



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108503556 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

(21) 申请号 201810223591.7
 (22) 申请日 2018.03.19
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108503556 A
 (43) 申请公布日 2018.09.07
 (73) 专利权人 同济大学
 地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号
 (72) 发明人 金明 周茹春 潘海燕 万德成
 (74) 专利代理机构 上海科律专利代理事务所
 (特殊普通合伙) 31290
 代理人 叶凤

C07C 227/10 (2006.01)
 C07C 251/66 (2006.01)
 C07C 323/31 (2006.01)
 C07C 319/20 (2006.01)
 C09D 4/00 (2006.01)
 C09D 11/101 (2014.01)
 C08F 2/48 (2006.01)
 审查员 韩玉英

(51) Int. Cl.
 C07C 225/22 (2006.01)
 C07C 221/00 (2006.01)
 C07C 229/42 (2006.01)

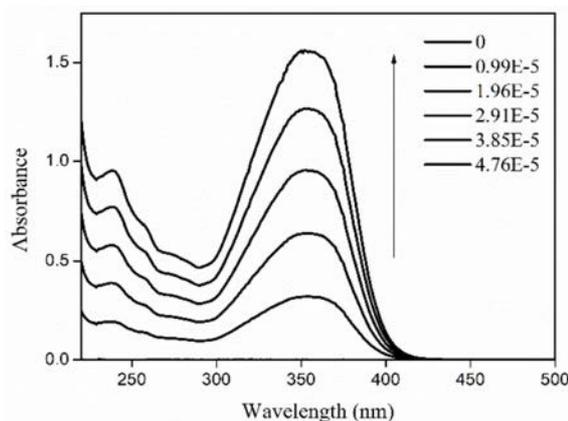
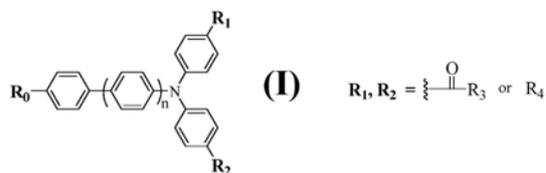
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

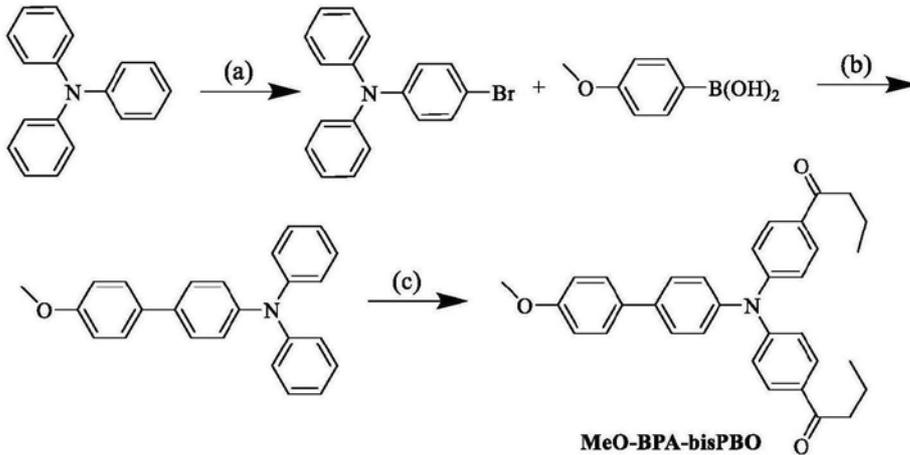
以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及新材料有机化学品技术领域,特别涉及式(I)所示以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的含羰基的新型光引发剂,其化学制备工艺技术,其作为辐射固化光敏引发剂的用途,以及其在辐射固化配方产品,特别是在光固化涂料或油墨等诸多场合的应用用途。



1. 一种以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物MeO-BPA-bisPBO的制备方法,其特征在于,按照如下路线合成MeO-BPA-bisPBO

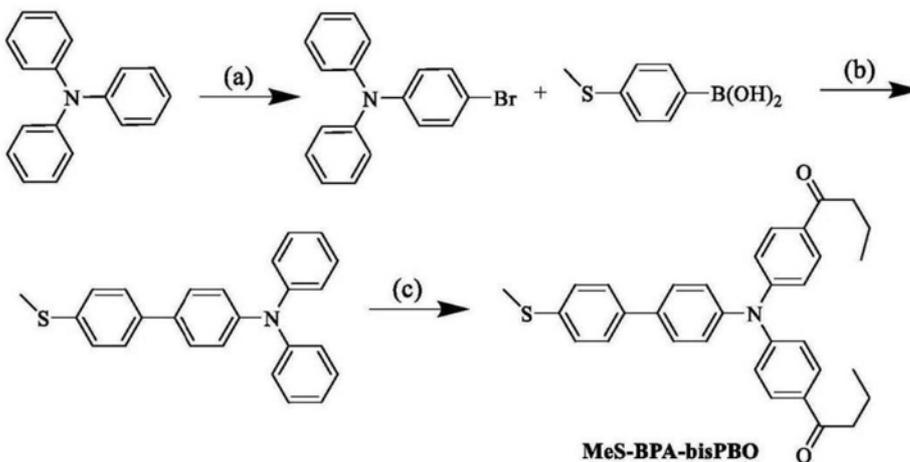


(a): N-溴丁二酰胺,四氯化碳,80°C,24h;

(b): 碳酸钾,四(三苯基膦)钯,甲苯/乙醇/水,90°C,12h;

(c): 正丁酰氯,三氯化铝,无水二氯甲烷。

2. 一种以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物MeS-BPA-bisPBO的制备方法,其特征在于,按照如下路线合成MeS-BPA-bisPBO



