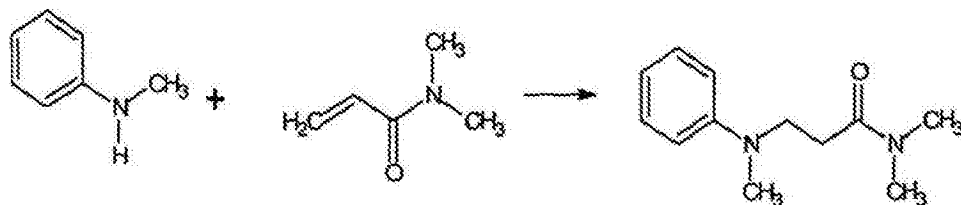


[0293] 向冰醋酸(15ml)中的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(14.81g,0.05 摩尔)加入 N- 甲基苯胺(9.63g,0.09 摩尔)。将混合物在 100℃下加热 8.0 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸。残留物(20.5g)在其 IR 谱图中显示出由酯基(1670cm⁻¹)和芳香族胺(1700cm⁻¹)造成的强吸收以及由丙烯酸酯残基造成的信号(810cm⁻¹)。该产物被用作丙烯酸化的胺,并可以用作可聚合胺增效剂。

[0294] 实施例 20

[0295] N,N-二甲基丙烯酰胺与 N-甲基苯胺的反应

[0296]



[0297] 向冰醋酸(10ml)中的 N,N-二甲基丙烯酰胺(6.45g,0.05 摩尔)加入 N-甲基苯胺(5.35g,0.05 摩尔)。将混合物在 100℃下加热 12.0 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸。残留物(11.7g)在其 IR 谱图中显示出由酰胺基(1640cm⁻¹)和芳香族胺(1600cm⁻¹)造成的强吸收。¹HNMR δ 2.55(CH₂-CO, 2H t), 2.9-3.0(CH₃-N 9H m), 3.65(CH₂-N), 4.16.7(芳香族 C-H

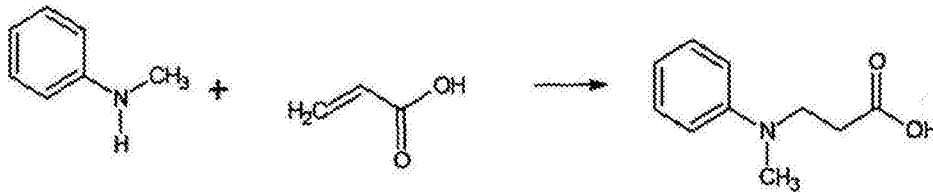
3H m), 7.2(芳香族 C-H, 2H m)。

[0298] 本实施例说明了本发明的可选迈克尔受体的应用。丙烯酰胺可用于例如牙科工业中。

[0299] 实施例 21

[0300] 丙烯酸与 N-甲基苯胺的反应

[0301]



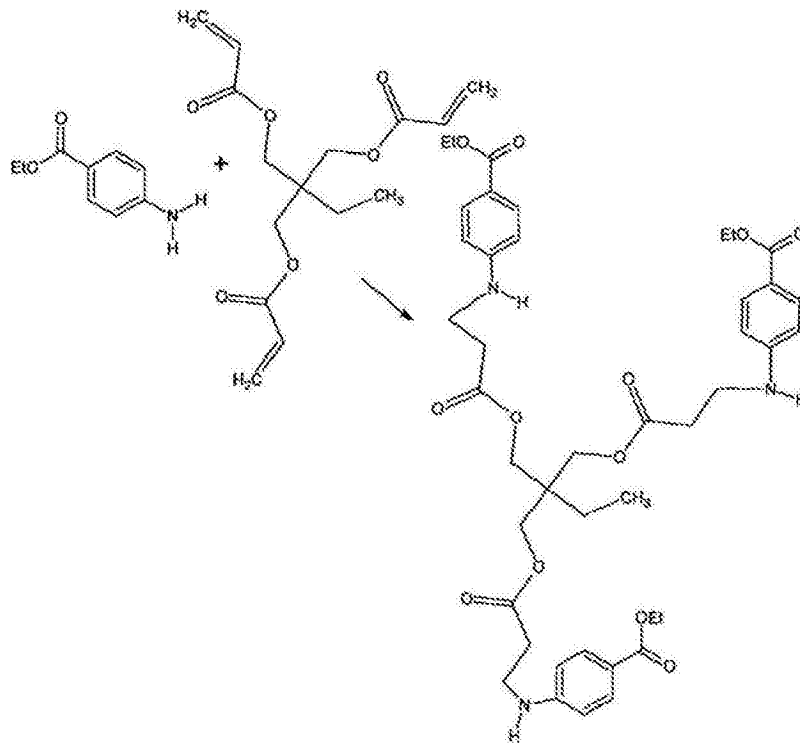
[0302] 向冰醋酸(15ml)中的丙烯酸(7.0g, 0.97 摩尔)加入 N-甲基苯胺(10.7g, 0.1 摩尔)。将混合物在 100 °C 下加热 12.0 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸。残留物(17.0g)在其 IR 谱图中显示出与羧基(1720 cm^{-1})和芳香族胺(1600 cm^{-1})相关的吸收。 ^1H NMR δ 2.55($\text{CH}_2\text{-CO}$, 2H t), 2.9-3.0($\text{CH}_3\text{-N}$ 3H s), 3.65($\text{CH}_2\text{-N}$), 4.16.7(芳香族 C-H 3H m), 7.2(芳香族 C-H, 2H m) 10.8(CO_2H 1H s)。

