

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09B 57/14

C09B 3/06

C09B 69/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03817904.0

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1681891A

[22] 申请日 2003.6.30 [21] 申请号 03817904.0

[30] 优先权

[32] 2002.7.26 [33] US [31] 10/206,315

[86] 国际申请 PCT/US2003/020656 2003.6.30

[87] 国际公布 WO2004/011557 英 2004.2.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.26

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 D·B·奥尔森

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

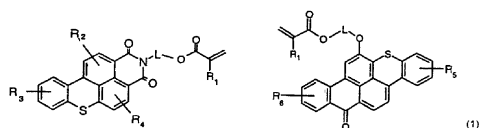
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 25 页

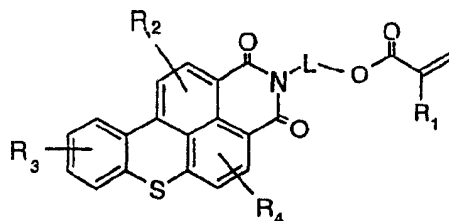
[54] 发明名称 功能性荧光染料

[57] 摘要

由以下结构式(1)表示的功能性荧光染料,其中 R₁ 是氢或甲基, R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基; L 是含有 3 到约 15 个碳原子的直链或支链亚烷基, 该亚烷基中可选含有一个或多个悬链杂原子。

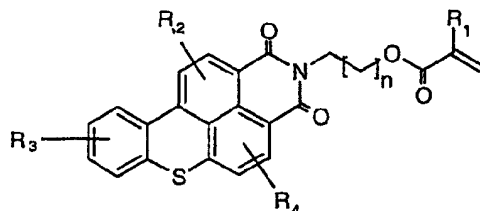


1. 一种由以下通式表示的化合物:



5 其中, R_1 是氢或甲基; R_2 , R_3 和 R_4 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基; L 是含有 3 到约 15 个碳原子的二价亚烷基, 该亚烷基任选含有一个或多个悬链杂原子。

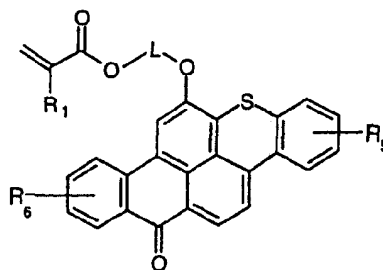
2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 由以下通式表示:



10 其中, n 是 2 到约 15 的整数; R_1 是氢或甲基; R_2 , R_3 和 R_4 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基。

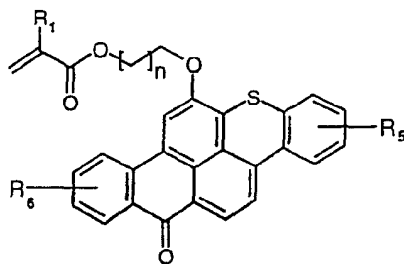
3. 如权利要求 2 所述的化合物, 其特征在于, n 是 4。

4. 一种由以下结构式表示的化合物:



15 其中, R_1 是氢或甲基; R_5 和 R_6 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基; L 是含有 1 到约 15 个碳原子的二价亚烷基, 该亚烷基任选含有一个或多个悬链杂原子。

5. 如权利要求 4 所述的化合物, 其特征在于, 由以下结构式表示:



其中, n 是 1 到约 15 的整数; R_1 是氢或甲基; R_5 和 R_6 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基。

6. 如权利要求 5 所述的化合物, 其特征在于, n 是 7。
- 5 7. 一种低聚物或共聚物, 包含如权利要求 1 所述的化合物。
8. 如权利要求 7 所述的低聚物或共聚物, 其特征在于, 所述低聚物或共聚物包含一种或多种含氟单体的聚合产物。
9. 一种涂料组合物, 包含如权利要求 1 所述的化合物。
10. 一种薄膜, 包含如权利要求 9 所述的固化涂料组合物。
- 10 11. 一种低聚物或共聚物, 包含如权利要求 4 所述的化合物。
12. 如权利要求 11 所述的低聚物或共聚物, 其特征在于, 所述低聚物或共聚物包含一种或多种含氟单体的聚合产物。
13. 一种涂料组合物, 包含如权利要求 4 所述的化合物。
14. 一种薄膜, 包含如权利要求 13 所述的涂料组合物。
- 15 15. 一种电路板, 包括如权利要求 9 所述的涂料组合物或如权利要求 10 所述的薄膜。
16. 一种电路板, 包括如权利要求 13 所述的涂料组合物或如权利要求 14 所述的薄膜。

功能性荧光染料

5 发明领域

本发明涉及荧光染料，在其他方面，涉及含有该染料的聚合物涂层和薄膜。

发明背景

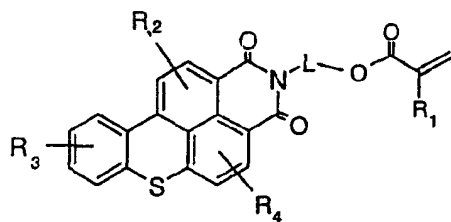
10 保形涂料是顺从电子元件和电路板组件表面的保护涂层。适当应用的保形涂层能保护元件和电路板本身，从而延长组件的使用寿命。组件上保形涂层的适当覆盖和均匀性是有效保护组件的关键。但是在对组件进行涂覆时，很难确定保形涂层的完整性和均匀性。因此，有时候会用荧光染料或“示踪剂”掺杂保形涂料，有助于检查组件恰当覆盖情况的质量保证。

噻吨化合物等荧光染料能很好地赋予某些塑料颜色，比如聚甲基丙烯酸酯，聚碳酸酯，聚苯乙烯和聚酯。但是，大部分荧光染料在某些聚合物基质中的溶解度很差或有限。比如，大部分荧光染料对含氟单体和聚合物的相容性很差或没有相容性。这导致颜色质量差，染料涸色，制得含氟聚合物中产生很浅或根本没有颜色。因此，含有染料的含氟聚合物通常不能被用于要求考虑浸取和毒性因素的领域中(比如食品包装和医疗应用)。向含氟聚合物保形涂料中添加的大多数染料也不会有什么好处，因为该染料通常无法均匀混入整个涂层中，使其可用于质量控制检查。

发明概述

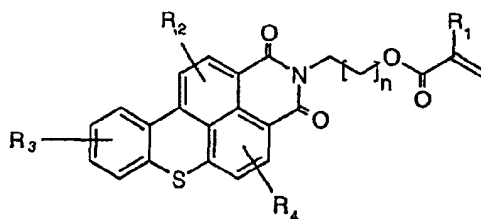
25 从以上内容看，我们认识到需要能与包括含氟聚合物的各种聚合物基质相容的荧光染料，赋予制得的聚合物和含氟聚合物稳定的颜色。

简单地说，本发明一方面提供了由以下结构式表示的新颖荧光丙烯酸酯功能性染料(以下称为“黄绿色荧光染料”):



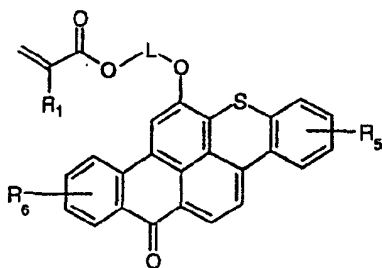
其中 R_1 是氢或甲基； R_2 , R_3 和 R_4 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基；L 是含有 3 到约 15 个碳原子的二价亚烷基(直链或支链的), 该亚烷基任选含有一个或多个悬链杂原子。这里所用术语“悬链杂原子”是指取代 L 连接基中的一个或多个碳原子的杂原子(比如, 氮, 氧或硫), 其取代方式是, 杂原子与 L 连接基的至少两个碳原子键合。

本发明黄绿色荧光染料的一个优选实施方案可以用以下结构式表示:



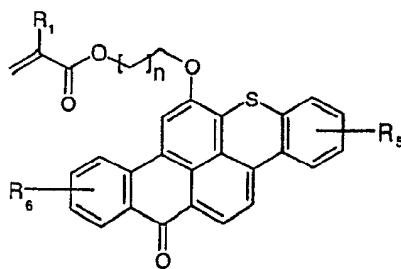
其中, n 是 2 到约 15 的整数； R_1 是氢或甲基； R_2 , R_3 和 R_4 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基。优选 n 是 4 或 5；更优选 n 是 4。

本发明另一方面提供了由以下结构式表示的新颖荧光丙烯酸酯功能性染料(以下称为“红色荧光染料”):



其中 R_1 是氢或甲基； R_5 和 R_6 分别选自氢, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳烷基, 烷基芳基, 卤素和三氟甲基；L 是含有 1 到约 15 个碳原子的二价亚烷基(直链或支链的), 该亚烷基中任选含有一个或多个悬链杂原子。

本发明红色荧光染料的一个优选实施方案可以用以下结构式表示:



其中 n 是 1 到约 15 的整数； R_1 是氢或甲基； R_5 和 R_6 分别选自氢，烷基，芳基，烷氧基，芳烷基，烷基芳基，卤素和三氟甲基。优选 n 是 7。

已发现，上述黄绿色和红色荧光染料能被共价键合于低聚物和聚合物，从而令人吃惊地与包括含氟聚合物的各种聚合物体系相容。比如，本发明的黄绿色和红色荧光染料能与含氟的丙烯酸酯单体共聚，形成高度耐浸取和耐起霜白化的荧光染色的含氟聚合物。这种荧光染色含氟聚合物可以被用于保形涂料和许多涉及浸取和毒性因素的医疗和食品包装应用中。

因此，本发明的化合物满足对荧光染料在各种聚合物和含氟聚合物中具有提高的溶解度，而且与之相容的需要。本发明的染料适用于赋予各种物体(比如，食品包装和医疗用品比如防毒面具)颜色和产生荧光，特别适用于保护电子元件的含氟聚合物保形涂层。

说明性实施方案的具体说明

这里所用术语“染料”是指通过对光波长的选择性吸收而赋予基片颜色的物质。

这里所用术语“发色团(chromogen)”是指染料的芳香族部分。

这里所用术语“生色团(chromophore)”是指产生选择性改变光波长吸收的各种颜色的发色团上的特定取代基。

术语“烷基”是指直链或支链烃基，比如甲基，乙基，丙基，丁基，辛基，异丙基，叔丁基，仲戊基和类似基团。烷基可以是未取代或被一个或多个取代基(比如，卤素，烷氧基，芳基，芳烷基，芳烷氧基和类似基团)所取代的。

术语“烯基”是指具有一个或多个双键的直链或支链不饱和烃基，比如乙烯，丙烯，丁烯，1,3-戊二烯，1,4-戊二烯和类似物。烯基可以是未取代或被一个或多个取代基(比如卤代烷基，卤素，烷氧基，芳基，芳烷基，芳烷氧基和类似基团)所取代的。

术语“亚烷基”是指直链或支链的二价饱和烃基，比如 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，

-CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂-和类似基团。

术语“卤代”是指氟，氯，溴和碘基。

术语“卤代烷基”是指被卤素取代的烷基。

5 术语“羟烷基”是指被羟基取代的烷基。

术语“芳基”是指具有单环(比如苯基)或稠环(比如萘基或蒽基)的单价不饱和和芳香羧基，可选被卤素，烷基，芳烷基，烷氧基，芳烷氧基和类似基团等取代基取代。

术语“烷氧基”是指-O-烷基。烷氧基包括例如甲氧基，乙氧基，丙氧基，

10 异丙氧基和类似基团。

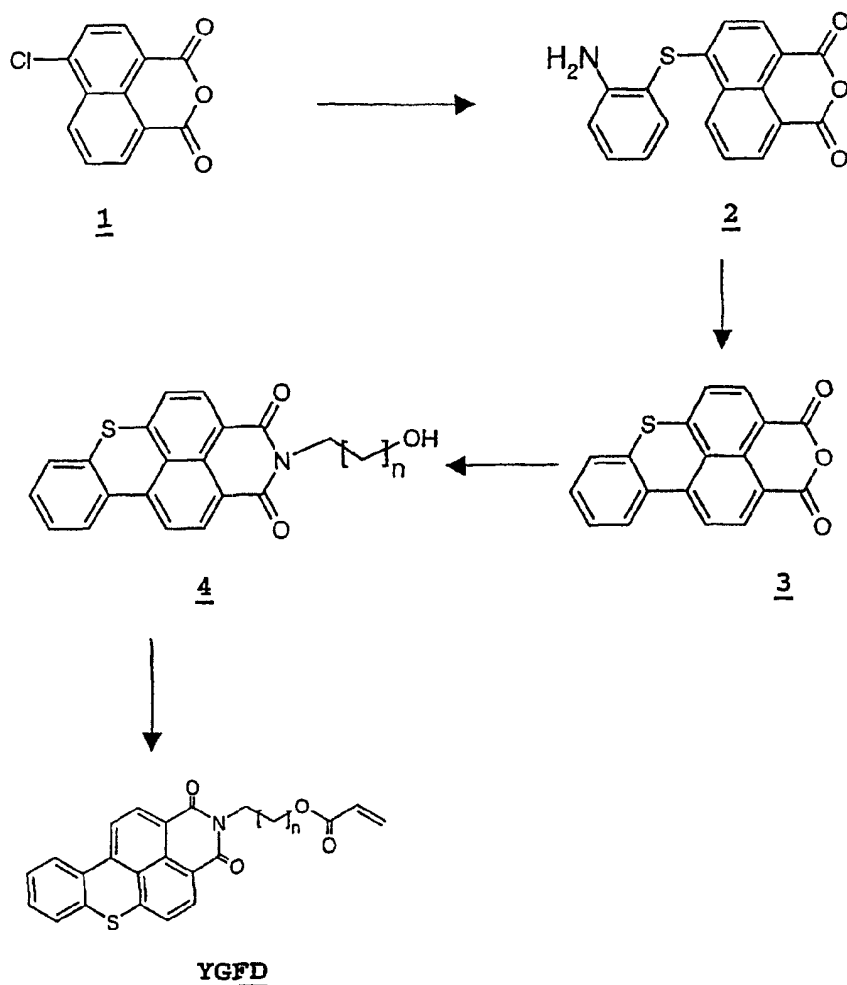
术语“芳烷基”是指被烷基取代的芳基(比如芳基-烷基-)。芳烷基包括例如苯乙基，苄基，和萘乙基。

术语“烷基芳基”是指与芳基结合的烷基，从而形成二价基团(比如烷基-芳基-)。

15 术语“芳亚烷基”是指被亚烷基取代的芳基，形成二价基团(比如-芳基-烷基-)。芳亚烷基包括苯乙基，苄基，和萘乙基。

制备黄绿色丙烯酸酯功能性荧光染料

制备黄绿色丙烯酸酯功能性荧光染料的方法如下：



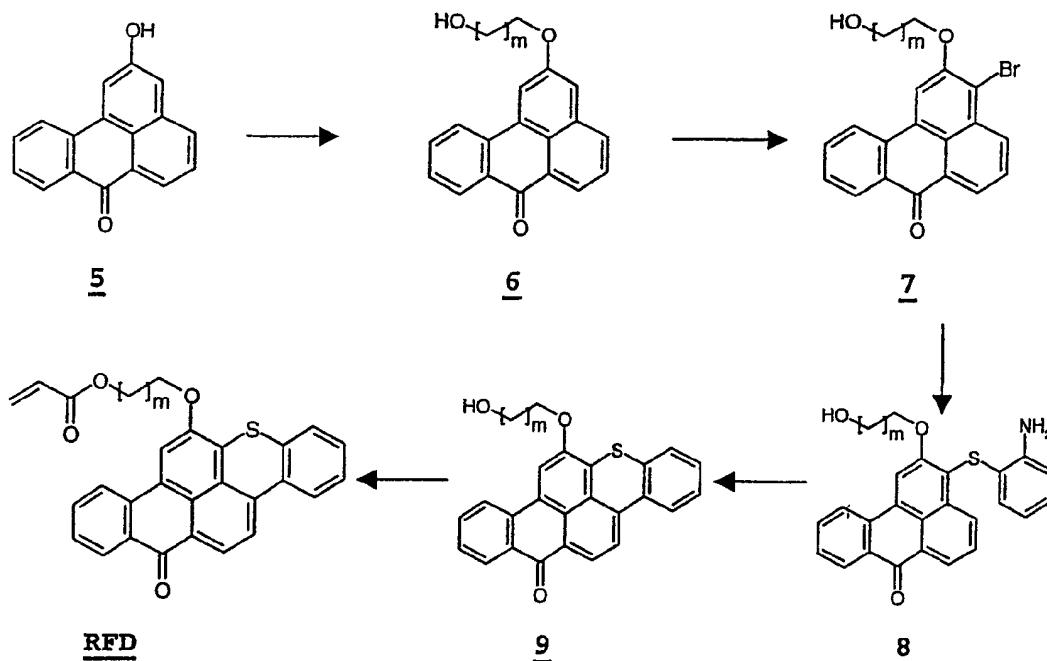
通常用 4-氯萘二甲酸酐(1)作为原料。该原料与 2-氨基苯硫酚反应生成硫醚(2)。硫醚(2)在酸化极性质子惰性溶剂中进一步与亚硝酸钠反应,生成相应的噻吨衍生物(3)。然后噻吨衍生物(3)进一步与烷醇胺反应,生成噻吨的酰亚胺衍生物(4)。然后采用本领域已知的方法对酰亚胺衍生物(4)进行(甲基)丙烯酸酯官能化,比如用(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酐等试剂进行酯化,生成黄绿色荧光染料(YGFD)。