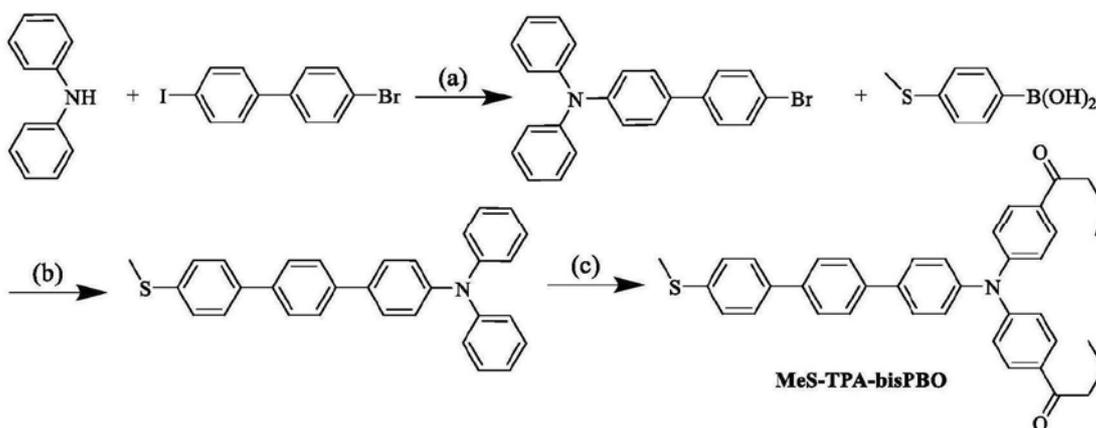
(a): N-溴丁二酰胺,四氯化碳,80°C,24h;

(b): 碳酸钾,四(三苯基膦)钯,甲苯/乙醇/水,90°C,12h;

(c): 正丁酰氯,三氯化铝,无水二氯甲烷。

3. 一种以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物MeS-TPA-bisPBO的制备方法,其特征在于,

按照如下路线合成MeS-TPA-bisPBO

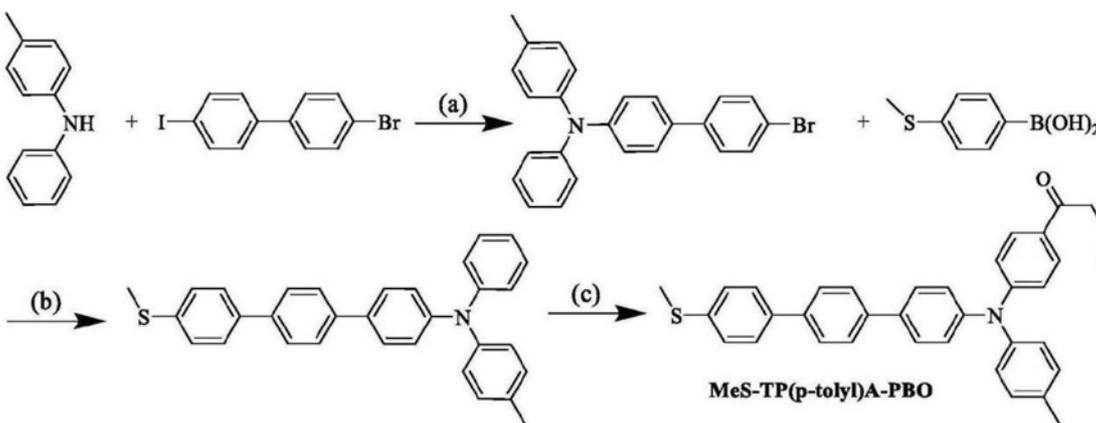


(a) : 铜粉, 碳酸钾, 邻二氯苯, 200℃;

(b) : 碳酸钾, 四(三苯基膦)钯, 甲苯/乙醇/水, 90℃, 12h;

(c) : 正丁酰氯, 三氯化铝, 无水二氯甲烷。

4. 一种以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物MeS-TP(p-tolyl)A-PBO的制备方法, 其特征在于, 按照如下路线合成MeS-TP(p-tolyl)A-PBO



(a) : 铜粉, 碳酸钾, 邻二氯苯, 200℃;

(b) : 碳酸钾, 四(三苯基膦)钯, 甲苯/乙醇/水, 90℃, 12h;

(c) : 正丁酰氯, 三氯化铝, 无水二氯甲烷。

以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物及其制备方法与应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及新材料有机化学品技术领域,特别涉及一类新的以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类光引发剂,其化学制备工艺技术,其作为辐射固化光敏引发剂的用途,以及其在辐射固化配方产品,特别是在UV-Vis-LED光固化涂料或油墨,等诸多场合的应用用途。

【背景技术】

[0002] 光引发剂化合物是一类重要的精细有机化学品材料,主要应用在高效节能环保的光固化技术领域,在光固化体系中,光引发剂用量很少,但其对于最后光固化产物的质量却有着较为重要的作用。在以紫外光-可见(UV)光或LED(即Light-Emitting Diode)为光源的辐射固化技术领域,可在光辐照条件下生成自由基活性物种的光引发剂化合物是诱发含烯不饱和体系进行高效光聚合反应的关键物种,因此是重要的辐射固化配方组分之一。

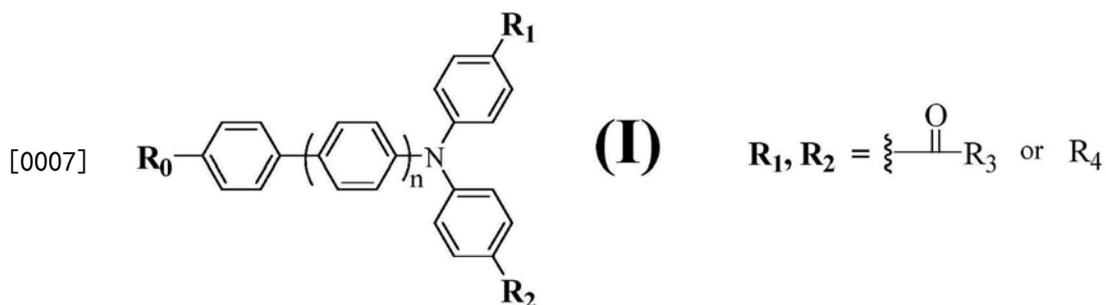
[0003] 与此同时,光固化通常使用汞灯这类能耗大而寿命较短的光源,并且汞蒸汽不符合世界节能环保产业发展的战略新趋势,而与之相对的LED光源具有低能耗、产生热量低、不产生臭氧以及运营成本低等诸多优点,因而在近年来LED光源获得了日益广泛的重视和快速的发展,产业持续增长动力强劲。对于LED体系固化,也需要既针对LED长波发射波长(365-420纳米,特别是395-405纳米)有灵敏吸收的光引发剂。