[0303] 本实施例证实了胺可以向丙烯酸加成。向甲基丙烯酸加成也是可能的。得到的产物可以通过与多元醇反应被进一步精心加工以产生多官能胺增效剂,并且在不能获得多元醇的丙烯酸酯的情形中特别有用。

[0304] 实施例 22

[0305] 4-氨基苯甲酸乙酯与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的反应

[0306]

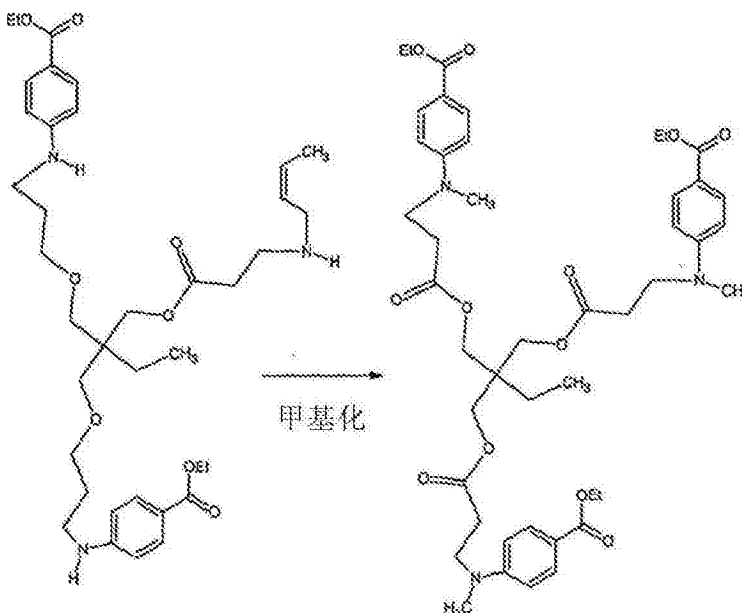


[0307] 向冰醋酸(15ml)中的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(9.9g, 0.033 摩尔)添加 4-氨基苯甲酸乙酯(3.5g, 0.021 摩尔)。将混合物搅拌并在 100 °C 下加热 14 小时,然后通过真空蒸

馏除去乙酸。残留物在其 IR 谱图中显示出在 3390cm^{-1} 处由二级 N-H 基团加上在 810cm^{-1} 处由丙烯酸酯基团造成的强吸收。

[0308] 由 4-氨基苯甲酸乙酯与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯反应产生的产物的甲基化

[0309]



[0310] 仲胺的甲基化按照 Borch 和 Hassid 的步骤 (R F Borch 和 A I Hassid Journal of Organic Chemistry 1972, 37(10) 1673-1674) 来执行。将仲胺 (3g) 溶解在乙腈 (8ml) 中。向该搅拌的溶液加入甲醛水溶液 (4ml, 37% 水溶液), 然后加入氰基硼氢化钠 (1g)。2 小时后, 加入冰醋酸 (0.5ml), 并继续搅拌 2 小时。通过真空蒸馏除去乙腈, 将残留物溶于二氯甲烷 (20ml) 中。将二氯甲烷溶液用水 (2x 20ml) 洗涤, 并在无水硫酸镁上干燥。通过过滤除去干燥剂并通过真空蒸馏除去二氯甲烷以留下残留物 (2.9g), 其 IR 谱图显示发生 ~65% 的甲基化。将该残留物通过前面描述的步骤用甲醛 (4ml) 和氰基硼氢化钠 (1g) 进行甲基化, 得到 2.5g 残留物。残留物的 IR 谱图显示出 1600cm^{-1} 处由芳香族胺的 C-N 伸缩造成的吸收, 以及在 1695 和 1735cm^{-1} 处分别由芳香族 / 不饱和酯和饱和酯基团造成的吸收。 810cm^{-1} 处的吸收是存在丙烯酸酯基团的特征。