或者,在汞催化剂存在下,使乙酸乙烯酯与(4)反应制得乙烯基醚,或者在碱存在下,使烯丙基溴与(4)反应制得烯丙基醚。

10

制备红色丙烯酸酯功能性荧光染料

制备红色丙烯酸酯功能性荧光染料的方法如下所示:



通常用 2-羟基苯并蒽酮(5)作为原料。该原料在极性质子惰性溶剂中, 使用羟基化剂如碳酸亚乙酯, 烷基二醇或羟烷基卤化物反应, 形成烯基羟基结构(6)。然后在极性质子惰性溶剂中用如 *n*-溴丁二酰亚胺的溴化剂在 3-位对烯基羟基(6)进行溴化。制得的溴化产物(7)与 2-氨基苯硫酚反应生成硫醚(8)。然后硫醚(8)与盐酸和亚硝酸钠反应, 生成相应的噻吨衍生物(9)。采用本领域已知的方法对噻吨衍生物进行(甲基)丙烯酸酯官能化, 比如使用(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酐等试剂进行酯化, 形成红色荧光染料(RFD)。

或者, 使乙酸乙烯酯与(4)在汞催化剂存在下反应制得乙烯基醚, 或者使烯丙基溴与(4)在碱存在下反应制得烯丙基醚。

染色聚合物

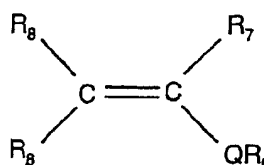
本发明的黄绿色和红色荧光染料可以与一种或多种单体共聚, 形成具有均匀和稳定颜色的荧光低聚物或共聚物。

合适的单体包括任何能自由基聚合的乙烯基不饱和单体, 比如乙烯基芳香单体, α , β -不饱和羧酸及其衍生物, 羧酸的乙烯基酯, N-乙烯基化合物, 乙烯基酮和类似物。这些单体的代表性实例包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯, (甲基)丙烯酸, (甲基)丙烯酸酯(这里所用“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸, “(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)(比如, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸异

辛酯, 丙烯酸十八烷基酯, 丙烯酸环己酯, 丙烯酸苯酯, 甲基丙烯酸苄酯), 甲基丙烯腈, 乙酸乙烯酯, 氯乙烯, N-乙烯基吡咯烷酮, N-乙烯基己内酰胺和类似物。

5 优选使用烷基(甲基)丙烯酸酯单体。适用于本发明的(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括含有 1 到约 14 个碳原子烷基酯的直链, 环和支链异构体。(甲基)丙烯酸烷基酯的代表性例子包括甲基丙烯酸甲酯, 乙基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丙酯, 丙烯酸 2-丁酯, 丙烯酸异戊酯, 丙烯酸正己酯, 丙烯酸正庚酯, 丙烯酸异冰片酯, 丙烯酸正辛酯, 丙烯酸异辛酯, 丙烯酸 2-乙基己酯, 丙烯酸异壬酯, 丙烯酸癸酯, 丙烯酸十一烷基酯, 丙烯酸十二烷基酯, 丙烯酸十三烷基酯和丙烯酸十四烷基酯。

令人吃惊的是, 本发明的黄绿色和红色荧光染料能与一个或多个含氟单体共聚, 形成荧光含氟聚合物。合适的含氟单体的例子可以用以下通式表示:



15 其中 R_7 是氢, 卤素, 或含有 1 到约 4 个碳原子的直链或支链烷基; 每个 R_8 分别是氢或含有 1 到约 4 个碳原子的直链或支链烷基; Q 是共价键或有机连接基; R_f 是完全或部分氟化的含氟脂族基团。

这些化合物的制备方法是本领域已知的, 如美国专利 2803615(Ahlbrecht 等人)和 2841573(Ahlbrecht 等人)中所述, 这些专利参考结合于此。

20 通常, 适用于本发明的含氟单体中含有占该化合物总重量约 5%到 80%(优选约 20%到 65%; 更优选约 25%到 55%)的氟, 氟的位置主要是 R_f 基团。 R_f 是稳定, 惰性, 非极性, 较好是饱和的单价部分, 是疏油和疏水的。 R_f 优选含有至少约 3 个碳原子, 更优选约 3 到 12 个碳原子, 最优选约 3 或 4 个碳原子。 R_f 可以是直链, 支链, 或环状氟化亚烷基, 或它们的组合。优选 R_f 中不含可聚合的烯属不饱和度, 可选含有悬链杂原子。

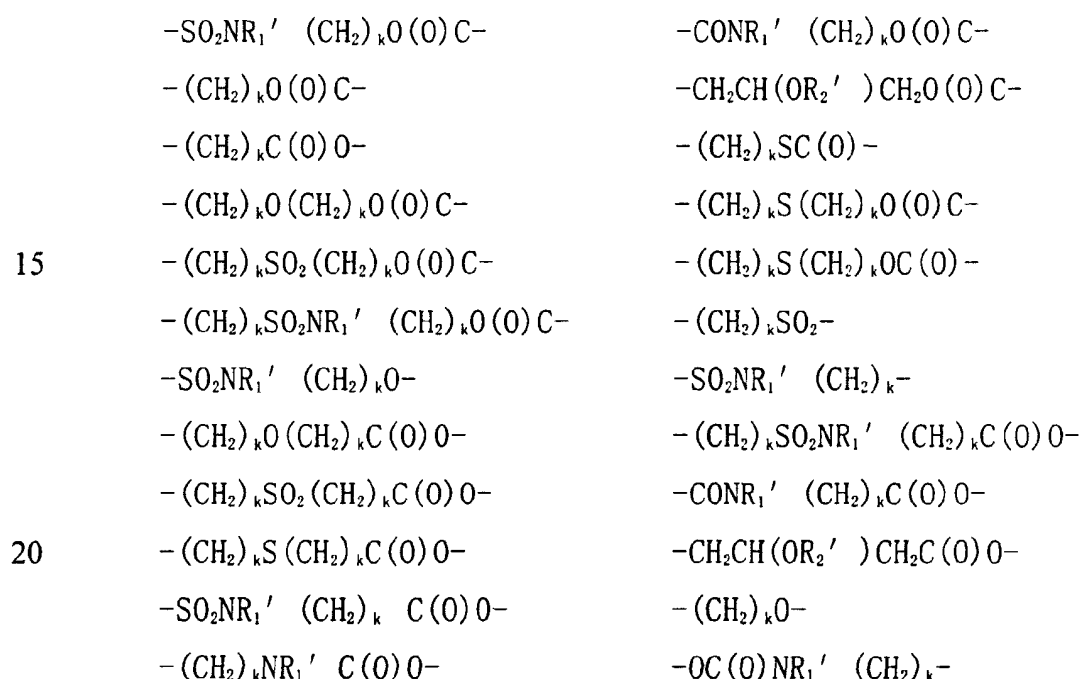
25 优选 R_f 中含有约 35 重量%到 78 重量%的氟, 更优选约 40 重量%到 78 重量%的氟。 R_f 的基团的端部中含有完全氟化的端基, 比如, $-CF_3$, $CF_3CF_2CF_2-$, 和 $(CF_3)_2CF-$, 或者被部分氟化, 比如 HCF_2- 。

Q 是连接基, 可以是共价键, 二价亚烷基, 或从亲核体如醇、胺或硫醇与

亲电子体如酯、酰基卤、异氰酸酯、磺酰卤、磺酰酯的缩合反应形成的基团，或从亲核体与离去基团之间的取代反应形成。Q 任选可包含一个或多个含悬链杂原子的基团。这里所用术语“含悬链杂原子的基团”是指含有取代 Q 连接基中一个或多个碳原子的杂原子(比如氮，氧或硫)的基团，其取代方式是，含杂原子的基团与 Q 连接基中至少两个碳原子键合。

合适 Q 连接基的例子包括直链，支链，或环亚烷基，亚芳基和芳亚烷基，它们任选含有，比如，氧，氧代，羟基，硫代，磺酰基，硫氧基，胺基，亚胺基，氨磺酰，酰胺基，碳酰氧，urethaneylene，亚胺基，或它们的组合(比如，氨磺酰基亚烷基或聚氧化烯)。

10 合适的 Q 连接基的代表性例子包括以下基团：



其中 k 各自分别是 0 到约 20 的整数， R_1' 是氢，苯基或含有 1 到约 4 个碳原子的烷基， R_2' 是含有 1 到约 20 个碳原子的烷基。每个结构都是不定向的，即，
25 $-(\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O}-$ 等于 $-\text{O} (\text{O}) \text{C} (\text{CH}_2)_k -$ 。

有用的含氟单体包括若干大类，比如(甲基)丙烯酸酯，乙烯基醚，和含有氟化氨磺酰基的烯丙基化合物，从含氟调聚醇，含氟硫醇和类似物衍生的(甲基)丙烯酸酯。有用的含氟单体的代表性例子包括，比如(甲基)丙烯酸 1,1-二氢全氟丁酯，(甲基)丙烯酸 1,1-二氢五氟丙酯，(甲基)丙烯酸六氟异丙酯，(甲
30 基)丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯，(甲基)丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯，(甲基)丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯，(甲基)丙烯酸 1,1-二氢全氟环己基甲酯，(甲

