



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102079707 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201110026916. 0

C07D 295/145(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 25

C07C 67/343(2006. 01)

C07C 45/68(2006. 01)

(73) 专利权人 深圳市有为化学技术有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区科技路 1
号桑达科技大厦 12-B 室

C07C 45/45(2006. 01)

C07C 253/30(2006. 01)

C07C 201/12(2006. 01)

(72) 发明人 王智刚

C07C 315/04(2006. 01)

(74) 专利代理机构 深圳市康弘知识产权代理有
限公司 44247

C08F 2/48(2006. 01)

代理人 胡朝阳 孙洁敏

(56) 对比文件

CN 1642992 A, 2005. 07. 20, 说明书第 2 页第
1 段 - 第 16 页第 1 段 .

CN 1160718 A, 1997. 10. 01, 说明书第 2 页第
1 段 - 第 31 页第 8 段 .

杜当愚等 . UV 引发剂 2, 4, 6 三甲基二苯甲酮
的合成 . 《应用化工》. 2005, 第 34 卷 (第 12 期),
第 772-773 页, 第 784 页 .

审查员 李虎强

(51) Int. Cl.

C07C 69/738(2006. 01)

C07C 49/782(2006. 01)

C07C 49/83(2006. 01)

C07C 49/784(2006. 01)

C07C 49/813(2006. 01)

C07C 49/84(2006. 01)

C07D 321/00(2006. 01)

C07C 255/41(2006. 01)

C07C 255/40(2006. 01)

C07C 205/53(2006. 01)

C07C 317/24(2006. 01)

C07C 205/45(2006. 01)

C07F 7/18(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

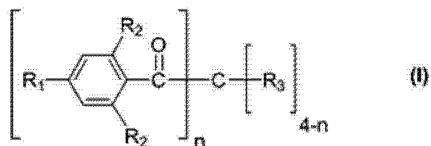
(54) 发明名称

均三甲苯基芳香酮化合物、其制备方法以及
光引发剂

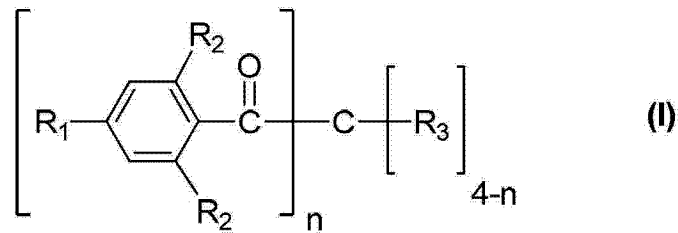
(57) 摘要

本发明公开一类如结构通式 I 所示的均
三甲苯(即 1, 3, 5- 三甲基苯) 基团衍生的芳
香酮化合物、其制备方法以及该化合物作为
含烯不饱和体系的光聚合引发剂及其用途。

CN 102079707 B

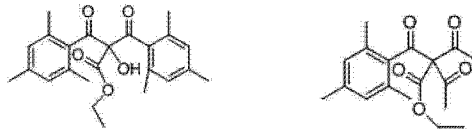


1. 一种均三甲苯基芳香酮化合物, 具有以下结构通式 I :

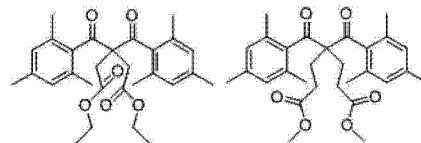


在通式 I 中, n 取值 1, 2, 或 3; R_1 和 R_2 取值: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; R_3 取代基数目是 $(4-n)$ 个, 即 R_3 取代基的数目可以取值 1, 2, 或 3, 各个 R_3 彼此独立地可以是 H, OH, $\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$, 或 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$, 约束条件是任何时候没有 2 个或以上的 R_3 同时为 H 或 OH 并且任何时候至少有一个 R_3 是 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 结构; 这里 R 是碳原子数为 1-24 的直链烷基。

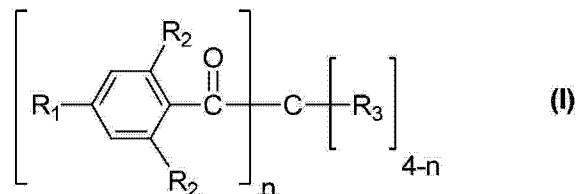
2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有结构通式 I 的均三甲苯基芳香酮化合物选自下列结构中的任何一种:



3. 一种均三甲苯基芳香酮化合物, 选自下列结构中的任何一种:

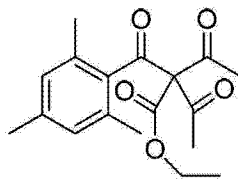


4. 一类光引发剂, 该光引发剂用结构通式 I 所述的化合物制备:

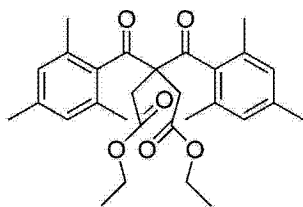


在通式 I 中, n 取值 1, 2, 或 3; R_1 和 R_2 取值: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; R_3 取代基数目是 $(4-n)$ 个, 即 R_3 取代基的数目可以取值 1, 2, 或 3, 各个 R_3 彼此独立地可以是 H, OH, $\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$, 或 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$, 约束条件是任何时候没有 2 个或以上的 R_3 同时为 H 或 OH 并且任何时候至少有一个 R_3 是 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 结构; 这里 R 是碳原子数为 1-24 的直链烷基。

5. 根据权利要求 4 所述的光引发剂, 其特征在于, 该光引发剂具有下列分子结构:



6. 一类光引发剂, 其特征在于, 该光引发剂具有下列分子结构:



7. 用权利要求 1 中结构通式 I 所述的化合物制备光引发剂的用途。

均三甲苯基芳香酮化合物、其制备方法以及光引发剂

技术领域

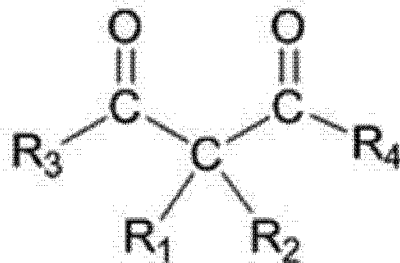
[0001] 本发明涉及光引发剂技术领域,特别涉及一类均三甲苯(即 1, 3, 5-三甲基苯)基团衍生的芳香酮化合物、其制备方法以及该化合物作为含烯不饱和体系的光聚合引发剂和用途。

背景技术

[0002] 光引发剂是 UV 辐射固化领域新材料配制所必不可少的关键组分,从化学结构上归类现有的光引发剂化合物绝大部分属于芳香酮类化合物。芳香环的存在使得化合物的光吸收(特别是在 250-350nm 区间)特别高效和灵敏,从而化合物在含烯不饱和体系的辐射固化过程中展现良好的聚合引发活性。然而在另一方面,也正是由于芳香环系的存在,导致此类光引发剂在工作过程中和/或固化完成后产生黄变性等不良现象。在相当多的辐射固化应用场合,光引发剂的黄变耐受性已经成为关键的技术考量指标,而当前在该技术领域尚无实际有效的解决方案。

[0003] 中国专利申请 CN1642992A 披露了一类脂肪族 *b*-二酮结构光引发剂(结构通式如下)。据报道该类化合物由于完全消除了芳香性结构单元从而展现了优异的耐黄变性。如其权利要求书所约束,在该结构通式中, R_3 和 R_4 独立表示具有 1-8 个碳的烷基,而 R_1 和 R_2 独立表示吸电子基团,或具有 1-8 个碳的烷基,或具有 1-8 个碳的烷基并在相对于羰基的 *b*, *g*, 或 *d* 位置具有吸电子基团。

[0004]