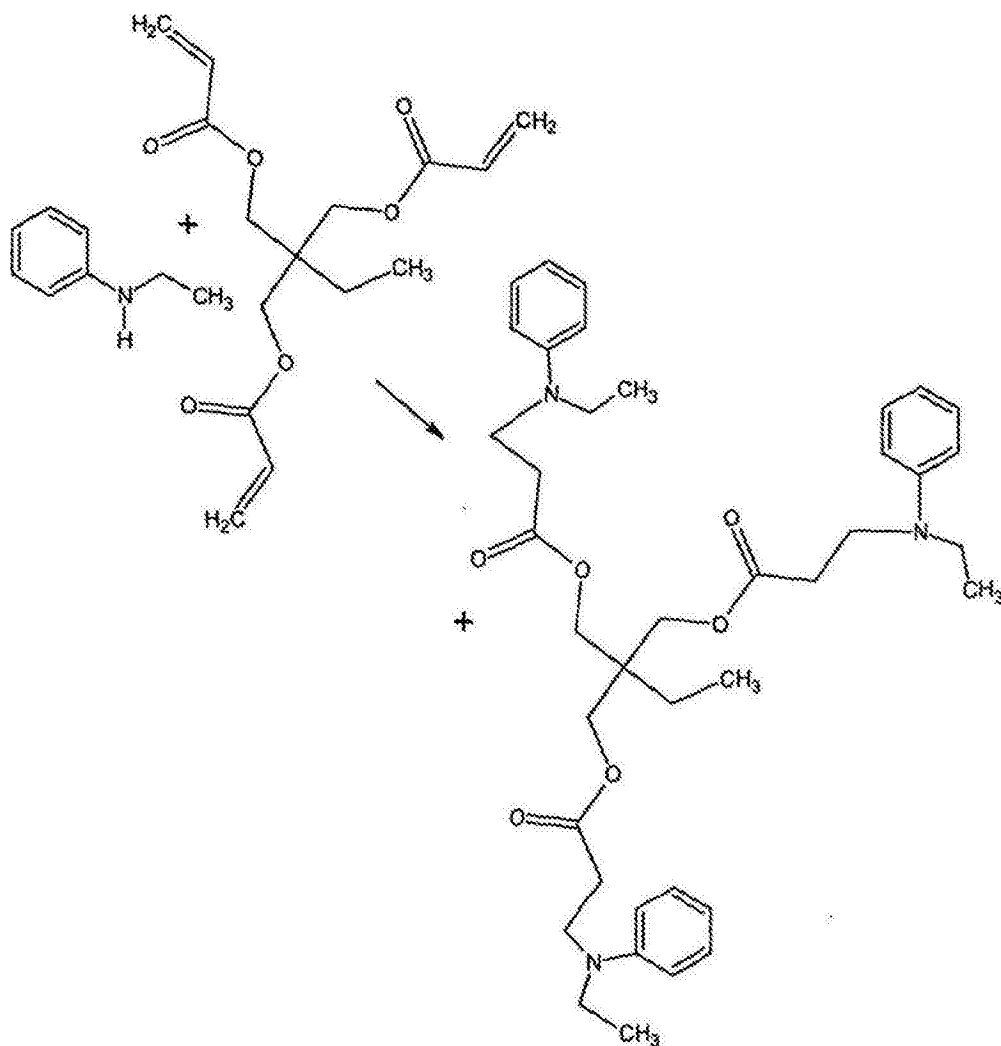
[0311] 还探索了对 4-氨基苯甲酸乙酯与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯之间形成的仲胺加成物进行甲基化的可选方法。向加成物 (9.15g, 0.0116 摩尔) 逐滴加入乙基二异丙基胺 (2g), 然后加入硫酸二甲酯 (1.5g, 0.0119 摩尔)。当将混合物加热至高达 120°C 时, 溶液变得均匀。将混合物在 120°C 下保持 4 小时后, 将溶液冷却并倒入水 (80ml) 和二氯甲烷 (20ml) 的混合物中。搅拌 20 分钟后, 将二氯甲烷层与水分离, 并用水 (2X 25ml 水) 洗涤。在用无水硫酸镁干燥二氯甲烷层后, 通过真空蒸馏除去溶剂以留下残留物 (5.1g)。IR 谱图显示存在一些仲胺。如前所述使用乙基二异丙基胺 (2.5g) 和硫酸二甲酯 (1.5g) 对残留物进行反应。完成后留下 4.2g 残留物, 其 IR 谱图显示已经实现完全甲基化。

[0312] 本实施例提供了取代的胺增效剂。

[0313] 实施例 23

[0314] N-乙基苯胺与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的反应

[0315]



[0316] 向冰醋酸(10ml)中的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(7.4g,0.025摩尔)添加N-乙基苯胺(10g,0.083摩尔),并将混合物在100℃下加热搅拌5小时。通过真空蒸馏除去乙酸,得到含有N-乙基苯胺的残留物。通过蒸汽蒸馏除去N-乙基苯胺,得到棕色油状物(14.4g),在其IR谱图中显示出由酯基(1725cm^{-1})和芳香族胺的C-N伸缩(1600cm^{-1})造成的吸收。 $^1\text{H NMR}$ δ 0.9(CH_3 , 3H, t), 1.15($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$, 9H t), 1.4(CH_2 , 2H, q), 2.5($\text{CH}_2\text{-CO}$, 6H t), 3.4($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$, 6H, q), 2.9($\text{CH}_3\text{-N}$, 9H s), 3.6($\text{CH}_2\text{-N}$, 6H, t), 4.0($\text{CH}_2\text{-O}$, 6H, s), 6.7(芳香族C-H 9H m), 7.2(芳香族C-H, 6H m)。