基)丙烯酸 1-五氟乙基-2-(三氟甲基)丙酯, (甲基)丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸酯, (甲基)丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯, (甲基)丙烯酸 N-甲基全氟辛烷氨磺酰基乙酯, (甲基)丙烯酸 N-乙基全氟己基氨磺酰基乙酯, (甲基)丙烯酸 N-甲基全氟辛烷氨磺酰基乙酯, (甲基)丙烯酸 N-乙基全氟辛烷氨磺酰基乙酯, (甲基)丙烯酸 N-乙基全氟己基氨磺酰基乙酯, (甲基)丙烯酸 N-甲基全氟丁烷氨磺酰基乙酯, (甲基)丙烯酸异氰酰乙酯和 N-甲基全氟辛烷氨磺酰基乙醇的反应产物, N-甲基全氟辛烷氨磺酰基乙基乙烯基醚, 和四聚六氟氧化丙烯二氢丙烯酸酯。

- 10 较好的, 本发明染色含氟聚合物包含至少一个(甲基)丙烯酸酯含氟单体。更优选, 染色含氟聚合物包含丙烯酸 N-甲基全氟丁烷氨磺酰基乙酯和/或解聚丙烯酸 N-甲基全氟丁烷氨磺酰基乙酯。

本发明染色聚合物的染料量通常可根据涂层的最终应用而变化。但是通常本发明的染色含氟聚合物中含有占组合物聚合物总含量的约 0.001 到 3.0 重量 % 的(甲基)丙烯酸酯功能性染料(优选是约 0.01 到 2.0 重量%)。

本发明染色聚合物的制备方法是: 起始单体与本发明荧光功能性染料在任何传统溶剂中进行自由基溶液聚合反应, 溶剂包括氟化和非氟化溶剂。通常在添加溶剂之间, 将染料溶解于熔融单体中。

- 20 优选使用氟化溶剂。更优选使用不消耗臭氧, 不燃而且快速染色的部分氟化(而不是全氟化)溶剂, 比如氢氯氟碳(HCFC), 氢氟碳(HFC)和氢氟醚(HFE)。这里所用术语“氢氟碳”是指只含有元素碳, 氢和氟的化合物, 术语“氢氯氟碳”是指只含有元素碳, 氢, 氟和氯的化合物, 术语“氢氟醚”是指含有碳, 氢, 氟, 和至少一个醚氧, 但不含氯, 溴和碘的化合物。最优选一种或多种氢氟醚, 或者一种或多种氢氟醚与一种或多种其他氢氟碳比如 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 的混合物。

适用于本发明的氢氟醚代表性例子包括: 正- $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$, 正- $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{OCH}_3$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 。

- 30 通常使用引发剂引发聚合反应。可以使用宽范围的各种分子(比如, 单过碳酸酯和过碳酸氢酯, 过异壬酸酯, 叔戊基和叔丁基过酯, 叔戊基和叔丁基过

缩酮，联过氧化物，重氮化合物，和其他分子)作为引发聚合反应的自由基源。

本发明的染色聚合物可以用于涂料组合物中。本发明的优势之一是，荧光染料可以被用于检测涂层的均匀性和厚度。另一个优势是，荧光染料能提供稳定，不被浸出的颜色，能被用于装饰用途。

- 5 含有本发明染色含氟聚合物的涂料组合物中可以进一步含有一种溶剂。可以使用任何能以适当的溶解度溶解染色聚合物的溶剂，它们不会对基片造成有害影响，不会留下有害残留物。但是优选使用与聚合反应相同的溶剂。因此，涂覆溶剂的优选与聚合溶剂的优选相同。

- 10 通常，涂料组合物含有高达约 50 重量%的染色含氟聚合物(优选高达约 35 重量%；最优选高达约 28 重量%)。所形成涂层的厚度通常小于约 3 密尔(0.08 毫米)，但是理想厚度取决于特定应用。需要的话，可以制备更厚或更薄的涂层。可以采用本领域中已知的任何适用方法，比如，刷涂，浸涂，喷涂，和流涂，将涂料组合物应用于基片或物体上。

- 15 可以用现有的染色涂料组合物涂覆电路板元件和组件形成薄膜(有时称为保形涂层)，使电路板元件和组件与污染物隔离，保持其电功能。在安装元件之前或之后，可以涂覆电路板组件，但是在完全组装和焊接之后通常进行保形涂覆。保形涂层在组件上的适当覆盖和均匀性是有效保护组件的关键。将涂料组合物施用于组件之后，干燥和/或固化组合物，形成薄膜。

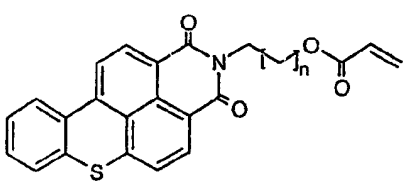
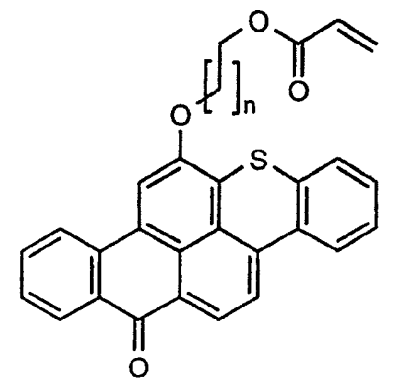
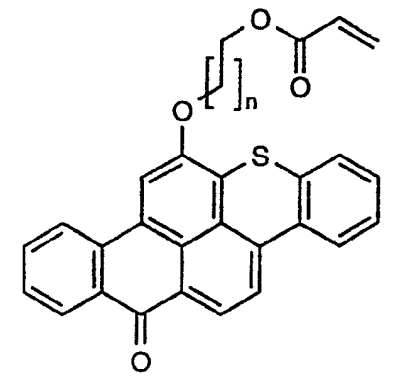
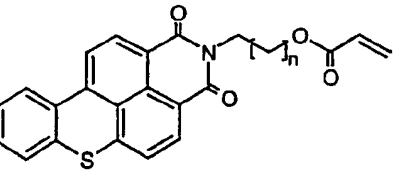
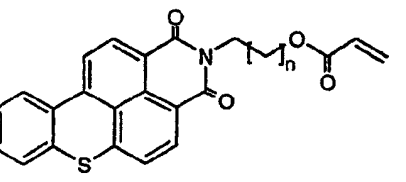
- 20 向保形涂料组合物中加入本发明的荧光染料，有助于检查电路板组件上涂层恰当覆盖的质量保证。通过肉眼，使用“黑光”或在生产线上用电子光学设备，能很容易地观察到本发明的荧光染色聚合物。通过光辐射激活染料能在线测定涂层厚度(或涂层重量)，通过所发射的荧光辐射的数量级能确定涂层厚度。

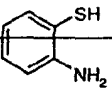
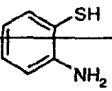
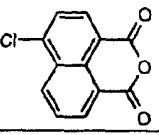
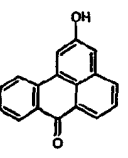
- 25 本发明的染色涂料组合物还可以被用于许多要求该涂层具有装饰或检测用颜色的其他应用中。本发明染色涂料组合物的优势是其高的湿不褪色性，这归功于染料共价键合到聚合基质。这优于通过吸附或混合方式固定的含染料涂料组合物，本发明的染色涂料组合物特别适合于需要考虑毒性因素的应用中，比如，用于医疗和食品包装应用中。

30 实施例

通过以下说明性和非限制性实施例进一步说明本发明。

词汇表

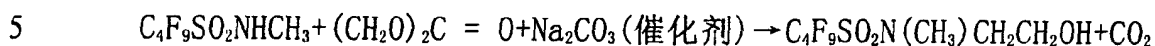
名称	定义, 分子式和/或结构	来源
丙烯酸氯	$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
AD-1	 其中 $n=4$	参见下文制备方法
AD-4	 其中 $n=1$	参见下文制备方法
AD-5	 其中 $n=7$	参见下文制备方法
AD-6	 其中 $n=1$	参见下文制备方法
AD-7	 其中 $n=5$	参见下文制备方法