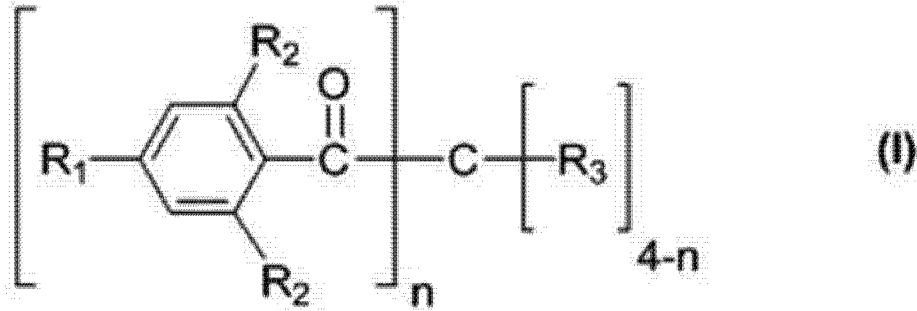
[0005] 然而我们在实践中检验发现,具有上述结构的化合物虽然体现了优异的耐黄变性,但是却在光引发剂的最核心的光聚合引发活性性质上存在严重的缺陷。对上述专利申请 CN1642992A 中披露的代表性实施例化合物的实际应用试验证明,光引发活性普遍过于低下,没有超过(例如市售传统光引发剂 Irgacure 1173)的 50%,因而实用性能和价值较弱。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一类新颖的芳香族 *b*-二酮结构的化合物,通过该化合物的分子设计,得到兼具良好光引发活性和耐黄变性的新型光引发剂,从而为解决此类问题提供新的技术途径。

[0007] 本发明提出的均三甲苯基芳香酮化合物,具有以下结构通式 I:

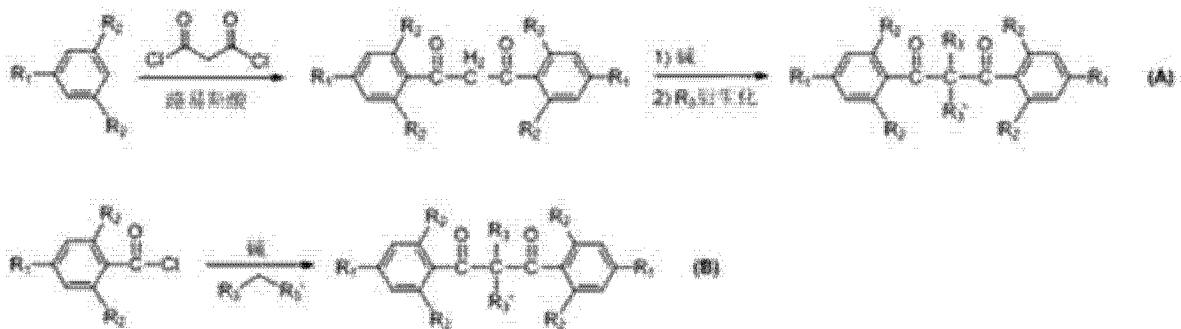
[0008]



[0009] 在通式 I 中, n 取值 1, 2, 或 3; R_1 和 R_2 的取值优选两种情况: 即 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$; 或 $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{OCH}_3$; R_3 取代基数目是 $(4-n)$ 个, 即 R_3 取代基的数目可以取值 1, 2, 或 3, 各个 R_3 彼此独立地可以是 H, F, OH, CN, R, OR, NR_2 , NO_2 , CF_3 , C(O)R , C(O)OR , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OR}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{CH}_2\text{CHRNO}_2$, $\text{CHRCH}_2\text{NO}_2$, CH_2CF_2 , CHRCF_2 , $\text{CH}_2\text{CHRCF}_2$, 或 $\text{CH}_2\text{C(O)OR}$, 约束条件是任何时候没有 2 个或以上的 R_3 同时为 H, OH, OR, NR_2 , NO_2 , 或 CF_3 并且任何时候至少有一个 R_3 是 C(O)R 或 C(O)OR 结构; 这里 R 是碳原子数为 1-24 的支链或直链, 含有或不含有环系结构的烷基, 该烷基可以为不超过 6 个的氮, 硫, 或氧原子间断; 或碳原子数为 6-36 的芳香基。

[0010] 本发明提出的结构通式 I 所述化合物的制备方法, 其合成工艺包括下述反应式 (A), 或反应式 (B):

[0011]