[0004] 因此,设计,研发,和产业化新型的光引发剂化合物,以此来合成与LED光源匹配的相应波长范围的光引发剂,是当前本领域面对的关键性技术挑战问题。

【发明内容】

[0005] 本发明的目的在于设计并制备出一类可以利用LED为激发光源、高效吸光、高效光反应和较高单体利用率的一类自由基型光引发剂,并且其制备工艺简单、污染少、产品收率高、适于工业化生产等优点。

[0006] 本发明申请披露如下通式(I)所示的以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物:

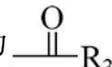


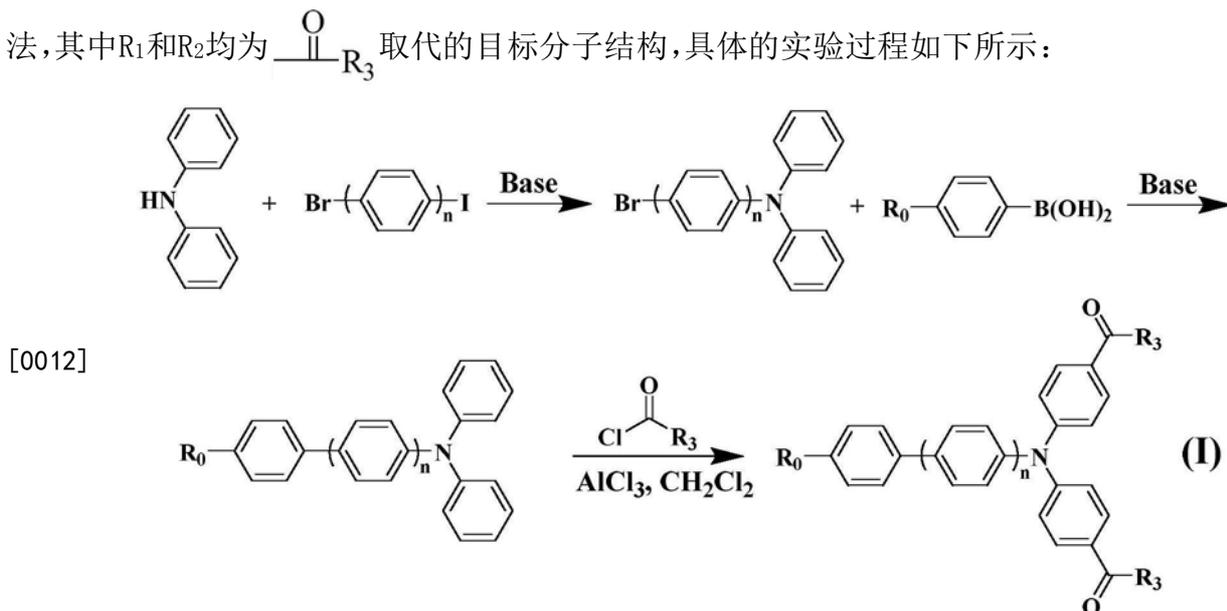
[0008] 在上述通式(I)化合物结构中:

[0009] R_1 和 R_2 彼此独立,是为至少有一个为有 R_3 取代的羰基基团,或是 R_4 ,其中 R_3 是R,OR,

NRR', CH₂OH, CH₂OR, C(O)R, COOR或CH₂NRR' 中的一种结构, R₀, R₄彼此独立的是氢, 卤素原子, R, OR, NRR', CH₂OH, CH₂OR, C(O)R, COOR, C(NOCOR)R' 或CH₂NRR', 其中R或R' 彼此独立的是含有1-24个碳原子(标记为-C₁-C₂₄, 下同)的直链或支链的烷基或-C₆-C₁₂芳基, R或R' 结构中可以有1-6个非连续的氧, 氮, 或硫元素, R和R' 同时存在时其间也可以形成一个3-6元的环系结构。R₀和R₄优选的是氢, 卤素原子, 甲基, 甲氧基, 甲硫基, 乙基, 乙氧基等; R₃优选的是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, COOCH₃, COOC₂H₅, C(NOCOCH₃)C₂H₅, C(NOCOC₆H₅)C₂H₅等;

[0010] n取值1-1000之间的整数, 优选的, n取值1-100之间的整数, 更优选的, n取值1-10之间的整数;

[0011] 制备部分通式(I)所示以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物的方法, 其中R₁和R₂均为  取代的目标分子结构, 具体的实验过程如下所示:



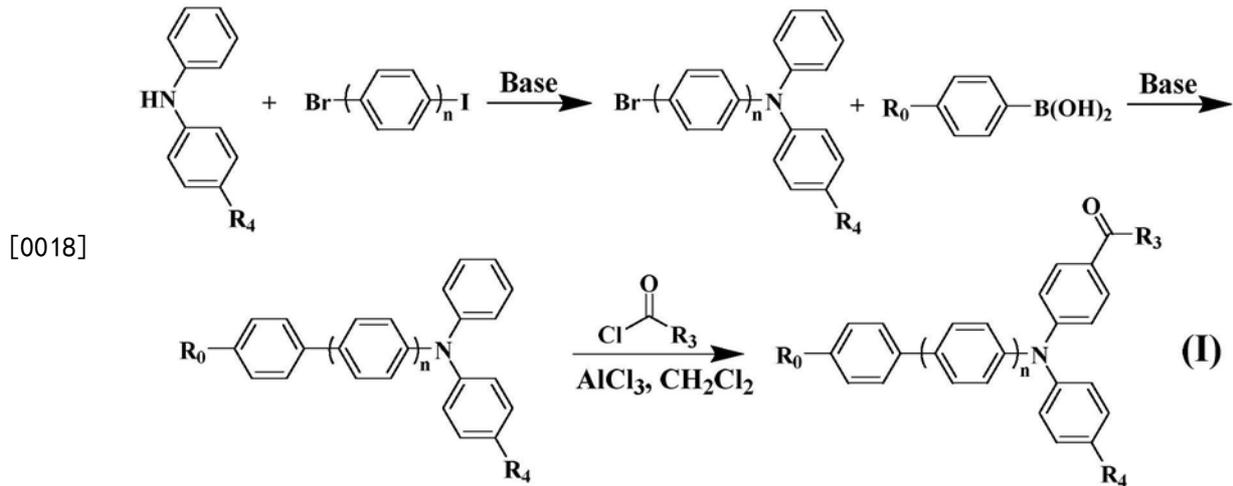
[0013] 当n取整数1时, 直接从溴代三苯胺出发, 与对位R₀基团取代的苯硼酸在碱性条件钯催化剂的存在下经过Suzuki反应生成对位取代的联苯二苯胺共轭主体结构, 碱优选K₂CO₃, 钯催化剂优选为四(三苯基膦)钯; 而后再与R₃取代的酰卤经过傅氏酰基化制备出结构(I), 通过改变酰卤和联苯三苯胺的投料比合成酰基双取代或R₄为氢时的单取代的目标分子。当n取整数2或者2以上整数时, 即引入多个苯基, 主要方式是先通过二苯胺与对位碘取代的溴代联苯反应, 而后与n取整数1时的反应过程相同制备出n大于等于2的联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类光引发剂。