5-氨基-1-戊醇	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	Sigma-Aldrich
2-氨基-1-乙醇	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich
6-氨基-1-己醇		Sigma-Aldrich
2-氨基苯硫酚		Sigma-Aldrich
BMA	甲基丙烯酸丁酯	Sigma-Aldrich
4-氯萘二甲酸酐		Acros Organics, Pittsburgh, PA
8-氯-1-辛醇	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	Sigma-Aldrich
DMF	二甲基甲酰胺; $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$	Sigma-Aldrich
碳酸亚乙酯		Sigma-Aldrich
HFE-7100	3M™ NOVECT™ HFE-7100; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 全氟丁基甲基醚	3M Company, St. Paul, MN
HFE-7200	3M™ NOVECT™ FLUID HFE-7200; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 全氟丁基乙基醚	3M Company
HFE-72DE	3M™ NOVECT™ HFE-72DE (HFE-7100 (10%), HFE-7200 (20%), 和 反式二氯乙烯 (70%))	3M Company
2-羟基苯并蒽酮		按照美国专利 4036859 制备 (实施例 1 和 2)
LMA	甲基丙烯酸月桂酯	Sigma-Aldrich
LUPEROX	Luperox™ 26M50, 过辛酸叔丁酯 (50%)	Atofina Chem., Philadelphia, PA
MAA	甲基丙烯酸	Sigma-Aldrich
NBS	N-溴丁二酰亚胺	Sigma-Aldrich
亚硝酸钠	NaNO_2	Sigma-Aldrich
碘化四乙铵	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	Sigma-Aldrich
三乙胺	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Sigma-Aldrich

制备方法 1: MeFBSEA 的合成

用碳酸亚乙酯使 MeFBSA 乙氧基化

反应:



物料:

- A. 100 克 MeFBSA ($C_4F_9SO_2NHCH_3$, MW=313, 0.32 摩尔)
- B. 2.8 克 Na_2CO_3 (0.026 摩尔)
- D1. 8 克碳酸亚乙酯 (MW=88) (从 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 获得),
在 50°C 烘箱中熔融
- 5 D2. 8 克碳酸亚乙酯
- D3. 8 克碳酸亚乙酯
- D4. 10 克碳酸亚乙酯 (总重量=34 克, 0.38 摩尔)
- E. 300 毫升水
- F. 300 毫升水
- 10 G. 300 毫升 3 重量%的硫酸
- H. 300 毫升水
- I. 300 毫升水
- J. 300 毫升水
- 15 方法:
1. 将物料 A 和 B 置于 1 升三颈烧瓶中, 烧瓶配备顶部搅拌器, 热电偶, 加料漏斗和回流冷凝器。
2. 将批料加热至 60°C (140° F) 使其熔融, 开始搅拌。设定温度上升到 120°C (248° F)。
- 20 3. 批料达到 120°C 时, 从烘箱中取出物料 D1, 转移至加料漏斗中。然后在 10 分钟内缓慢加入物料 D1。观察到除气现象(二氧化碳)。等待 30 分钟, 直到除气速度降低。
4. 然后将物料 D2 转移至加料漏斗中, 在 5 分钟内加入。25 分钟之后, 除气速度减慢, 在 5 分钟内加入物料 D3。30 分钟之后, 从烘箱中取出物料 D4,
- 25 装入加料漏斗中, 在 5 分钟内加入该物料。
5. 将设定温度降低为 110°C (230° F) 并搅拌过夜。
6. 第二天早晨, 将批料冷却至 90°C (194° F), 对批料进行取样。气相色谱 (GC) 分析表明, 含有 96.1% 的要求产物, 而且不含酰胺。加入物料 E。搅拌批料 30 分钟, 使相分离, 真空蒸馏析上层水相。对物料 F 在 63°C (145° F) 重复操作。
- 30 7. 然后在 63°C (145° F) 批料与物料 G 一起搅拌 30 分钟, 然后分相, 真空

滗析。测试水层的 pH，发现小于 2。

8. 然后用水，物料 H，I，和 J 在 63°C (145° F) 相继洗涤批料。

9. 熔融批料并从烧瓶倾倒入瓶中，使其固化。倒出制得固体上部的少量水，广口瓶中残余固体的重量是 124 克。

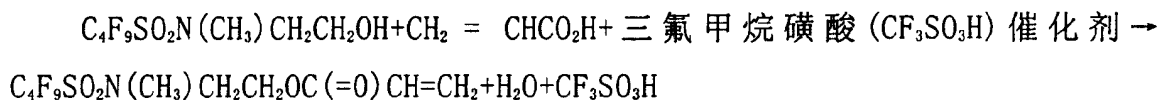
5 10. 熔融固体，转移至 500 毫升两颈烧瓶中。熔点是 57°C (135° F)。

11. 在 667-933 帕 (5-7 毫米汞柱) 蒸馏制得的液体 (113 克)。有 104 克 (未蒸馏物质的 92%) 在头温 130-137°C (266-279° F) 和烧瓶温度 136-152°C (277-306° F) 条件下蒸馏出。进一步升高烧瓶温度至 170°C (338° F)，没有蒸出其他物质。

10

制备 MeFBSEA (丙烯酸 N-甲基-(全氟丁烷氨磺酰基) 乙酯)

反应:



15 物料:

A. 112 克 MeFBSE 醇 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 0.313 摩尔)

B. 0.07 克吩噻嗪 (从 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 获得)

C. 0.11 克甲氧基氢醌 (MEHQ) (从 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI 获得)

D. 100 克庚烷

20 E. 27.5 克丙烯酸 (0.38 摩尔)

F. 1 克无水三氟甲烷磺酸 (从 3M, St. Paul, MN 的 FC-24 获得)

G. 300 克水

H. 300 克水

25 方法:

1. 将物料 A, B, C, D, E 和 F 加入处于氮气正压条件下的三颈烧瓶中, 烧瓶配备滗析组件, 顶部搅拌器和热电偶。

2. 将烧瓶升温至 60°C, 开始搅拌。批料在回流下进行搅拌, 最初在 96°C, 在反应结束时升温至 102°C。滗析器中所收集的理论量水分是 6.3 毫升。回流
30 15 分钟之后, 收集 2 毫升。1 小时 15 分钟之后, 回流温度是 99°C, 收集到 5 毫升。5 小时 15 分钟之后, 回流温度达到 102°C, 收集 5.4 毫升。从批料中取

样，GC 分析表明不存在未反应的醇，有 92.6%要求的产物，7.4%高沸点产物。

3. 在大气压下将批料气提至滗析器中，直到 103℃下收集不到庚烷。

4. 将批料冷却至 64℃，缓慢抽真空。气提更多的庚烷，直到在 5 托条件下蒸馏不出液体。

5 5. 释放真空，加入物料 G。64℃搅拌批料 15 分钟，使相分离，并真空分离上层相。

6. 对物料 H 重复该过程，然后使批料冷却至室温，产物固化。倒出剩余的水，熔融产物从容器倒入广口瓶中。产物重量为 125 克(理论值 129 克)。GC 分析表明有 92.64%要求的丙烯酸酯，7.3%的丙烯酸 Michael 加合物。

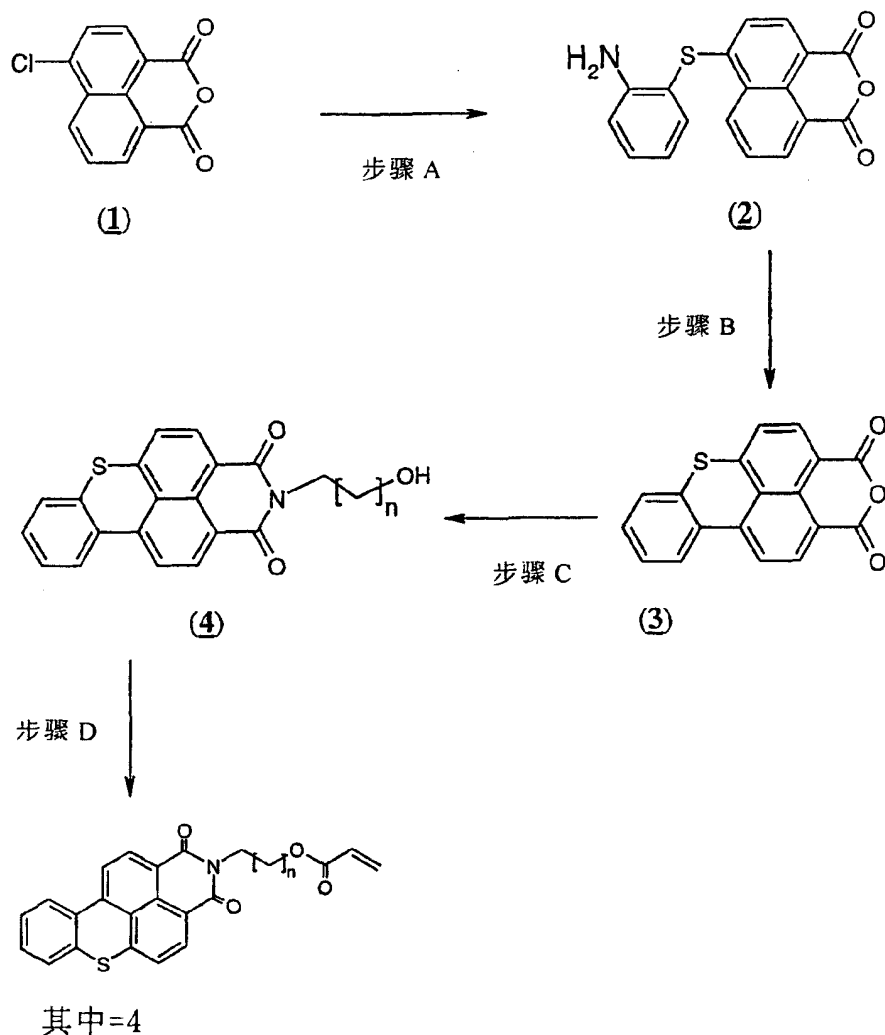
10

制备方法 2: MeFBSEMA 的合成

按照以上制备方法 1，制备 MeFBSEMA(甲基丙烯酸 N-甲基-(全氟丁烷氨磺酰基)乙酯)，区别在于用甲基丙烯酸代替丙烯酸。

15

制备方法 3: AD-1 的合成



步骤 A: 制备 (2)