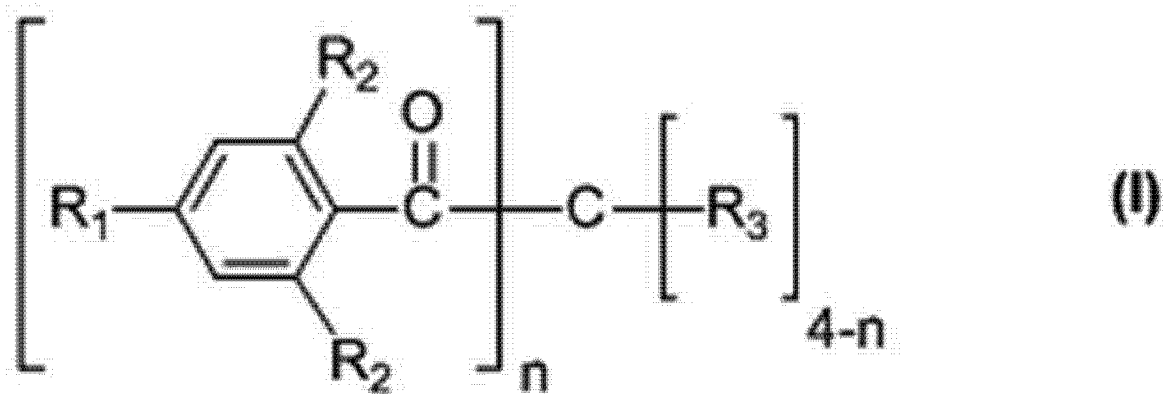


[0012] 本发明还提出一类用结构通式 I 所述的化合物制备的光引发剂及其用途。

具体实施方式

[0013] 本发明提供一类均三甲苯(即 1, 3, 5-三甲苯)基团衍生的芳香酮化合物, 这类新的化合物具有以下的结构通式 I:

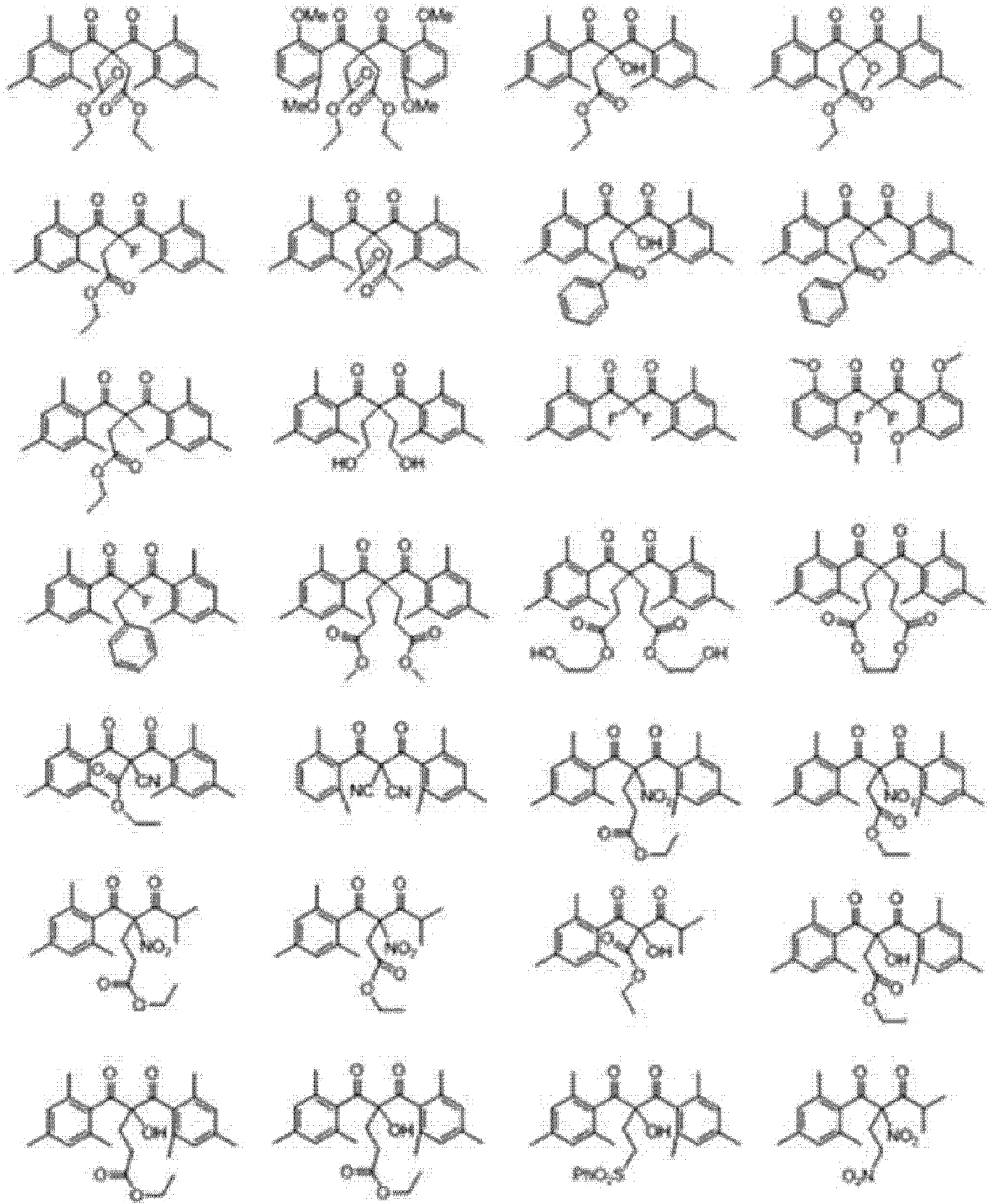
[0014]