[0014] 进一步, 合成酰基双取代的目标分子时, 酰卤和联苯基二苯胺基胺的投料比为2:1。

[0015] 进一步, 所有合成过程中的反应环境均为氮气条件。

[0016] 进一步, 傅氏酰基化反应的惰性气体保护操作中, 是先加入联苯基二苯基胺和三氯化铝后直接在常温下抽真空充氮气保护, 然后注入无水溶剂二氯甲烷。

[0017] 制备部分通式(I)所示以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物的方法, 其中R₁和R₂中有一个为R₄取代的目标分子结构, 具体的实验过程如下所示:



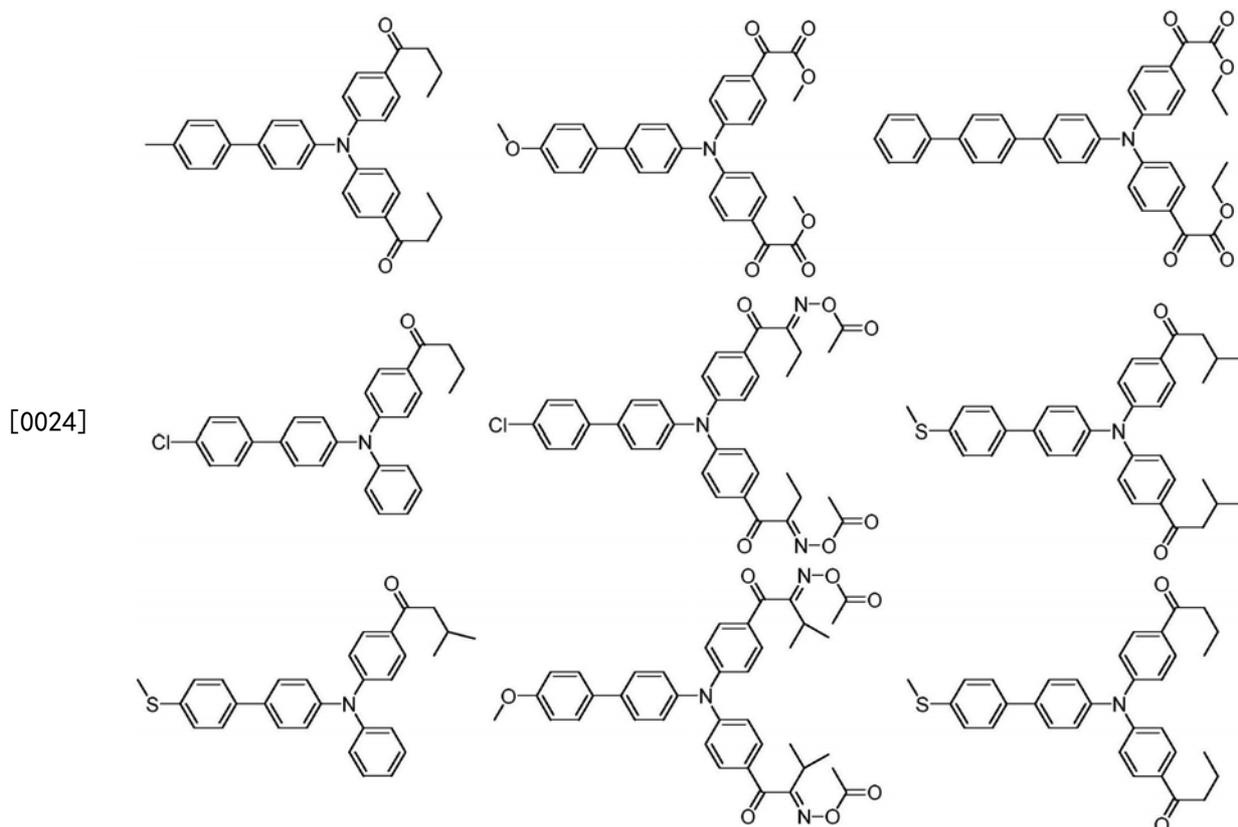
[0019] 当n取整数1时,直接从有R₄基团取代的溴代三苯胺出发,与对位R₀基团取代的苯硼酸在碱性条件钯催化剂的存在下经过Suzuki反应生成对位取代的联苯基二苯基胺共轭主体结构,碱优选K₂CO₃,钯催化剂优选为四(三苯基膦)钯;而后再与R₃取代的酰卤经过傅氏酰基化制备出结构(I)。当n取整数2或者2以上整数时,主要方式是先通过有R₄基团单取代的二苯胺与对位碘取代的溴代联苯反应,而后与n取整数1时的反应过程相同制备出n大于等于2的联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类光引发剂。

[0020] 进一步,合成有R₄基团取代的目标分子时,酰卤和联苯基二苯胺基胺的投料比为1:1。

[0021] 进一步,所有合成过程中的反应环境均为氮气条件。

[0022] 进一步,傅氏酰基化反应的惰性气体保护操作中,是先加入联苯基二苯基胺和三氯化铝后直接在常温下抽真空充氮气保护,然后注入无水溶剂二氯甲烷。

[0023] 符合通式(I)结构的示例性化合物列举如下:



[0025] 一类通式(I)所示以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物在光固化配方体系中作为光引发剂,敏化剂或其他功能性添加剂成分的用途,及在化学合成中作为中间体或原料或试剂的用途。