- 5 在配备加热夹套, 搅拌器和滴液漏斗的 1000 毫升圆底烧瓶中装入 4-氯萘二甲酸酐 ((1), 125 克, 0.54 摩尔), 碳酸钾(36.9 克, 0.27 摩尔), 215 克异丙醇, 和 322 克四氢噻吩砜, 并加热至约 50℃。滴加 2-氨基苯硫酚(73.9 克摩尔), 保持温度低于 80℃。然后加热混合物至 90℃, 保持 3 小时。冷却混合物至 15℃, 用布氏漏斗过滤回收制得的橙色沉淀。将固体再次悬浮于去离子水
- 10 (470 克)中, 然后用布氏漏斗过滤。干燥固体, 用 ^{13}C NMR 分析证实了结构 (2)。

步骤 B: 制备 (3)

在浸入冰-水冷浴中的带滴液漏斗的 5000 毫升圆底烧瓶中装入 (2) (241.0 克, 0.75 摩尔), 并缓慢滴加 3600 克 DMF。缓慢滴加 HCl(600 克浓 HCl), 保持

温度低于 15℃。加入亚硝酸钠水溶液(52.5 克, 21%), 搅拌反应混合物 2 小时, 保持温度低于 5℃。加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3.0 克, 0.012 摩尔), 发生温和放热。然后用加热夹套代替冷浴, 在缓慢升温至 100℃时, 放出氮气, 保持 3 小时。冷却混合物至室温(~25℃), 用布氏漏斗过滤。将制得的固体再次悬浮于去离子水中(1000 克), 用布氏漏斗再次过滤。干燥固体(3), 产量是 171 克(理论物的 75%)。

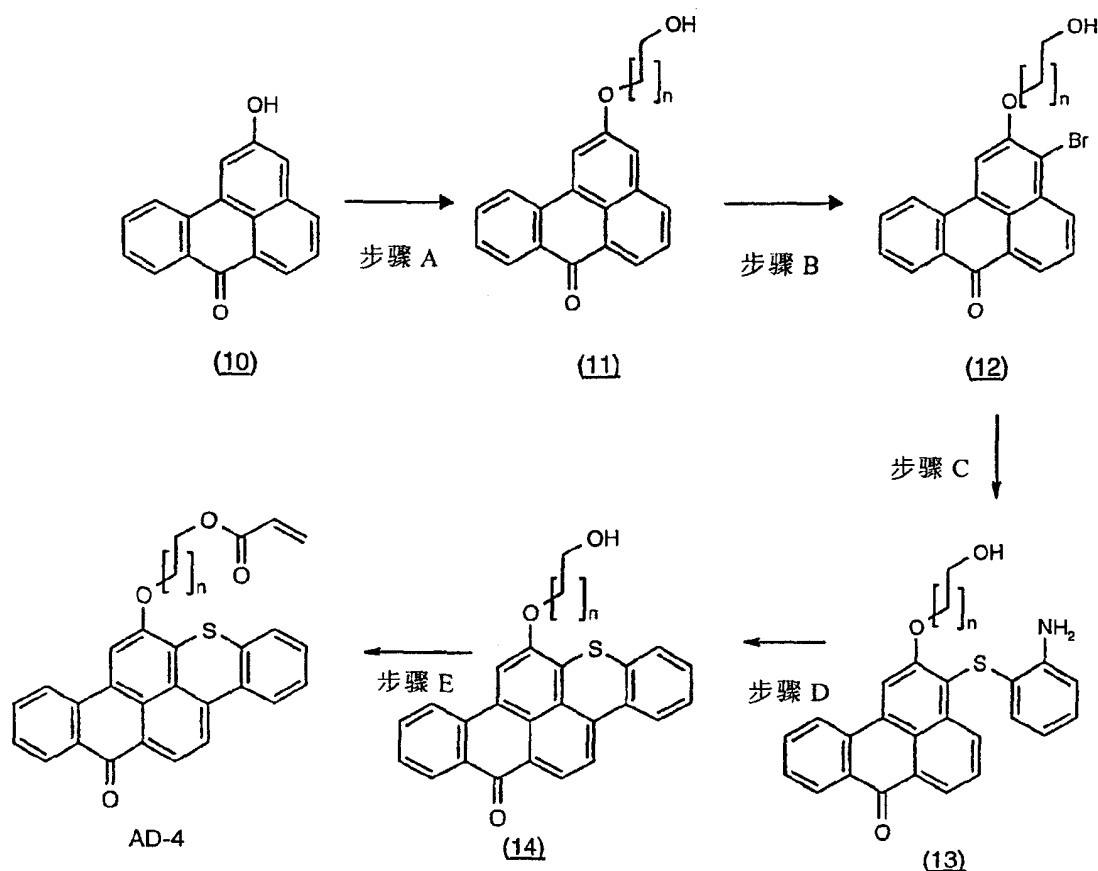
步骤 C: 制备(4)

在带冷凝器的 1000 毫升圆底烧瓶中装入(3) (40.0 克, 0.13 摩尔), 5-氨基-1-戊醇(13.5 克, 0.13 摩尔)和 DMF(240 克), 将混合物加热至回流(~155℃)3 小时。确定没有原料剩余之后(通过薄层色谱法(TLC), 在乙酸乙酯中测定), 冷却混合物至 80℃, 加入 400 克去离子水, 保持温度在 70-80℃之间, 直到加入全部水。然后用布氏漏斗过滤制得的悬浮体, 将固体再次悬浮于 500 克去离子水中, 用布氏漏斗再次过滤。产物(4)重量是 41 克。

步骤 D: 制备 AD-1

在配备顶部搅拌器和滴液漏斗的 1 升三颈圆底烧瓶中装入(4) (25.0 克; 0.062 摩尔), 二甲基甲酰胺(310.0 克)和三乙胺(8.15 克; 0.08 摩尔)。将制得混合物搅拌并加热至 40℃, 在 30 分钟内向混合物中滴加丙烯酰氯(6.44 克, 0.07 摩尔), 保持温度大约 40℃。2 小时之后, 再加入三乙胺(3.0 克)和丙烯酰氯(2.2 克)。再搅拌制得混合物 1 小时, 然后冷却至 20℃。向冷却的混合物中加入去离子水(500.0 克), 用布氏漏斗过滤分离固体 AD-1。将 AD-1 再次悬浮于去离子水中(700.0 克), 用布氏漏斗过滤, 并空气干燥, 制得 24.7 克, 96% 纯度的 AD-1。用 ^{13}C 核磁共振(NMR)分析确定结构和纯度。

制备方法 4: AD-4 的合成



其中 $n=1$

5 步骤 1: 制备 (11)

在带机械搅拌器和温度计的 1 升三颈圆底烧瓶中装入 2-羟基苯并蒽酮 ((10), 75.0 克; 0.3 摩尔), 碳酸亚乙酯(35.0 克; 0.4 摩尔), 碘化四乙铵(18.0 克; 0.07 摩尔)和二甲基甲酰胺(300.0 克)。回流加热混合物 15 小时, 再加入碳酸亚乙酯(25.0 克; 0.3 摩尔)和碘化四乙铵(8.0 克; 0.03 摩尔)。将制得的混合物冷却至室温, 加入去离子水(200.0 克)。过滤沉淀物, 空气干燥, 在异丙醇中重结晶(制得 70 克(11))。

步骤 2: 制备 (12)

在带机械搅拌器和冷凝器的 1 升三颈圆底烧瓶中装入 11(70.0 克; 0.24 摩尔), NBS(53.0 克; 0.3 摩尔)和二甲基甲酰胺(500.0 克)。加热搅拌混合物至约 55℃, 保持 3 小时, 冷却至室温, 加入去离子水(500.0 克)。用氯仿(250.0

克)萃取水相混合物。然后用去离子水(500.0克等分)洗涤有机萃取物三次,用旋转蒸发器除去氯仿,用烘箱干燥制得的黄色产物(12)(75克;88%产率)。

步骤 3: 制备(13)