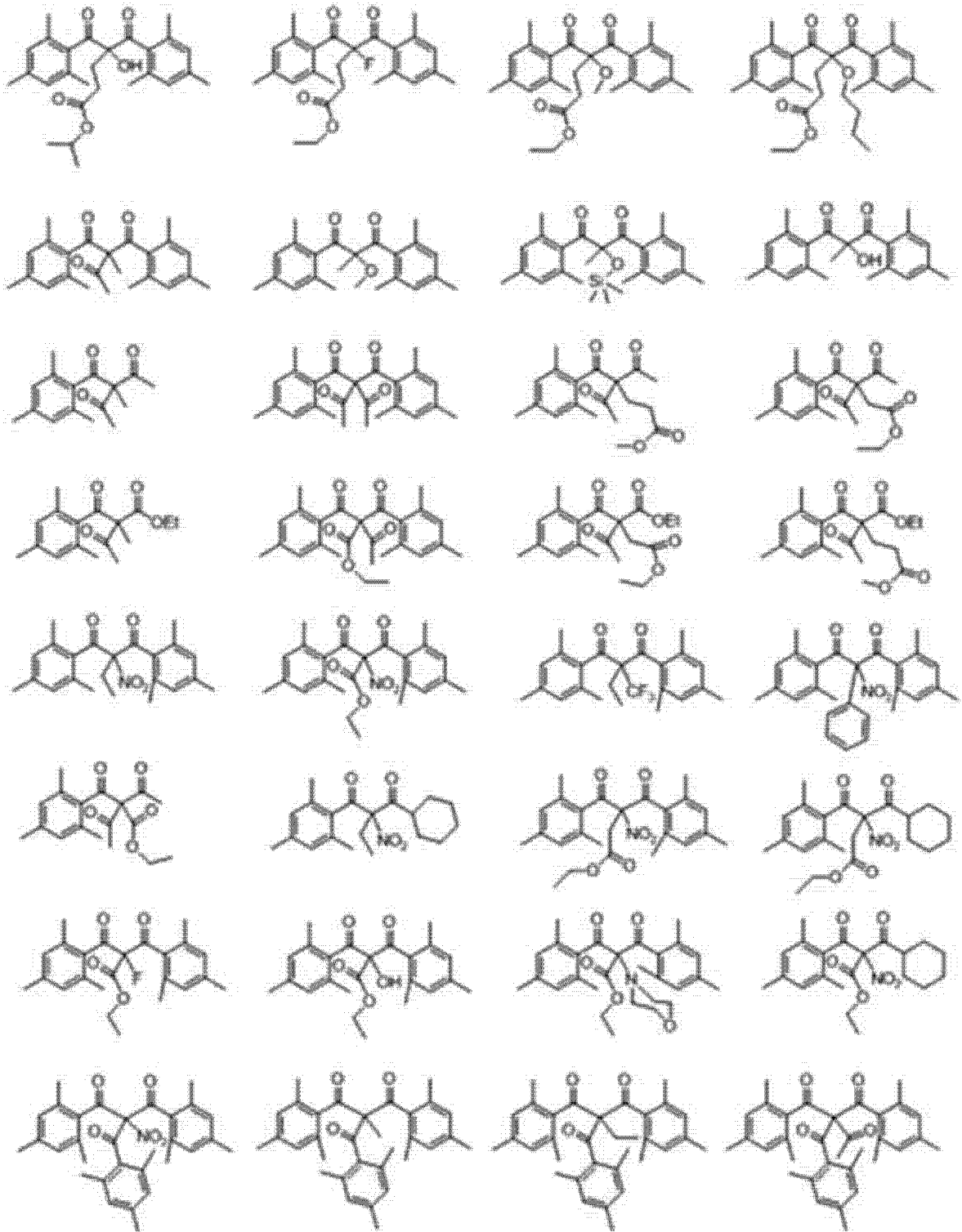
[0015] 在通式 I 中, n 取值 1, 2, 或 3; R_1 和 R_2 的取值优选两种情况: 即 $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; 或 $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OCH}_3$; R_3 取代基数目是 $(4-n)$ 个, 即 R_3 取代基的数目可以取值 1, 2, 或 3, 各个 R_3 彼此独立地可以是 H, F, OH, CN, R, OR, NR_2 , NO_2 , CF_3 , $\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{CH}_2\text{CHRNO}_2$, $\text{CHRCH}_2\text{NO}_2$, CH_2CF_2 , CHRCF_2 , $\text{CH}_2\text{CHRCF}_3$, 或 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$, 约束条件是任何时候没有 2 个或以上的 R_3 同时为 H, OH, OR, NR_2 , NO_2 , 或 CF_3 并且任何时候至少有一个 R_3 是 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 结构; 这里 R 是碳原子数为 1-24 的支链或直链, 含有或不含有环系结构的烷基, 该烷基可以为不超过 6 个的氮, 硫, 或氧原子间断; 或碳原子数为 6-36 的芳香基。