[0026] 一类含有上述通式(I)化合物的,可经由光(紫外或可见光或LED光或等价光源)辐射固化的光固化配方体系。该类光固化配方体系的特征是:(1)含有至少一种通式(I)所描述的化合物作为光引发剂或光引发剂组分之一;(2)含有至少一种含烯键(C=C)不饱和和环氧类等可聚合化合物。以体系中可聚合组分总量每100份重量计算,含有的通式(I)化合物的合适的量是0.01-30重量份,优选0.5-10重量份。合适的辐射固化体系包含的可聚合的组分是可以通过该双键的自由基聚合或者环氧或者乙烯基醚的阳离子聚合反应被交联的化合物或混合物,这种可聚合组分可以是单体,低聚物或预聚物,或是它们的混合物或共聚物,或是上述组分的水性分散体。

[0027] 上述所揭示的光固化配方体系可以是光固化涂料或油墨。

[0028] 所述光固化涂料或油墨,特别为LED可固化涂料或油墨,在喷墨打印,纸张印刷,粘合剂,木器涂装,塑胶涂装,汽车涂装,包装材料,显示技术,建筑材料,柔性电子,光伏材料等领域的应用。

[0029] 与现有技术相比,本发明提供的一类以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类化合物,其结构在合成上比较简便,步骤较少产率能得到一定的保证,并且其光吸收和光引发能力均十分良好,在各类光固化体系会有更为广阔的应用前景。研究证实,这类新型的以联苯基二苯基胺为共轭主体结构的羰基类光引发剂分子同时具有快速光固化,较高单体转化率,LED可激发等优良的性质,对近紫外可见光引发光固化领域有很大的发展意义。

【附图说明】

[0030] 图1:实施例一制备的分子MeO-BPA-bisPBO在乙腈中不同浓度的溶液的紫外光谱图。

[0031] 图2:实施例一制备的分子MeO-BPA-bisPBO在不同波长下吸光度随浓度变化的曲线。(溶剂为乙腈)

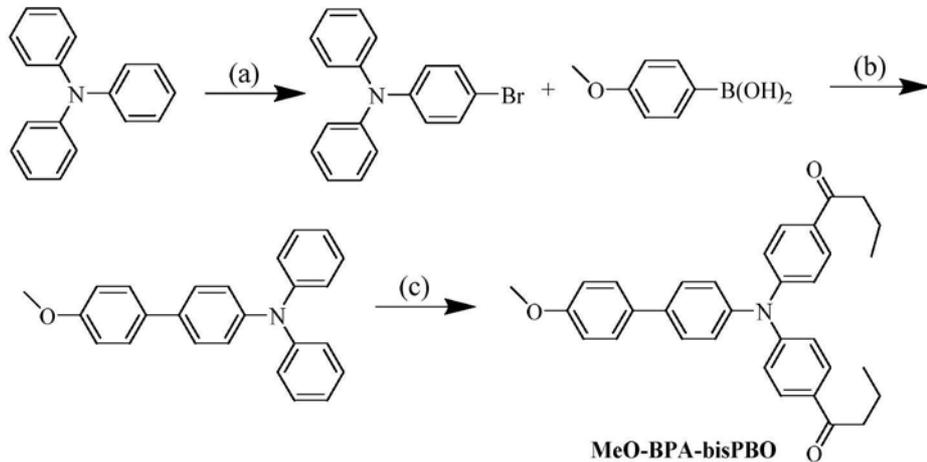
[0032] 图3:实施例二制备的分子MeS-BPA-bisPBO在乙腈中不同浓度的溶液的紫外光谱图。

[0033] 图4:实施例二制备的分子MeS-BPA-bisPBO在不同波长下吸光度随浓度变化的曲线。(溶剂为乙腈)

【具体实施方式】

[0034] 对于本发明的要旨,我们将结合下述系列实施例进一步说明。

[0035] 实施例一:按照如下路线合成MeO-BPA-bisPBO



[0037] (a): NBS (N-溴丁二酰胺), 四氯化碳, 80℃, 24h;

[0038] (b): 碳酸钾, 四(三苯基膦)钙, 甲苯/乙醇/水, 90℃, 12h;

[0039] (c): 正丁酰氯, 三氯化铝, 无水二氯甲烷。

[0040] 1. 合成对4-甲氧基联苯-4'-(N,N-二苯基)胺

[0041] 称取三苯胺(10.03g, 0.04mol), NBS(7.24g, 0.04mol)于250mL三口烧瓶中, 加入100mL四氯化碳作为溶剂, 抽真空充氮气反复多次后, 常温搅拌1h, 再升温至80℃, 回流反应。经TLC监测反应直至结束。除去溶剂后用二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥, 浓缩后得到白色固体4-溴三苯胺11.47g。

[0042] 称取4-溴三胺(6.48g, 0.02mol), 对甲氧基苯硼酸(3.04g, 0.02mol)和碳酸钾(8.28g, 0.06mol)于500mL烧瓶中, 加入甲苯150mL, 乙醇90mL, 去离子水30mL作为溶剂, 抽真空充氮气反复多次, 氮气保护下快速加入催化剂四(三苯基膦)钙(0.4620g, 2mol%)。100℃搅拌回流反应12h。经TLC检测反应结束, 用乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥, 用乙酸乙酯:石油醚体积比为1:8经柱层析提纯, 得到白色固体7.02g。