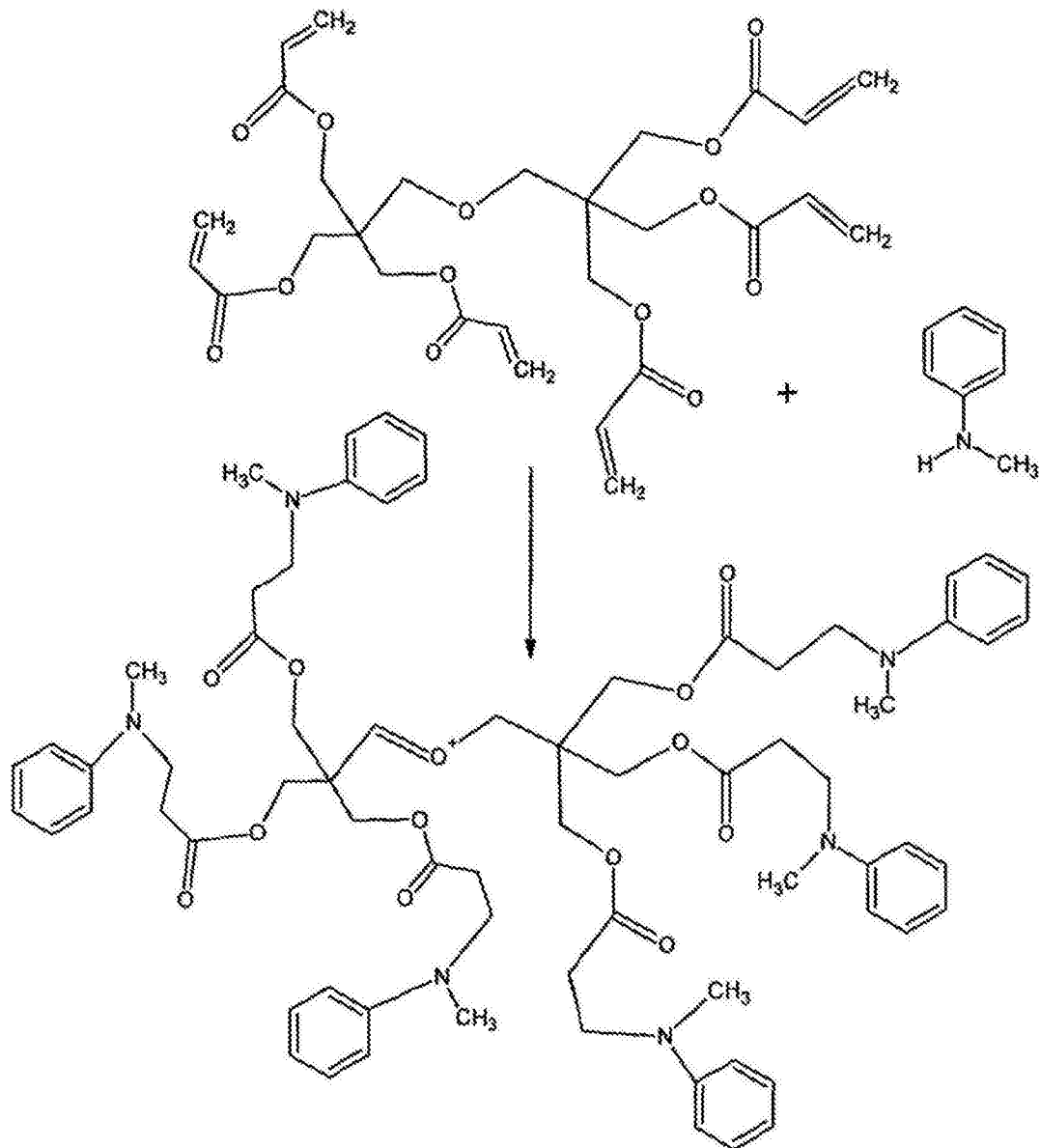
[0317] 本实施例利用N-乙基苯胺作为胺。随后的试验(后文)显示,N-甲基化合物倾向于优选的,尽管N-乙基化合物在某些情况下可能是优选的。

[0318] 实施例 24

[0319] N-甲基苯胺与二季戊四醇六丙烯酸酯的反应

[0320] 本实施例演示了六官能性材料的形成。

[0321]



[0322] 向冰醋酸(15ml)中的二季戊四醇六丙烯酸酯(6.74g,0.01摩尔)加入加入N-甲基苯胺(7.5g,0.07摩尔)。将混合物搅拌并在100℃加热5.5小时。通过真空蒸馏除去乙酸,得到含有N-甲基苯胺的残留物。通过蒸汽蒸馏除去N-甲基苯胺,得到棕色油状物7.3g,其在IR谱图中显示出由酯基(1735cm⁻¹)和芳香族胺的C-N伸缩(1600cm⁻¹)所造成的吸收。

[0323] 实施例 25

[0324] 丙烯酸化二苯酮与N-甲基苯胺的反应以产生含有芳香族胺增效剂的光引发剂

[0325] 向溶解在冰醋酸(10ml)中的N-甲基苯胺(6.5g)加入丙烯酸化二苯酮(6.0g),并将混合物在100℃下加热搅拌7小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸。对残留物进行蒸汽蒸馏以除去过量N-甲基苯胺。用二氯甲烷(50ml)提取蒸汽不挥发的组分,在干燥和移除溶剂后得到微微带蓝色的油状物(6.36g)。油状物的IR谱图显示出在1720cm⁻¹(脂族酯)、1670cm⁻¹(芳香族酮)和1600cm⁻¹(芳香族胺的C-N伸缩)处的吸收。¹H NMR, δ 2.6(CH₂-CO m) 2.95(CH₃-N, s), 3.6-3.8(CH₂-N加上CH₂-O m), 6.7至7.8(芳香族C-H)。

[0326] 本实施例演示了可以将光引发剂、在此为二苯酮,掺入到芳香族胺增效剂中。

[0327] 下面的实施例 26-36 演示了如何将脂族胺导入到芳香族胺增效剂中。随后的实施

例显示了这如何提高固化速率。

[0328] 实施例 26

[0329] 不足量 N- 甲基苯胺(理论量的 75%) 向三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N- 甲基氨基乙醇的加成

[0330] 向含有三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(14.81g, 0.05 摩尔)的冰醋酸(15ml)加入 N- 甲基苯胺(12.04g, 0.1125 摩尔), 并将混合物在 100℃ 下加热搅拌 12 小时。通过真空蒸馏除去冰醋酸。残留物的 IR 谱图显示存在一些未反应的丙烯酸酯基团。向残留物加入 2-N- 甲基氨基乙醇(2.82g, 0.0375 摩尔), 并将混合物在 100℃ 加热 2.5 小时, 此时溶液均匀。冷却的反应产物(29g)的 IR 谱图显示, 所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗, 所有脂族仲胺也是如此, 并且出现指示脂族酯(1730cm^{-1})和芳香族胺(1600cm^{-1})存在的吸收。 ^1H NMR, δ 0.8(乙基的 CH_3 , m) 1.4(乙基的 CH_2 -, m), 2.3(乙醇胺的 CH_3 , s), 2.6(CH_2 -C 和乙醇胺的 CH_2 , m), 2.95(CH_3 -N), 3.6(氨基丙丙烯酸酯的 CH_2 -N m), 4.0(CH_2 -O, t), 6.7(芳香族的 C-H), 7.2(芳香族的 C-H)。