[0016] 上述具有通式 I 的化合物的具体优选实例如下:

[0017]

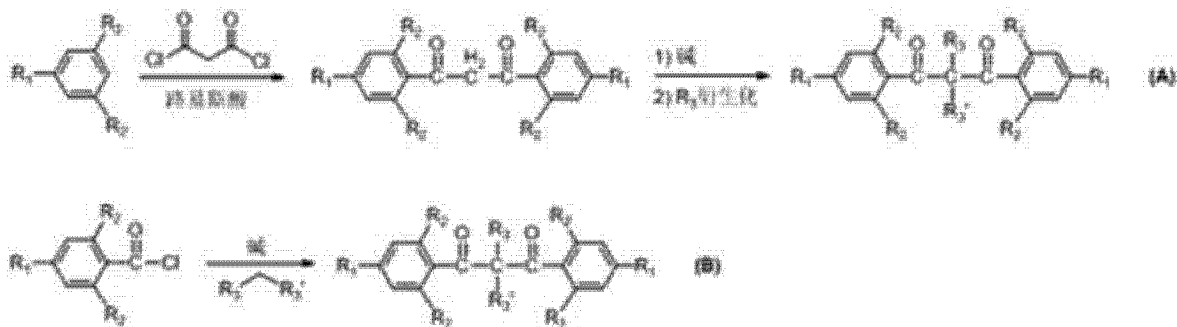


[0018]



[0019] 本发明还提出了上述通式 I 结构化合物的制备方法,其通用的合成工艺包括下述通式描述的两基本反应序列:

[0020]



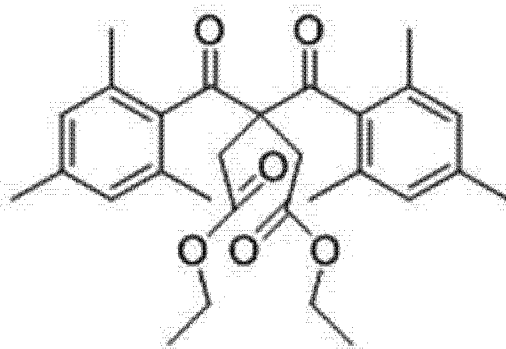
[0021] 在通式 (A) 中, 1, 3, 5- 三取代苯和丙二酰氯在路易斯酸型试剂 (优选 $AlCl_3, ZnCl_2, Ln(OTf)_3$, 或 $FeCl_3$) 的作用下发生 Friedel-Crafts 双酰基化反应得到芳香族 *b*- 二酮结构。在该结构中, 与双羰基相连的亚甲基氢原子是显著酸性的, 因此在适当的无机碱 (优选 $Na, NaH, KH, NaOMe, NaOEt, NaOH, Na_2CO_3, KOH$) 或有机碱 (优选 Et_3N 或 C_5H_5N) 作用下可以发生失氢反应从而生成有效的亲核试剂, 该亲核试剂和一系列含 R_3 的前体化合物缩合即可制备一系列目标化合物 I。