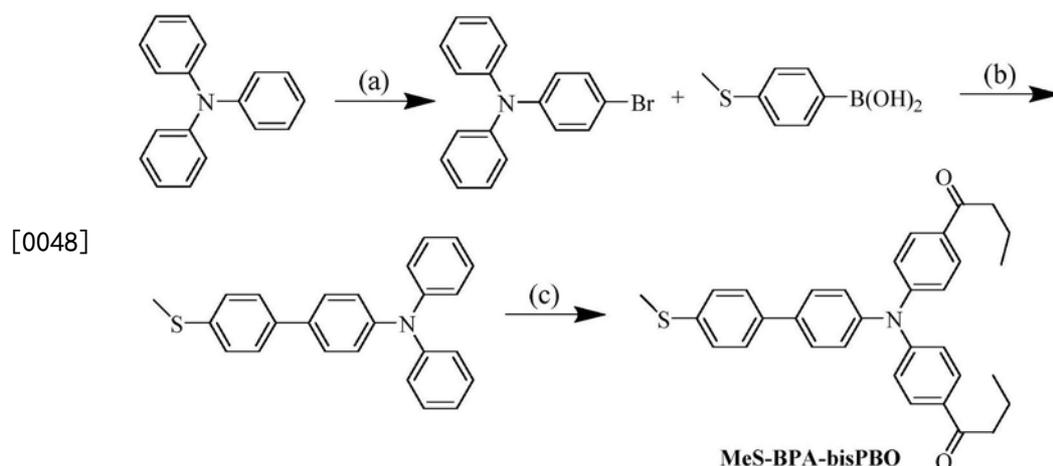
[0043] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 7.49 (d, J = 8.6, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.25 (dd, J = 9.6, 6.1, 2H), 7.18-6.91 (m, 5H), 3.84 (s, 2H)。

[0044] 2. 合成目标分子MeO-BPA-bisPBO

[0045] 让烘干的250三口套瓶在氮气氛围下冷却,再快速加入4-甲氧基联苯-4'-(N,N-二苯基)胺(0.70g,2mmol)和三氯化铝(0.53g,4mmol),抽真空充氮气反复三次,而后注入无水二氯甲烷搅拌溶解,通循环冷凝降温至0℃,再注射器缓慢注入正丁酰氯(0.426g,4mmol),而后撤去冷浴,常温搅拌反应。经TLC检测反应结束,将反应液倒入冰水中,用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,用乙酸乙酯:石油醚体积比为1:12经柱层析提纯,得到白色固体0.89g。

[0046] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ =7.88 (d, J =8.8, 1H), 7.53 (dd, J =8.6, 1.3, 1H), 7.16 (dt, J =13.8, 5.5, 2H), 7.01-6.96 (m, 1H), 3.86 (s, 1H), 2.95-2.83 (m, 1H), 1.85-1.69 (m, 1H), 1.05-0.96 (m, 2H)。

[0047] 实施例二:按照如下路线合成MeS-BPA-bisPBO



[0049] (a): NBS (N-溴丁二酰胺), 四氯化碳, 80℃, 24h;

[0050] (b): 碳酸钾, 四(三苯基膦)钯, 甲苯/乙醇/水, 90℃, 12h;

[0051] (c): 正丁酰氯, 三氯化铝, 无水二氯甲烷。

[0052] 1. 合成对4-甲硫基联苯-4'-(N,N-二苯基)胺

[0053] 称取三苯胺(10.03g, 0.04mol), NBS(7.24g, 0.04mol)于250mL三口烧瓶中,加入100mL四氯化碳作为溶剂,抽真空充氮气反复多次后,常温搅拌1h,再升温至80℃,回流反应。经TLC监测反应直至结束。除去溶剂后用二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥,浓缩后得到白色固体4-溴三苯胺11.47g。

[0054] 称取4-溴三苯胺(6.48g, 0.02mol), 对甲硫基苯硼酸(3.04g, 0.02mol)和碳酸钾(8.28g, 0.06mol)于500mL烧瓶中,加入甲苯150mL,乙醇90mL,去离子水30mL作为溶剂,抽真空充氮气反复多次,氮气保护下快速加入催化剂四(三苯基膦)钯(0.4620g, 2mol%)。100℃搅拌回流反应12h。经TLC检测反应结束,用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,用乙酸乙酯:石油醚体积比为1:8经柱层析提纯,得到白色固体7.02g。

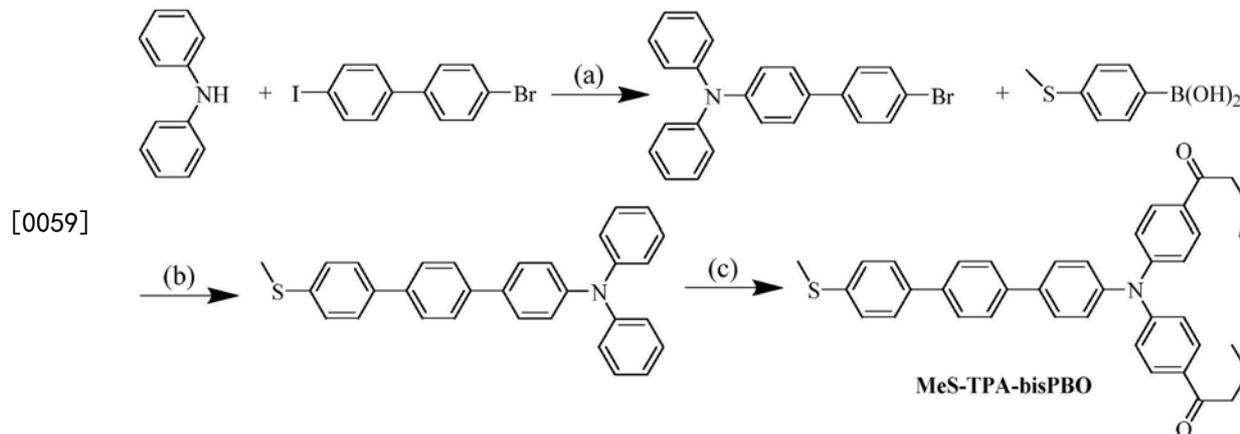
[0055] 2. 合成目标分子MeS-BPA-bisPBO

[0056] 让烘干的250mL三口套瓶在氮气氛围下冷却,再快速加入4-甲硫基联苯-4'-(N,N-二苯基)胺(0.70g, 2mmol)和三氯化铝(0.53g, 4mmol),抽真空充氮气反复三次,而后注入无水二氯甲烷搅拌溶解,通循环冷凝降温至0℃,再注射器缓慢注入正丁酰氯(0.426g, 4mmol),而后撤去冷浴,常温搅拌反应。经TLC检测反应结束,将反应液倒入冰水中,用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,用乙酸乙酯:石油醚体积比为1:12经柱层析提纯,得到白色固

