



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103172770 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201110432953.1

C08G 61/12(2006.01)

(22)申请日 2011.12.20

C08G 61/02(2006.01)

C08F 2/48(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103172770 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2013.06.26

CN 1175583 A,1998.03.11,

WO 2011003772 A1,2011.01.13,

(73)专利权人 深圳市有为化学技术有限公司

CN 102060684 A,2011.05.18,

地址 518057 广东省深圳市南山区科技园

科技一路桑达科技大厦1206室

审查员 程晓奕

(72)发明人 王智刚 张永波 宋怀海

(74)专利代理机构 深圳市康弘知识产权代理有

限公司 44247

代理人 胡朝阳 孙洁敏

(51)Int.Cl.

C08F 30/02(2006.01)

C07F 9/53(2006.01)

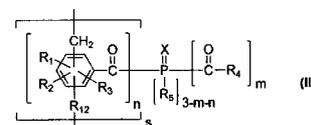
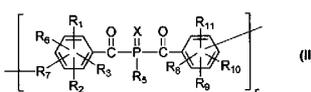
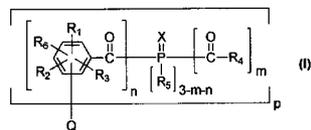
权利要求书5页 说明书12页

(54)发明名称

经由芳酰环系衍生的多官能团或聚合型酰基磷氧化合物

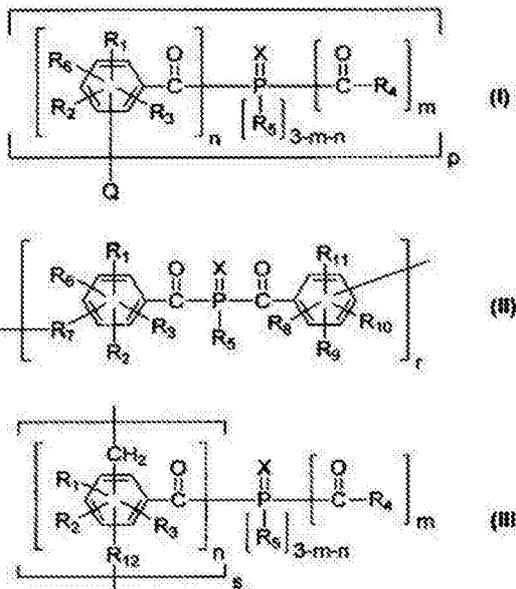
(57)摘要

本发明涉及辐射聚合固化新材料技术领域,特别涉及一类结构通式(I-III)所示的新颖芳酰环系衍生的多官能团或聚合型酰基磷氧化合物,其化学制备方法,其作为含烯不饱和化合物体系进行辐射(紫外光或可见光或电子束或X-射线)聚合固化的光引发剂的用途,以及含有该类化合物的辐射聚合固化复合材料体系。



CN 103172770 B

1. 通式(I-III)所示的多官能团或聚合型酰基磷氧化合物:



在通式(I-III)中,  $n$ 取值1或2或3;  $m$ 取值0或1;  $X$ 是氧或硫;

$p$ ,  $r$ , 和  $s$  是描述官能度的整数, 其中  $p$  取值大于或等于1的整数,  $r$  和  $s$  取值大于或等于2的整数;

$R_1$ ,  $R_2$ , 和  $R_3$  分别独立地是氢, 卤素, 碳原子数为1-24(标记为C1-C24, 下同)的含有一或多个取代基的支链或直链, 含有或不含有C3-C12环系结构的烷基, 或是一个C2-C24的含有一或多个取代基的支链或直链, 含有或不含有C3-C12环系结构的烯基, 或是一个碳原子数为C6-C24的未取代或被取代1-4次的芳基或杂芳基;  $R_1$ ,  $R_2$ , 和  $R_3$  的链段彼此独立地可以被1-6个非连续的氧原子, 氮原子, 硅原子, 或硫原子间断;  $R_1$ ,  $R_2$ , 和  $R_3$  任意二者之间也可以形成一个环结构;  $R_1$ ,  $R_2$ , 和  $R_3$  的链段与其联结的苯环之间彼此独立地也可以被一个氧, 硫, 或一个含有C1-C4烷基或烷氧取代基的氮, 硅, 或磷插入;