[0331] 实施例 27

[0332] 不足量 N- 甲基苯胺(理论量的 60%) 向三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N- 甲基氨基乙醇的加成

[0333] 按照实施例 24 中描述的步骤, 使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(14.81g, 0.05 摩尔)、N- 甲基苯胺(9.63g, 0.09 摩尔)、2-N- 甲基氨基乙醇(4.5g, 0.06 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(28g)的 IR 谱图显示, 所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗, 所有脂族仲胺也是如此。

[0334] 实施例 28

[0335] 不足量 N- 甲基苯胺(理论量的 85%) 向三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N- 甲基氨基乙醇的加成

[0336] 按照实施例 24 中描述的步骤, 使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(14.81g, 0.05 摩尔)、N- 甲基苯胺(13.80g, 0.1275 摩尔)、2-N- 甲基氨基乙醇(1.69g, 0.0225 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(28g)的 IR 谱图显示, 所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗, 所有脂族仲胺也是如此。

[0337] 实施例 29

[0338] 不足量 N- 甲基苯胺(理论量的 75%) 向二 - 三羟甲基丙烷四丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N- 甲基氨基乙醇的加成

[0339] 按照实施例 24 中描述的程步骤, 使用二 - 三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(15.00g, 0.033 摩尔)、N- 甲基苯胺(10.7g, 0.10 摩尔)、2-N- 甲基氨基乙醇(2.40g, 0.032 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(27g)的 IR 谱图显示, 所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗, 所有脂族仲胺也是如此。

[0340] 实施例 30

[0341] 不足量 N- 甲基苯胺(理论量的 60%) 向二 - 三羟甲基丙烷四丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N- 甲基氨基乙醇的加成

[0342] 按照实施例 27 中描述的步骤, 使用二 - 三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(15.00g, 0.033 摩尔)、N- 甲基苯胺(9.64g, 0.09 摩尔)、2-N- 甲基氨基乙醇(3.32g, 0.042 摩尔)和冰醋酸

(15ml)。冷却的反应产物(29g)的 IR 谱图显示,所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗,所有脂族仲胺也是如此。

[0343] 实施例 31

[0344] 不足量 N-甲基苯胺(理论量的 75%) 向二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用吗啉的加成

[0345] 按照实施例 27 中描述的步骤,使用二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(15.00g,0.033 摩尔)、N-甲基苯胺(10.7g,0.10 摩尔)、吗啉(2.78g,0.132 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(28g)的 IR 谱图显示,所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗,所有脂族仲胺也是如此。

[0346] 实施例 32

[0347] 不足量 N-甲基苯胺(理论量的 60%) 向二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用吗啉的加成

[0348] 按照实施例 27 中描述的步骤,使用二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(15.00g,0.033 摩尔)、N-甲基苯胺(9.64g,0.09 摩尔)、吗啉(3.65g,0.042 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(26g)的 IR 谱图显示,所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗,所有脂族仲胺也是如此。

[0349] 实施例 33

[0350] 不足量 N-甲基苯胺(理论量的 75%) 向季戊四醇四丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N-甲基氨基乙醇的加成

[0351] 按照实施例 27 中描述的步骤,使用季戊四醇四丙烯酸酯(3.52g,0.01 摩尔)、N-甲基苯胺(3.21g,0.030 摩尔)、2-N-甲基氨基乙醇(0.75g,0.010 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(5.2g)的 IR 谱图显示,所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗,所有脂族仲胺也是如此。

[0352] 实施例 34

[0353] 不足量 N-甲基苯胺(理论量的 60%) 向季戊四醇四丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N-甲基氨基乙醇的加成

[0354] 按照实施例 27 中描述的步骤,使用季戊四醇四丙烯酸酯(3.52g,0.01 摩尔)、N-甲基苯胺(2.57g,0.024 摩尔)、2-N-甲基氨基乙醇(1.20g,0.016 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(4.70g)的 IR 谱图显示,所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗,所有脂族仲胺也是如此。

[0355] 实施例 35

[0356] 不足量 N-甲基苯胺(理论量的 75%) 向三丙二醇二丙烯酸酯的迈克尔加成以及进一步用 2-N-甲基氨基乙醇的加成

[0357] 按照实施例 24 中描述的步骤,使用三丙二醇二丙烯酸酯(6.0g,0.02 摩尔)、N-甲基苯胺(3.21g,0.03 摩尔)、2-N-甲基氨基乙醇(0.75g,0.01 摩尔)和冰醋酸(10ml)。冷却的反应产物(9.1g)的 IR 谱图显示,所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗,所有脂族仲胺也是如此。

[0358] 实施例 36

[0359] 不足量 N-乙基苯胺(理论量的 75%) 向三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的迈克尔加成以