体0.89g。

[0057] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 7.88 (dd, J = 13.6, 5.6, 1H), 7.55 (dd, J = 12.1, 8.5, 1H), 7.35 (t, J = 8.6, 1H), 7.15 (ddd, J = 11.9, 9.2, 6.1, 2H), 2.97-2.86 (m, 1H), 2.53 (s, 1H), 1.84-1.73 (m, 1H), 1.08-0.96 (m, 2H)。

[0058] 实施例三:按照如下路线合成MeS-TPA-bisPBO



[0060] (a): 铜粉, 碳酸钾, 邻二氯苯, 200℃;

[0061] (b): 碳酸钾, 四(三苯基膦)钯, 甲苯/乙醇/水, 90℃, 12h;

[0062] (c): 正丁酰氯, 三氯化铝, 无水二氯甲烷。

[0063] 1. 合成对4-溴联苯-4'-(N,N-二苯基)胺

[0064] 称取二4-溴-4'-碘联苯 (3.58g, 10.0mmol), 二苯胺 (1.69g, 10.0mmol), 铜粉 (32.1mg, 0.5mmol) 和碳酸钾 (1.54g, 11.2mmol) 于250mL三口烧瓶中, 加入100mL邻二氯苯作为溶剂, 抽真空充氮气反复多次后, 常温搅拌10min, 再升温至200℃, 回流反应24h。经TLC监测反应直至结束。反应体系冷却至室温后过滤除去无机物, 再减压蒸馏除去溶剂, 用二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥, 经柱层析提纯得2.32g, 产率58%。

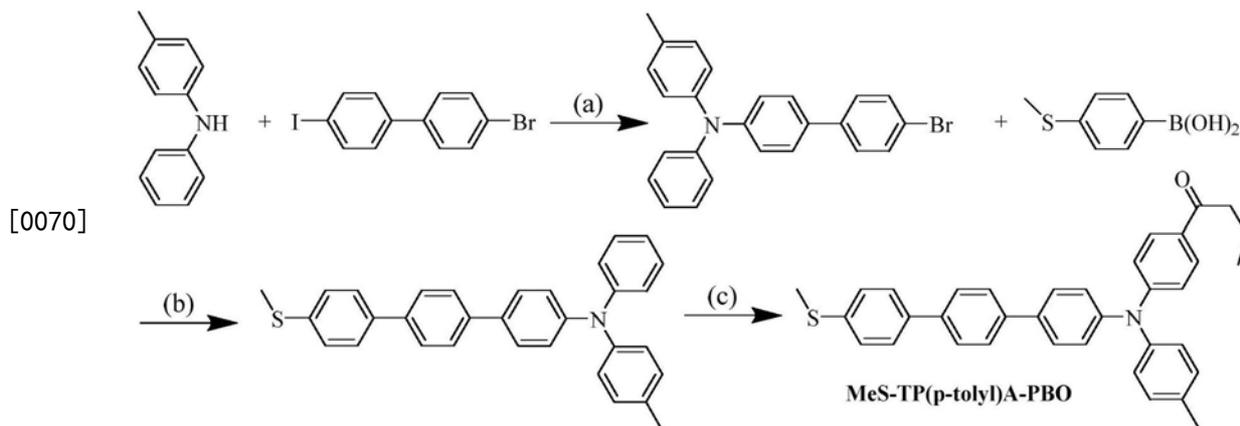
[0065] HRMS (M+H) for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BrN}$: 400.0695 (calculated), 400.0671 (experimental); (M+Na) for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrNNa}$: 422.0520 (calculated), 422.0563 (experimental)。

[0066] 2. 合成目标分子MeS-TPA-bisPBO

[0067] 反应过程 (b) 和 (c) 同上述实施例一和二中步骤。

[0068] HRMS (M+H) for $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{S}$: 584.2618 (calculated), 584.2624 (experimental); (M+Na) for $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{NNaO}_2\text{S}$: 606.2443 (calculated), 606.2452 (experimental)。

[0069] 实施例四:按照如下路线合成MeS-TP (p-tolyl) A-PBO



[0071] (a) :铜粉,碳酸钾,邻二氯苯,200℃;

[0072] (b) :碳酸钾,四(三苯基膦)钯,甲苯/乙醇/水,90℃,12h;

[0073] (c) :正丁酰氯,三氯化铝,无水二氯甲烷。

[0074] 目标分子合成过程同实施例三。

[0075] HRMS (M+H) for $C_{36}H_{34}NOS$:528.2356 (calculated) ,528.2347 (experimental) ; (M+Na) for $C_{36}H_{33}NNaOS$:550.2181 (calculated) ,550.2173 (experimental) 。

[0076] 实施例五:分子的光化学物理性能

[0077] 对实施例一中分子MeO-BPA-bisPBO进行了紫外-可见光光谱分析,如图1为不同浓度下的光引发剂分子的紫外光谱图,图2为不同波长下吸光度随浓度变化的曲线。根据Lambert-Beer定律及由对图中吸光度与浓度的关系进行线性拟合可以计算得到不同波长下目标产物的摩尔消光系数,如下表所示:

λ_{abs} (nm)	ϵ_{max} ($M^{-1} cm^{-1}$)	ϵ_{365} ($M^{-1} cm^{-1}$)	ϵ_{385} ($M^{-1} cm^{-1}$)	ϵ_{405} ($M^{-1} cm^{-1}$)
354	32765	31545	13523	1548

[0079] 实施例六:分子的光化学物理性能

[0080] 对实施例二中分子MeS-BPA-bisPBO进行了紫外-可见光光谱分析,按照实施例五中方法测定其不同浓度下的光引发剂分子的紫外光谱,相关曲线图分别如图3和图4所示。根据Lambert-Beer定律及由图中吸光度与浓度的线性关系可以计算得到不同波长下目标产物的摩尔消光系数,如下表所示:

λ_{abs} (nm)	ϵ_{max} ($M^{-1} cm^{-1}$)	ϵ_{365} ($M^{-1} cm^{-1}$)	ϵ_{385} ($M^{-1} cm^{-1}$)	ϵ_{405} ($M^{-1} cm^{-1}$)
352	41798	38178	17171	2059