[0022] 在通式 (B) 中, 则是以已知的 1, 3, 5- 三取代苯甲酰氯化合物为起始原料, 一系列含有酸性氢的 R_3 取代的前体化合物在合适的无机碱或有机碱 (同上) 作用下先生成有效的亲核试剂, 该亲核试剂对 1, 3, 5- 三取代苯甲酰氯化合物进行羰基取代反应即可制备目标化合物 I 里的另一系列结构。

[0023] 本发明还提出以上述通式 I 所述化合物制备一类烯不饱和化合物或含有烯不饱和化合物的混合物的光聚合作用的光引发剂。以下是用做光引发剂的具体实例:

[0024] 实施例一:

[0025]



[0026] 第一步: 1, 3- 均三甲苯基丙烷-1, 3- 二酮的合成:

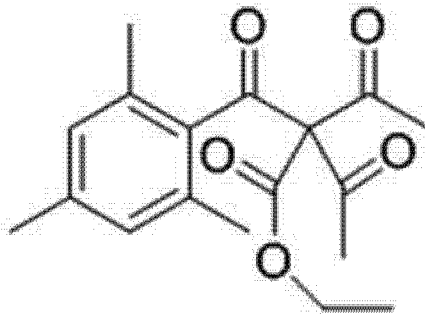
[0027] 取 120 克均三甲苯和 120 克无水三氯化铝粉末置于 600 毫升二硫化碳中, 在零度下滴加含有 28.2 克丙二酰氯的 200 毫升二硫化碳溶液。体系升温至 50 度搅拌反应 4 小时, 用 1N 稀盐酸淬灭, 500 毫升氯仿萃取三次, 500 毫升水洗涤三次, 有机相用硫酸钠干燥后过滤, 旋干溶剂, 所得淡黄色固体用乙醚洗涤后和 300 毫升氯仿, 100 毫升盐酸, 以及 100 毫升丙酮混合回流反应 20 小时。反应体系用水稀释后乙酸乙酯萃取, 硫酸镁干燥, 旋干溶剂后得到固体产品 25.3 克, 可以直接用于下步反应。 1H NMR ($CDCl_3$, ppm 单位): 6.75 (s, 4H), 5.74 (s, 1H, 烯醇式双键), 2.31 (s, 1H), 2.24 (s, 18H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, ppm 单位): 191.13, 137.56, 137.38, 134.74, 127.98, 106.90, 21.08, 19.86。

[0028] 第二步: 目标产物的合成:

[0029] 取 5 克上述 1,3-均三甲苯基丙烷-1,3-二酮置于 100 毫升四氢呋喃中,搅拌下缓缓加入 0.46 克氢化钠,1 小时后滴加 3.3 克溴代乙酸乙酯,体系继续搅拌反应过夜。冰水淬灭后用 150 毫升乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相,硫酸镁干燥,旋干溶剂。残余物在硅胶柱色谱上用乙酸乙酯/己烷淋洗得到 2.2 克浅黄色油状液体产物。该产物就是用本发明化合物制备的光引发剂。¹H NMR (CDCl₃, ppm 单位): 6.87 (s, 4H), 4.81 (s, 4H), 4.27 (q, 4H, *J* = 7.2 Hz), 2.71 (s, 12H), 2.29 (s, 6H), 1.31 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, ppm 单位): 191.25, 167.77, 139.80, 138.96, 135.88, 128.48, 105.20, 61.54, 61.03, 29.74, 21.17, 19.92, 14.16。

[0030] 实施例二:

[0031]