当  $n$  取值为2或3时, 即存在多个  $R_1$ ,  $R_2$ , 和  $R_3$  取代芳环时, 其多个芳环的满足上述定义的  $R_1$ ,  $R_2$ , 和  $R_3$  取代基彼此独立地可以相同或不同;

$R_4$  是碳原子数为C1-C24的含有一或多个取代基的支链或直链, 含有或不含有C3-C12环系结构的烷基或烷氧基, 或是一个C2-C24的含有一或多个取代基的支链或直链, 含有或不含有C3-C12环系结构的烯基;  $R_4$  的链段可以被1-6个非连续的氧原子, 氮原子, 硅原子, 或硫原子间断;

$R_5$  是氢, OH, 碳原子数为C1-C24的含有一或多个取代基的支链或直链, 含有或不含有C3-C12环系结构的烷基或满足这样条件的烷氧基或烷硫基或硅烷基, 碳原子数为C6-C24的未取代或被取代1-4次的芳基或杂芳基或满足这样条件的酚氧基或硫酚基;  $R_5$  的链段可以被1-6个非连续的氧原子, 卤素原子, 氮原子, 硅原子, 硫原子, 双键, 或三键间断;

$R_6$  是氢, 碳原子数为C1-C24的含有一或多个取代基的支链或直链, 含有或不含有C3-C12环系结构的烷基或满足这样条件的烷氧基或烷硫基或硅烷基, 碳原子数为C6-C24的未取代或被取代1-4次的芳基或杂芳基或满足这样条件的酚氧基或硫酚基;  $R_6$  的链段可以被1-6个非连续的氧原子, 卤素原子, 氮原子, 硅原子, 硫原子, 双键, 或三键间断;

$R_8$ ,  $R_9$ , 和  $R_{10}$  的定义与  $R_1$ ,  $R_2$ , 和  $R_3$  相同;

R<sub>11</sub>的定义与R<sub>6</sub>相同:

Q是一个p价基团,当p取值为1时,Q是形式为CR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>(R<sub>15</sub>)的一价取代基,其中R<sub>13</sub>和R<sub>14</sub>分别独立地是氢或C1-C6的烷基;当p取值为2时,Q是C=O,或Q是形式为CR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>的二价联结基团,或Q是一个二价的满足R<sub>15</sub>条件的联结基团;当p取值为大于或等于3的整数时,Q是一个p价的满足R<sub>15</sub>条件的联结基团;

R<sub>15</sub>是被-CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -CO-NR<sub>16</sub>-, -NR<sub>16</sub>-CO-, -NR<sub>16</sub>-CO-NR<sub>16</sub>-, -NR<sub>16</sub>-COO-, -COO-C1-C18-亚烷基, -COS-C1-C18-亚烷基, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-O-, -SO<sub>2</sub>-NR<sub>16</sub>-, -SiR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>-, -SiOR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>-, -SiOR<sub>16</sub>OR<sub>17</sub>-, -PO-OR<sub>16</sub>-, -PO-(OM1)-, -PO-(OM1)(OM2), -PO-R<sub>16</sub>-, -苯基-C1-C4-亚烷基-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 萘环, 联苯环, C5-C12环, 或含氧或硫或氮原子的五或六元杂环间断的C1-C24烷基或C2-C24烯基;或者R<sub>15</sub>是苯基-C1-C4-烷基, 苯基, 萘基, 联苯基, C5-C12环烷基, 或含氧或硫或氮原子的五或六元杂环;这里这些取代基均可以含有一或多个C1-C8烷基或C1-C8烷氧基或C1-C8烷硫基或氯原子或-NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>取代基;