[0082] 实施例七:目标分子的光引发聚合测试

[0083] 将实施例一和二的光引发剂分子配成占单体1wt%的光固化体系。单体分别为常用TMPTA,TPGDA和HDDA,助剂为MDEA(占单体3wt%)。具体测试方法为:用双层PP薄膜进行测试,扫描背景之后,在薄膜上刮涂上一层光固化体系,而后在LED光源分别为365nm(光强为60mW/cm²),385nm(光强为139mW/cm²),405nm(光强为50mW/cm²),的紫外LED灯下聚合,在光照220s内每间隔1.43s扫描红外光谱,检测光固化过程中单体双键峰的变化并对其面积进行积分,得到最终的单体转化率,如下表所示。

[0084]	Conversion (%)								
	365nm			385nm			405nm		
	HDD A	TMPTA	TPGDA	HDDA	TMPTA	TPGDA	HDDA	TMPTA	TPGDA
MeS-	99.6	76.6	99.7	99.4	83.5	99.8	99.7	72.5	99.7
MeO	86.8	68.3	97.4	95.3	76.2	95.1	95.3	68.2	97.1
-									

[0085] 实施例八:实例三中目标分子的光引发聚合测试

[0086] 将实施例三的光引发剂分子配成占单体1wt%的光固化体系。单体为TMPTA,助剂为MDEA(占单体3wt%)。具体测试方法与上述实施例中测试方法相同,重复三次实验均得到聚合单体转化率为60~70%。

[0087] 实施例九:实例四中目标分子的光引发聚合测试

[0088] 将实施例四的光引发剂分子配成占单体1wt%的光固化体系。单体为TPGDA,助剂为MDEA(占单体3wt%)。具体测试方法与上述实施例中测试方法相同,重复三次实验均得到聚合单体转化率为95%左右。

[0089] 需要强调的是,上述列举的实施例仅是一些示例性试验,不应被视为是限定性试验或条件。本发明申请所涵盖的创新范围应以权利要求书记载为准。

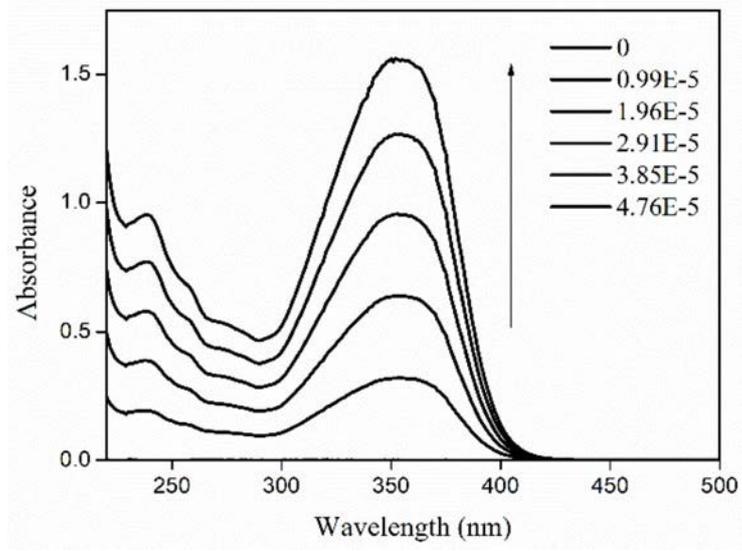


图1

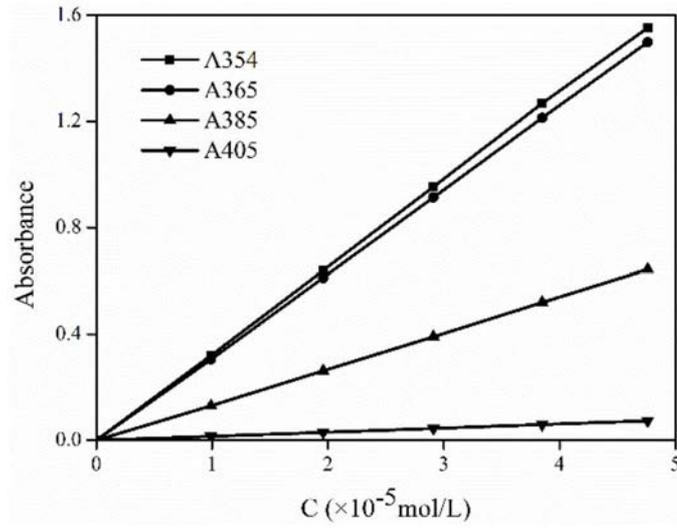


图2

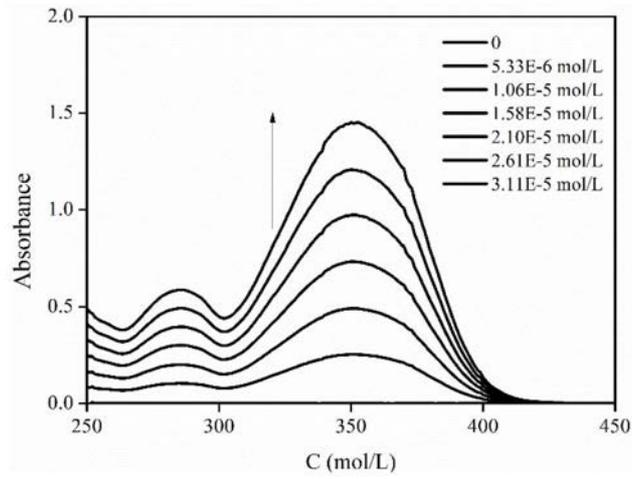


图3

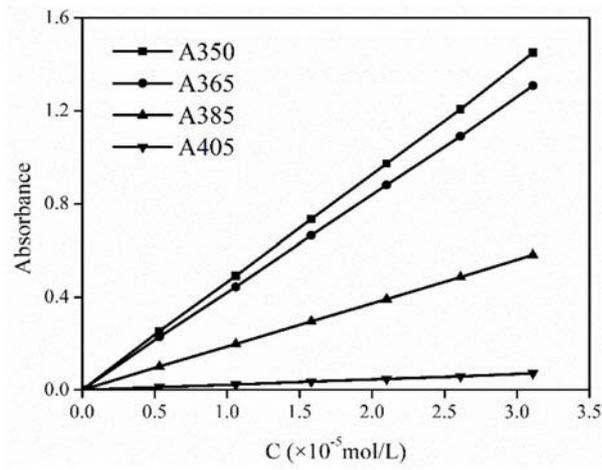


图4