[0032] 将 12.8 克乙酰乙酸乙酯和 0.30 克氢化钠粉末混合于 200 毫升干燥的二甲基亚砜中,搅拌反应 2 小时后滴加入 18.2 克均三甲苯基酰氯。继续搅拌反应 5 小时后倒入 1.5 升水中,用 800 毫升乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相,硫酸镁干燥,过滤浓缩后残余液在硅胶柱色谱上以乙酸乙酯/己烷混合液洗脱得到淡黄色粘稠油状液 22.5 克。该油状液用 150 毫升干燥的二甲基亚砜稀释后冷却至零度,,加入 0.18 克氢化钠,半小时后滴加 0.77 克乙酰氯。继续搅拌反应 3 小时后倒入 1 升水中,用 500 毫升乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相,硫酸镁干燥,过滤浓缩后残余液在硅胶柱色谱上以乙酸乙酯/己烷混合液洗脱得到泛白色粘稠油状液 14.1 克。该泛白色粘稠油状液就是用本发明化合物制备的光引发剂,其高分辨质谱:MH⁺(C₁₈H₂₃O₅) 理论值 319.1545,实测值:319.1567。

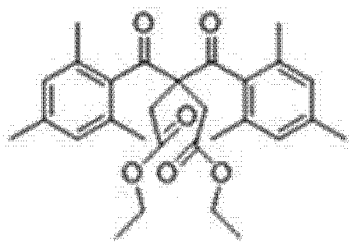
[0033] 其它实施例光引发剂可以应用与上述典型实例描述的相同反应技术制备。

[0034] 光引发活性和耐黄变性测试方法如下:

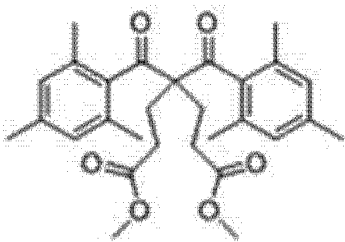
[0035] 丙烯酸酯样品体系按下列配方制作(以重量百分比计):双酚 A 环氧丙烯酸酯(Ebecryl 605):30%;氨基丙烯酸酯(Ebecryl 7100):8%;丙氧基化甘油三丙烯酸酯:30%;己二醇二丙烯酸酯:24%;聚硅氧烷丙烯酸酯:0.5%;乙氧基季戊四醇四丙烯酸酯:3.5%;光引发剂:4%。将上述配制混合物喷涂于卡纸板上形成约 20 微米的涂层,2 支 80 瓦中亚汞灯为光源,变速传送带试验。固化效率以指压法(即大拇指压纸反复擦拭涂层不破损)判定光固化完成。耐黄变性级别以同等条件下以 TPO 为光引发剂所得固化膜白色度为基准,6 个人分别独立并行地评价,评估的标准以数字标示如下:0 级:固化膜色泽明显深于 TPO 基准样品膜;1 级:固化膜色泽稍微深于 TPO 基准样品膜;2 级:固化膜色泽与 TPO 基准样品相当;3 级:固化膜色泽优于 TPO 基准样品膜;4 级:固化膜色泽显著优于 TPO 基准样品膜。

[0036] 本发明方法合成的 4 个新型光引发剂及 2 个参比例给出的结果如下:

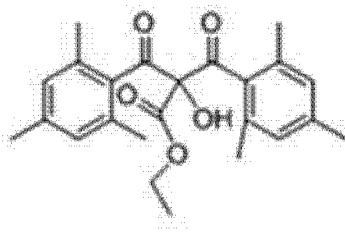
[0037]



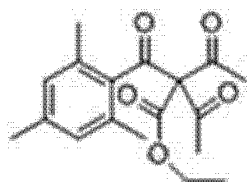
实施例一



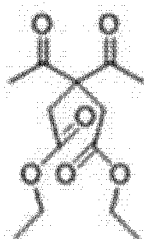
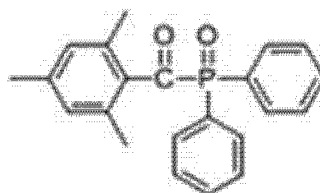
实施例二



实施例三



实施例四

参比例一
专利CN1642992A化合物

TPO 参比例二

[0038]

光引发剂化合物	固化速率 (米/分钟)	耐黄变性等级
实施例一	80	4
实施例二	60	4
实施例三	90	3-4
实施例四	60	4
参比例一	40	3-4
参比例二	100	2

[0039] 结果表明本发明披露的光引发剂与文献例相比同时具备更为优异的光引发活性耐黄变性。