及进一步用 2-N- 甲基氨基乙醇的加成

[0360] 按照实施例 24 中描述的步骤,使用 N- 乙基苯胺(6.05g,0.056 摩尔)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA,7.4g,0.025 摩尔)、2-N- 甲基氨基乙醇(1.42g,0.018 摩尔)和冰醋酸(15ml)。冷却的反应产物(14.0g)的 IR 谱图显示,所有丙烯酸酯基团已在反应中消耗,所有脂族仲胺也是如此,并且存在与脂族酯(1730cm^{-1})和芳香族胺的 C-N 伸缩(1600cm^{-1})相关的吸收。 ^1H NMR δ 0.8(TMPTA 的 CH_3 , m), 1.2(N- 乙基的 CH_3), 1.5(TMPTA 的乙基的 CH_2 , m) 2.0(N- 甲基氨基残基的 N- CH_3 , s), 2.6(来自于乙醇胺的 CH_2 -N 加上 CH_2 -CO), 3.4(N- 乙基的 CH_2 , q), 3.6(氨基丙烯酸酯的 CH_2 -N t), 4.0(CH_2 -O q), 6.7(芳香族的 C-H, m), 7.2(芳香族的 C-H)。

[0361] 实施例 37

[0362] N- 甲基苯胺与三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的使用粘土催化剂的反应

[0363] 该反应以与实施例 4 相似的方式进行,但是其中的乙酸催化剂被粘土催化剂代替。

[0364] 通过在空气中在 100°C 加热 24 小时,对蒙脱土 K10 型粘土催化剂进行活化。向 N- 甲基苯胺(8.025g)加入三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(7.4g),然后加入粘土催化剂(0.77g)和甲苯(0.5ml)。将混合物在搅拌和真空下在 100°C 加热 20 小时。溶液的颜色变成深蓝色。将冷却的反应混合物溶解在二氯甲烷(35ml)中,过滤并在真空中除去溶剂,留下蓝色油状物。油状物的 IR 谱图显示有少量未反应的 N- 甲基苯胺(3410cm^{-1} 处的 N-H 吸收),有少量未反应的丙烯酸酯(810cm^{-1}),以及由饱和酯(1735cm^{-1})和芳香族胺(1600cm^{-1})造成的强吸收。在所有其他方面,谱图非常类似于实施例 4 中产生的产物的谱图。尽管粘土催化剂可用于实现迈克尔加成,但本实施例显示作为催化剂它不如冰醋酸有效(参见实施例 4)。

[0365] 实施例 38

[0366] 苯胺与 1,6- 己二醇二丙烯酸酯的反应,使用不足量(0.001 摩尔)苯胺然后与 N- 甲基苯胺反应

[0367] 向含有苯胺(0.093g,0.001 摩尔)的冰醋酸(10ml)加入 1,6- 己二醇二丙烯酸酯(4.52g,0.02 摩尔),并将混合物在 100°C 下搅拌加热 6 小时。通过真空蒸馏除去乙酸,得到深色油状物,其 IR 谱图显示出在 1620 和 1640cm^{-1} 处的吸收(丙烯酸酯基团)和在 1600cm^{-1} 处的少量吸收(芳香族胺)。没有观察到 3400cm^{-1} 处的吸收,表明伯氨基已与两个丙烯酸酯基团反应。将残留的油状物溶解在冰醋酸(10ml)中并加入 N- 甲基苯胺(4.50g,过量),并将混合物在 100°C 下搅拌加热 6 小时。通过真空蒸馏除去乙酸,得到深色油状物,其 IR 显示出 1600cm^{-1} 处的吸收(芳香族胺)和 3400cm^{-1} 处由过量 N- 甲基苯胺的存在造成的吸收。没有察觉到由丙烯酸酯基团造成的吸收。通过蒸汽蒸馏除去过量 N- 甲基苯胺。将蒸汽不挥发的材料用二氯甲烷(40ml)提取。将提取物用水洗涤,并在无水硫酸镁上干燥。通过真空蒸馏除去溶剂,得到深色油状物(7.49g)。该材料的 IR 谱图显示出由脂族酯(1740cm^{-1})、芳香族胺(1600cm^{-1})和单取代芳香族环(700 和 750cm^{-1})造成的吸收。

[0368] 本实施例证实了本发明的化合物可以制备成低聚物。

[0369] 实施例 39

[0370] 苯胺与 1,6- 己二醇二丙烯酸酯的反应,使用不足量(0.004 摩尔)苯胺然后与 N- 甲基苯胺反应

[0371] 按照实施例 38 的步骤,使用 1,6-己二醇二丙烯酸酯(4.52g,0.02 摩尔)、苯胺(0.372g,0.004 摩尔)和 N-甲基苯胺(4.0g,过量)。产物(7.79g)是深色油状物,具有与实施例 38 中产生的材料类似的 IR 谱图。¹H NMR δ 1.4(CH₂4H t), 1.7(CH₂, 4H, t), 2.5(CH₂-CO, t), 2.9(CH₃-N, s), 3.6(CH₂-N, t), 4.0(CH₂-O, s), 6.7(芳香族 C-H m), 7.2(芳香族 C-H, m)。1,6-己二醇二丙烯酸酯的 CH₂基团与芳香族胺的 CH₃-N 的积分之比显示,在与苯胺反应后,~66.7% 的丙烯酸酯基团保持未反应,即与苯胺的反应消耗了 ~33% 的丙烯酸酯基团。