- 5 在带机械搅拌器和冷凝器的 500 毫升三颈圆底烧瓶中装入 12(73.0 克;0.2 摩尔), 碳酸钠(14.4 克; 0.13 摩尔), 2-氨基苯硫酚(27.5 克; 0.22 摩尔)和二甲基甲酰胺(300.0 克)。搅拌混合物, 加热回流 3 小时, 冷却至室温, 过滤。用去离子水(20.0 克)洗涤黄色固体产物, 过滤并用烘箱干燥制得产物(13)(22.0 克; 22%产率)。

10

步骤 4: 制备(14)

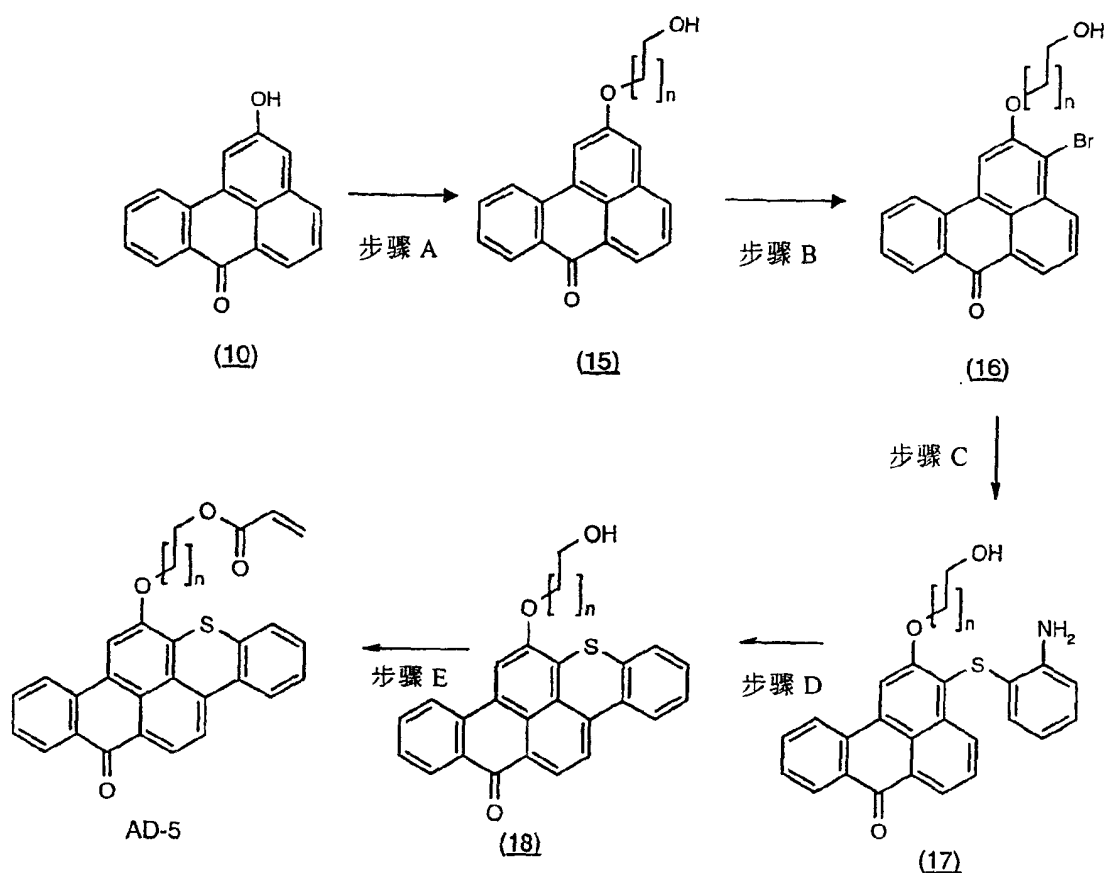
- 在带机械搅拌器和滴液漏斗的 1 升三颈圆底烧瓶中装入(13)(20.6 克;0.05 摩尔)和二甲基甲酰胺(300.0 克)。用冰浴将混合物冷却至 20℃, 缓慢滴加 HCl(55.0 克; 浓 HCl), 温度保持或低于 20℃。继续冷却, 在 1 小时内滴加亚硝酸钠水溶液(24.0 克; 16.6%), 温度保持或低于 5℃。添加完成后, 继续搅拌冷却的混合物 2 小时。用加热夹套代替冷浴。向混合物中加入 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (0.3 克), 将温度在 130℃ 保持 3 小时。然后冷却混合物至室温并过滤。用去离子水(200.0 克)对过滤的固体再次进行调浆, 过滤, 在烘箱中干燥制得(14)(14.0 克; 71%产率; 熔点 301-303℃)。用 ^{13}C NMR 确认结构和纯度(>90%)。

20

步骤 5: 制备 AD-4

- 在配备机械搅拌器和滴液漏斗的 1 升三颈圆底烧瓶中装入(14)(25.0 克; 0.063 摩尔), 二甲基甲酰胺(690 克)和三乙胺(7.65 克; 0.075 摩尔)。将搅拌的混合物加热至 40℃, 在 0.5 小时内滴加丙烯酰氯(6.3 克; 0.07 摩尔)。使制得的混合物在 40℃ 保持 3 小时, 在冰浴中冷却至 20℃, 加入去离子水(500.0 克)。用布氏漏斗过滤分离滤液和沉淀, 用去离子水(500.0 克, 等分)洗涤固体三次, 制得 AD-4(35.0 克)。用 ^{13}C NMR 确认结构和纯度(>95%)。

制备方法 5: AD-5 的合成

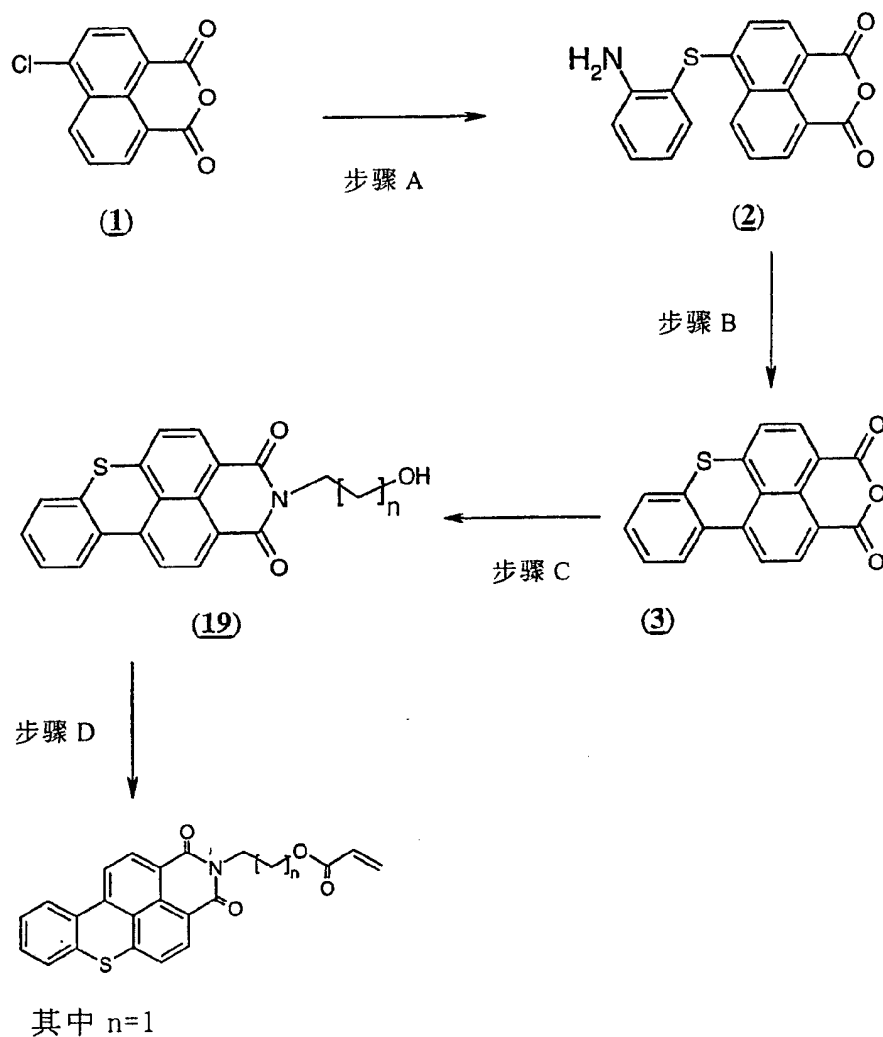


其中 $n=7$

- 5 基本按照以上制备 AD-4(其中 $n=1$)中所述, 制备 AD-5(其中 $n=7$), 区别在于用以下步骤代替步骤 A:

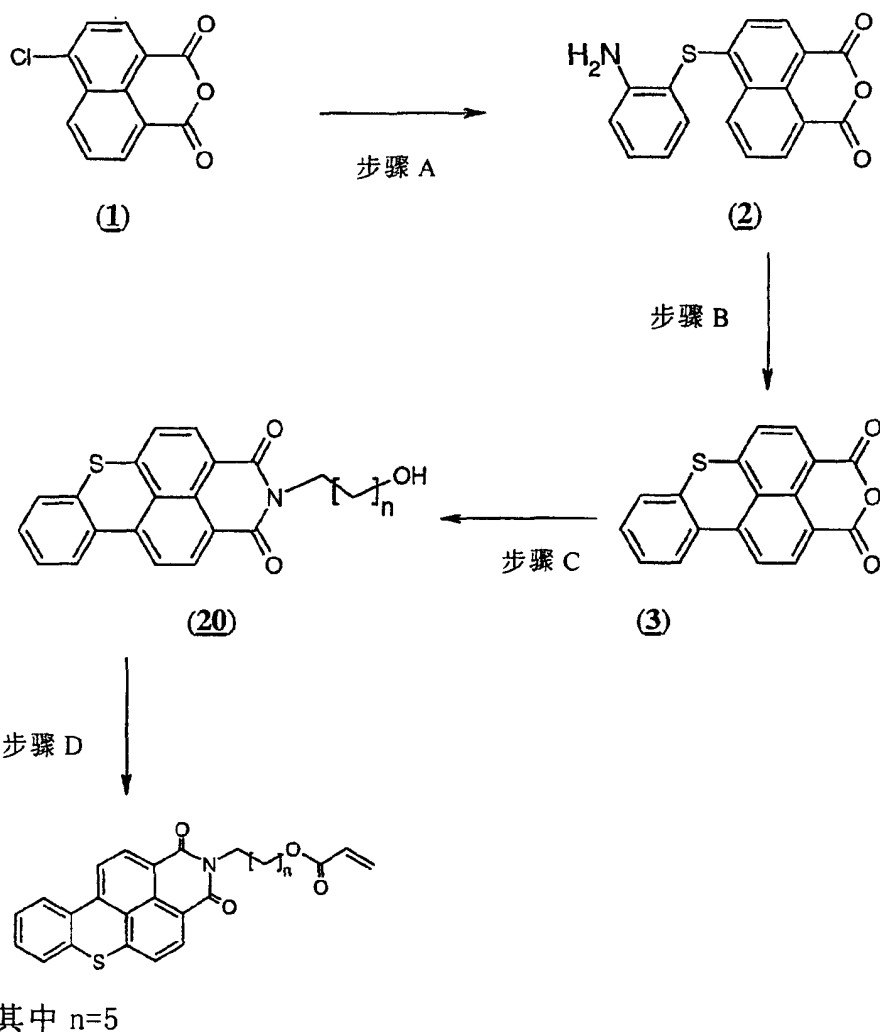
在配备机械搅拌器, 冷凝器和加料漏斗的 500 毫升三颈圆底烧瓶中装入 1(30.0 克; 0.12 摩尔), 去离子水(200 克), NaI(1.8 克; 0.12 摩尔)和 NaOH 水溶液(19.4 克; 50%)。加热搅拌的混合物至回流, 在 1.5 小时内滴加 8-氯-1-辛醇(40.1 克, 0.24 摩尔)。继续保持该温度 2 小时, 然后冷却至室温, 过滤并空气干燥制得固体(15)(35.8 克)。随后按照以上步骤处理化学计量当量的该物质, 制得 AD-5(其中 $n=7$)。

制备方法 6: AD-6 的合成



- 5 基本按照合成 AD-1 的方法制备 AD-7, 区别在于步骤 C 中用 2-氨基-1-乙醇(0.13 摩尔)代替 5-氨基-1-戊醇。在合成丙烯酸酯染料 AD-6 时, 使用化学计量当量的 19。

制备方法 7: AD-7 的合成



- 5 基本按照合成 AD-1 的方法制备 AD-7, 区别在于步骤 C 中用 6-氨基-1-己醇(0.13 摩尔)代替 5-氨基-1-戊醇。合成丙烯酸酯染料 AD-6 时, 使用化学计量当量的 20。

涂覆和测试方法

10 浸涂方法

- 用乙醇擦抹每个 Kimwipe™基片(从 Kimberly Clark, Roswell, GA 获得), 然后在 HFE-72DE 的温热浴中超声处理大约 5 分钟, 取出, 在室温条件下空气中干燥。然后将基片浸渍于待测含氟聚合物的溶液中, 以 5.3 英寸/分(13.46 厘米/分)的恒定速率取出。然后在室温($\sim 72^{\circ}\text{F}$ ($\sim 22^{\circ}\text{C}$))下空气干燥每个涂覆
- 15 的基片, 视觉检查均匀无瑕疵的涂层。

涂层厚度测试方法

用显微镜在每个涂覆基片的正面和反面的 6 个点上(顶部 1/3, 中部 1/3, 底部 1/3)测量涂层厚度。平均值如下表 1 中所示。

5 弹性测试方法

用上述含氟聚合物溶液涂覆镀锡钢板(3 英寸(7.6 厘米)×5 英寸(12.7 厘米), 0.0107 英寸(0.027 厘米)厚)。在 0.125 英寸(0.32 厘米)直径的心轴上将涂覆板弯曲 180°。然后视觉检查每块板上的涂层, 用 6 倍率放大镜评价裂缝, 裂纹或分层情况。如果观察到裂缝, 裂纹或分层情况, 则该涂层不能通过测试。

10 结果如下表 1 中所示。

介电承受电压测试方法

用上述含氟聚合物的溶液涂覆 IPC-B-25A 测试板(从 T.R.C.Circuits, Inc., Minneapolis, MN 获得)。对每个 IPC-B-25A 测试板上的 D 形图案施加
15 15 秒 0 到 1500 伏的增大偏压, 然后在 1500 伏保持 1 分钟。如果测试板表现出跳火, 火花放电或击穿, 则该涂层不能通过测试。结果如下表 1 中所示。

涂层均匀性的视觉测试

将按照上述涂覆的基片置于黑光下(安装有 2 个 18 英寸(45 厘米)GE15 瓦
20 黑光灯的标准荧光台灯), 定性测定涂层均匀性, 并检查鱼眼或其他涂层缺陷。

热重分析(TGA)

在惰性氮气氛中使用 Perkin Elmer 热重分析仪 TGA 7(Perkin Elmer Instruments, Norwalk, CT), 以 10℃/分的升温速率按照热重分析(TGA)方法
25 测试每种保形涂料的热分解。结果如图 1 中所示。

在丙酮中的溶解度

染料在丙酮中溶解度的测量方法是: 称取少量染料置于广口瓶中, 加入少量等分丙酮, 直到没有未溶解的染料残留。结果如下表 2 中所示。

30 在丙烯酸酯单体中的溶解度

按照标准荧光测量技术 (SPEX Fluorolog-3 分光光度计, SPEX Industries, Edison, NJ), 确定染料在各种丙烯酸酯单体中的溶解度。结果如下表 3 中所示。

5 实施例 1

在 600 毫升 Parr 反应器(从 Parr Instrument Co., Moline, IL 获得)中装入 MeFBSEA(146.30 克; 0.36 摩尔), MeFBSEMA(10.03 克; 0.023 摩尔), BMA(3.34 克; 0.023 摩尔), LMA(5.85 克; 0.023 摩尔), MAA(1.67 克; 0.020 摩尔)和 AD-1(0.011 克)。物料溶解之后, 加入 LUPEROX(9.24 克)和
10 HFE-7100(440.80 克)。然后密封反应器, 通过抽真空达到 5-10 psig(34-68 千帕), 除气四次, 然后用氮气吹扫。升高反应器温度, 在 80℃保持大约 24 小时。用过滤制得的溶液涂覆待测基片。

 实施例 2

15 按照实施例 1 中所述方法制备实施例 2, 区别在于用 AD-2 代替 AD-1, 在烘箱中将 AD-2/聚合物物料温和加热至 80℃。

 实施例 3

按照实施例 1 中所述方法制备实施例 3, 区别在于用 AD-3 代替 AD-1。
20

 对比例 C1

按照实施例 1 中所述方法制备对比例 C1, 区别在于没有添加 AD-1。

表 1

实施例	染料	涂层厚度(毫米)	弹性测试	介电承受电压测试	视觉检查
1	AD-1	0.0464	通过	通过	通过
2	AD-2	0.0474	通过	通过	通过
3	AD-3	0.0489	通过	通过	通过
C1	无染料	0.0468	通过	通过	通过

25

表 2：染料在丙酮中的溶解度

染料	溶解度(克丙酮/毫克染料)
AD-1	0.83
AD-4	11.0
AD-5	0.65
AD-6	11.6
AD-7	0.83

表 3：染料在丙烯酸酯单体中的溶解度

染料	丙烯酸酯单体	溶解度(微克染料/毫升丙烯酸酯单体)
AD-6	LMA	227
AD-7	LMA	114
AD-1	LMA	816
AD-6	BMA	559
AD-7	BMA	301
AD-1	BMA	1217