这里R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>彼此独立地是氢, C1-C24烷基, 为一或多个非连续性氧或硫或氮原子所间断的C2-C24基, 含有卤素或环己基或环戊基的C1-C6烷基, C2-C18烯基, 苯基, 未取代的萘基或联苯基, 含有一至五个C1-C8烷基或C1-C8烷氧基或C1-C8烷硫基或卤素取代基的苯基或萘基或联苯基; R<sub>16</sub>或R<sub>17</sub>的一个或多个氢原子还可以被氟原子取代;

M1和M2彼此独立地是一个金属阳离子或铵盐阳离子;

R<sub>7</sub>是形式为CR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>的二价联结基团;

R<sub>12</sub>是一个二价的满足R<sub>15</sub>条件的联结基团。

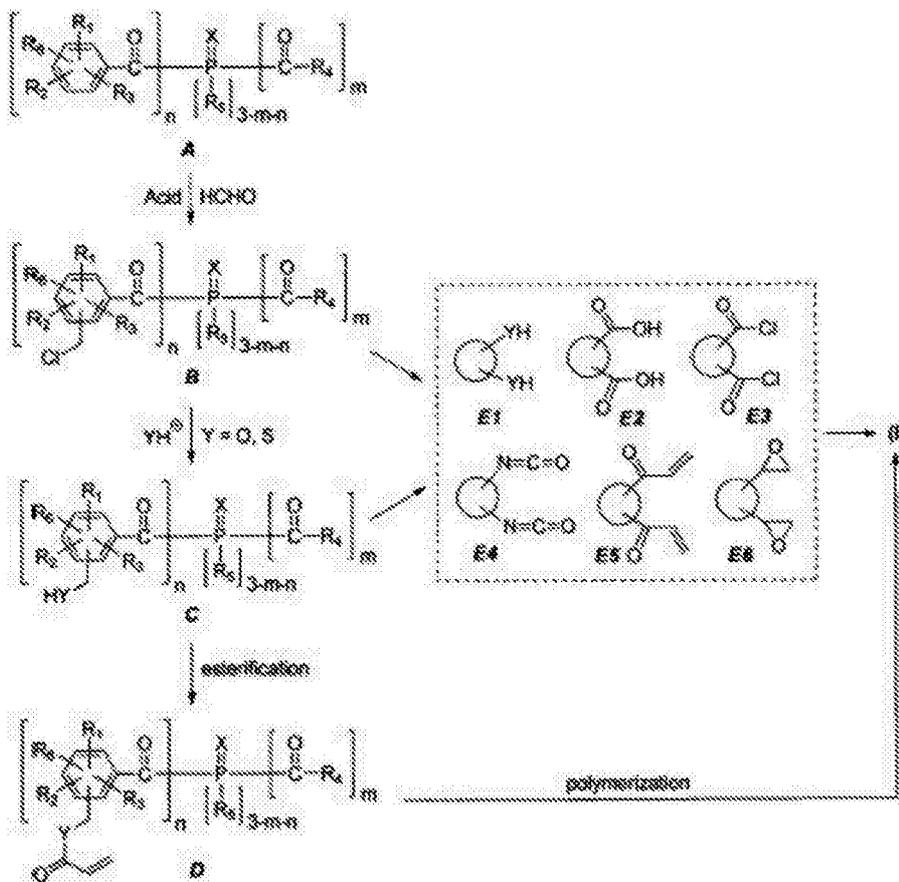
2. 根据权利要求1所述的多官能团或聚合型酰基膦氧化合物, 其特征在于, n取值为1或2。

3. 根据权利要求1所述的多官能团或聚合型酰基膦氧化合物, 其特征在于, 当n取值为2或3时, 即存在多个R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 和R<sub>3</sub>取代芳环时, 在通式(I)中, Q和其中一个芳环键联; 在(III)中, R<sub>12</sub>和其中一个芳环键联。