[0372] 本实施例与实施例 38 相同,也证实了本发明的化合物可以制备成低聚物。

[0373] 实施例 40

[0374] 芳香族氨基丙烯酸酯作为增效剂的评估

[0375] 制备含有芳香族环氧化物丙烯酸酯树脂(Actilane 320F,84.10g)、反应性稀释剂三丙二醇二丙烯酸酯(84.10g)和光引发剂 2-异丙基噻吨酮(2.52g)的基础制剂。通过向基础制剂(10g)加入增效剂(0.3g),制备待测试的含有增效剂的溶液。使用 K-bars-wired bars (R. K. PrintCoat Instrument Ltd)将含有增效剂的制剂施加到未喷清漆的 Leneta 遮盖力卡纸(opacity charts) (The Leneta Company, 15Whitney Road, Mahwah NJ 07430U. S. A.)。所选用的 K-bars 敷设厚度 ~8 μ 至 40 μ 的薄膜,实际的涂层重量取决于粘度。使用装备有 600 瓦 / 英寸的灯(H-灯泡)的 Fusion Systems 传送机(DRS 120)将涂层的卡纸固化。传送机速度为每分钟 58 米。固化各种制剂的 ~8 μ m 厚的薄膜至可触摸所需的在灯下通过的次数显示在表 1 第 2 列中。也测定了固化含有 N,N-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己基酯(S1)和 N,N-二甲基苯胺(S2)的制剂的通过次数。还测定了已在灯下通过 5 次的 ~8 μ m 厚的薄膜的溶剂(甲苯酮-MEK)抗性。对引起薄膜破裂从而显露出底层的来回摩擦的次数进行记录(表 1 第 3 列),因为这为固化的有效性提供指示(参见 C. Lowe,《用于 UV 和 EB 可固化系统的测试方法》(Test Methods for UV and EB Curable Systems),J Wiley and Sons 1996, ISBN 0947798072)。也评估了使厚薄膜(~40 μ m)实现固化至可触摸和完全固化(使用拇指按压试验所评估的)所需的在灯下通过的次数,结果显示在表 2 中。

[0376] 表 1 厚度 ~8 μ m 的薄膜的固化

[0377]

实施例	完全固化所需的通过次数	MEK 破坏薄膜所需的来回摩擦的次数
1	6-7	60
4	6	65
7	6	70
9	6-7	70
11	7	250
13	6-7	120
14	8	55

15	8	55
16	7	65
17	6	60+
18	5	100-130
23	7-8	55

[0378]

24	9	35
S1	5	>300
S2	3	50

[0379] 表 2 确定实现固化至可触摸和完全固化所需的在灯下通过的次数

[0380]

样品	固化至可触摸所需的通过次数	完全固化所需的通过次数
4	5	6
11	5	6
13	4	5
16	6	7
S1	5	6
S2	2	2+

[0381] 这些结果显示多官能胺增效剂与在 UV 可固化涂层中经常使用的胺增效剂 S1 (二甲基氨基苯甲酸乙酯) 固化得同样好。

[0382] 可以从表 1 中所示的一些固化涂层中提取出来的胺增效剂的量的评估

[0383] 对从表 1 选择的固化涂层进行溶剂提取。从带有固化涂层的纸板上切下样品 (1gm), 并在装在棕色玻璃带塞瓶中的乙腈 (30ml) 中浸泡 7 天。使用 UV 分光光度计 (PG Instruments, T60 型) 对乙腈溶液进行分析。记录装在光程长度 1cm 的比色杯中的溶液的 UV 谱图, 然后向每种溶液加入 0.5ml 盐酸 (浓盐酸与水的 1:1 混合物) 并记录谱图。记录酸化和未酸化溶液在 300nm 处的光密度。酸的添加使芳香族胺质子化, 使其在 300nm 处透明。因此酸化和未酸化溶液之间在 300nm 处的光密度变化给出了由胺造成的吸收。提取到的胺的量使用 Beer-Lambert 定律来确定:

$$[0384] \quad \varepsilon_1 c_1 l_1 / \varepsilon_2 c_2 l_2 = OD_1 / OD_2$$

[0385] 其中 ε = 摩尔消光系数, c = 单位为摩尔 / 升的浓度, l = 单位为 cm 的光程长度。

[0386] 配制适合的胺增效剂的浓度已知的溶液,并在 300nm 处测定它们的光密度。由于 l_1 和 l_2 都等于 1, ϵ_1 等于 ϵ_2 , 并且 c_2 和 OD_2 从胺增效剂的谱图可知,因此可以确定提取液中的胺浓度。通过这种方式,可以确定从 1gm 涂层纸板提取的胺的量。知道固化薄膜的涂层重量,就能够确定提取的胺的百分数。

[0387] 表 3 固化涂层中包含的可提取胺增效剂的百分数

[0388]

实施例	提取的 %
4	2
11	A
13	A
17	A
18	1.2
S 1	5
S2	10.5

[0389] A= 低于检测极限

[0390] 这些结果证实,在完全固化的涂层中多官能胺增效剂产生即使有也是很少的可提取胺,而母体胺 S2 则产生相当大的量。

[0391] 本实施例探查了本发明的材料在透明清漆中针对薄的和厚的薄膜两者的用途。在较厚薄膜(表 2)中,性能比使用较薄的薄膜(表 1)更好。在几乎每种情况下,在较厚薄膜中的性能与可商购的 N, N- 二甲基氨基苯甲酸 2- 乙基己基酯(EHA) 同样好。尽管 N, N- 二甲基苯胺性能良好,但由于其气味和挥发性而不能商业化使用。

[0392] 在本实施例中,评估了本发明的化合物在油墨中的性能。尽管所述材料与 EHA 相比反应性略低,但这可以归因于氮的百分数比 EHA 中低,而氨基决定性能。本发明的材料的益处在于它们在固化后结合在涂层中,因此在固化后只能提取出非常少的胺(表 3)。

[0393] 实施例 41

[0394] 在胶印油墨中的性能评估

[0395] 评估了本发明的材料在如下所示的黑色胶印油墨制剂中的性能。黑色胶印油墨使用 3 辊粉碎机制备,并被制造成 85 份(%) 配方,如表 4 中所示。

[0396] 表 4

[0397]

<u>材料</u>	<u>百分数</u>
Ebecryl 846	30.0

Photomer 3016 (环氧化物丙烯酸酯在 GPTA 中的溶液)	24.7
Fluorstab UV1	1.5
P92 分散剂	1.2
Raven 1060 黑色颜料	5.0
特制黑色 250 颜料	12.0
Lumiere 紫色颜料	1.0
SunFast 蓝色 15:3 颜料	5.0
微粉化滑石粉 IT Extra	3.0
Aerosil R972	0.8
Cab-O-Sil LM150	0.4
Polyfluo 540	0.4
合计	85.0

[0398] 向黑色胶印油墨添加作为整个制剂的 9% 的光引发剂掺混物,其包含:

[0399] 23.4% Omnipol 9210

[0400] 44.4% Omnipol TX

[0401] 32.2% 甘油丙氧基化三丙烯酸酯(GPTA)

[0402] 在固化结果表(表 5)中,除非另有陈述,否则对本发明的胺增效剂以在油墨中 6% 的水平进行评估。当胺增效剂的水平低于 6% 时,用 GPTA 将制剂补足到 100%。使用的黑色胶印油墨、胺增效剂、光引发剂掺混物和 GPTA 的量意味着所有油墨都是 100 份制剂。

[0403] 制作了三种对照制剂。第一种如通常的商业化制剂中典型的,使用水平为 6% 的对二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己基酯(EHA)作为胺增效剂来制造,作为对照。第二种对照制剂不含胺增效剂。在该第二种对照制剂中,使用 GPTA 将油墨补足到 100 份。第三种对照制剂使用水平为 6% 的 N,N-二甲基苯胺来制造。

[0404] 使用 IGT CI 胶印油墨打样机,将油墨以约 1.8-2.0 的密度印刷在纸板基材(来自于 Iggesund 的 Incada Exel 涂层纸板)上。使用装配有单个 300W/英寸的中压汞灯并以一半功率运行的 Primarc Maxicure UV 设备,以 70m/min 的速率对它们进行固化。固化所需的通过次数使用“背面蹭脏(set-off)固化试验”来测量,所述试验通过对在每次通过后,在 10 吨压力下 5 秒后油墨向一张空白基材转移的程度进行目测比较来执行。油墨转移低表明固化和硬度优越。固化结果显示在表 5 中。

[0405] 表 5

[0406] 含有胺增效剂材料的油墨的固化速度

[0407]

胺增效剂	固化所需的通过次数
EHA	3
实施例 4	3-4
实施例 7	5
实施例 8	>7
实施例 9	5-6
实施例 10	4-5
实施例 11 (以 5% 评估)	6
实施例 13	3-4
实施例 14	5
实施例 15	4-5
实施例 16	4
实施例 17	4
实施例 18	6

[0408]

实施例 20	>6
实施例 22	4
实施例 23	4-5
实施例 24	3-4
实施例 25	5
实施例 26	4
实施例 27	3
实施例 28	3-4
实施例 29	4

实施例 30	4
实施例 31	4
实施例 32	3-4
实施例 33	4-5
实施例 34	4-5
实施例 35	4-5
实施例 36	4-5
实施例 38	4-5
实施例 39	4
N,N- 二甲基苯胺	6
不含胺增效剂	>10

[0409] 表 1 中的结果显示,材料起到胺增效剂的作用,并且某些与标准材料 EHA 一样好。

[0410] 为了确定在增效剂中包含脂族胺残基如何影响它们的疏水性,使用 Tack-o-scope 检查了来自表 1 的三种油墨。

[0411] Tack-o-scope (制造商 Testprint BV)旨在研究油墨与活字在一组辊子上发生接触时的相互作用。记录当活字发生接触然后被移除时油墨在橡胶辊上的粘性。此外,使用具有疏水(铬)和亲水(黄铜)区域的金属印版滚筒来监测在与活字发生接触后亲水性区域被洁净的速度。在本研究中,使用 Tack-o-scope 对油墨从金属印版滚筒的亲水区域消失的良好程度进行快速评估。该试验提供了油墨的亲水性 / 疏水性的指示。因此,这可以与胺增效剂的亲水性 / 疏水性相关联,因为这是所测试的油墨样品之间的唯一变量。在本试验中测量的结果是对亲水区域变洁净的速度以及疏水区域是否保持清洁进行的目测检查。

[0412] 使用 Tack-o-scope 试验对三种油墨进行测试。结果显示在表 6 中。所测试的油墨是来自实施例 38 的油墨,并具有相应的合成实施例号。

[0413] 表 6

[0414]

胺增效剂	Tack-o-scope 试验结果	评论
EHA	亲水性区域被洁净并保持清洁	油墨是疏水的
实施例 4	亲水性区域被洁净并保持清洁	油墨是疏水的
实施例 26	亲水性区域被洁净但在 30 秒内重新涂覆一点	油墨是略微亲水的

[0415] 本试验表明,在实施例 26 中制造的胺增效剂与标准品(EHA)和实施例 4 中制造的胺增效剂相比略微更亲水。这种亲水性的程度反映在脂族仲胺的选择和它被掺入到芳香族胺增效剂中的程度中。

[0416] 本实施例中的实验显示,引入高达 25% 的脂族胺对油墨的疏水性质几乎没有影响。在本发明的材料用于平印油墨等其中制剂在固化前与水发生接触的情形中时,这是相当有益的。