4. 根据权利要求1所述的多官能团或聚合型酰基膦氧化合物, 其特征在于, 当p取值为1时, Q是CH<sub>2</sub>(R<sub>15</sub>); 当p取值为2时, Q是CH<sub>2</sub>。

5. 根据权利要求1所述的多官能团或聚合型酰基膦氧化合物, 其特征在于, R<sub>7</sub>是CH<sub>2</sub>; R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>彼此独立地是含一或多个乙烯醇单元的取代基, C3-C24环状烷基, 2-咪喃基, 四氧咪喃基, 苯基-C1-C4-亚烷基, 苯基-C1-C4-烯基, 含有四氧咪喃基或咪喃基的C1-C6烷基, C2-C18烯基, 苯基, 未取代的萘基或联苯基。

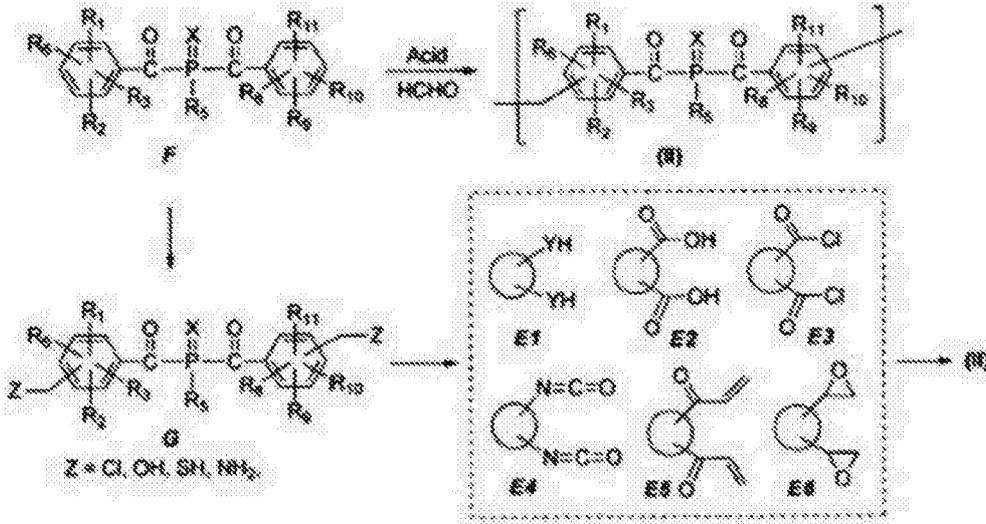
6. 如权利要求1-5任意一项所述的通式(I)化合物的制备方法, 其反应通式如下: 从单体酰基膦氧化合物A出发, 在酸和甲醛作用下发生Friedel-Crafts烷基化反应得到氯甲基化中间体B, 这里的酸是路易斯酸或是无机或有机的质子酸; B和形式为YH的阴离子或其等价物发生取代反应生成化合物C, 其中Y=O, S; 由此得到的B和C代表了两个关键的酰基膦氧化合物分子砌块: B的氯苄官能团和C的苄醇官能团与多元醇或多元硫醇E1, 多元羧酸E2, 多元酰氯E3, 多元异氰酸酯E4, 多元不饱和羰基化合物E5, 或多元环氧化物E6反应即可制备通式(I)化合物:



7. 根据权利要求6所述的通式(I)化合物的制备方法,其特征在于,所述无机或有机的质子酸为盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸或磺酸;所述路易斯酸为三氯化铝,二氯化锌,二氯化镁,三氯化铁,三氯化铟,稀土金属的形式为LaHal<sub>3</sub>的卤化物或形式为La(OTf)<sub>3</sub>的磺酸盐,其中,La代表一个稀土元素,Hal代表一个卤素原子。

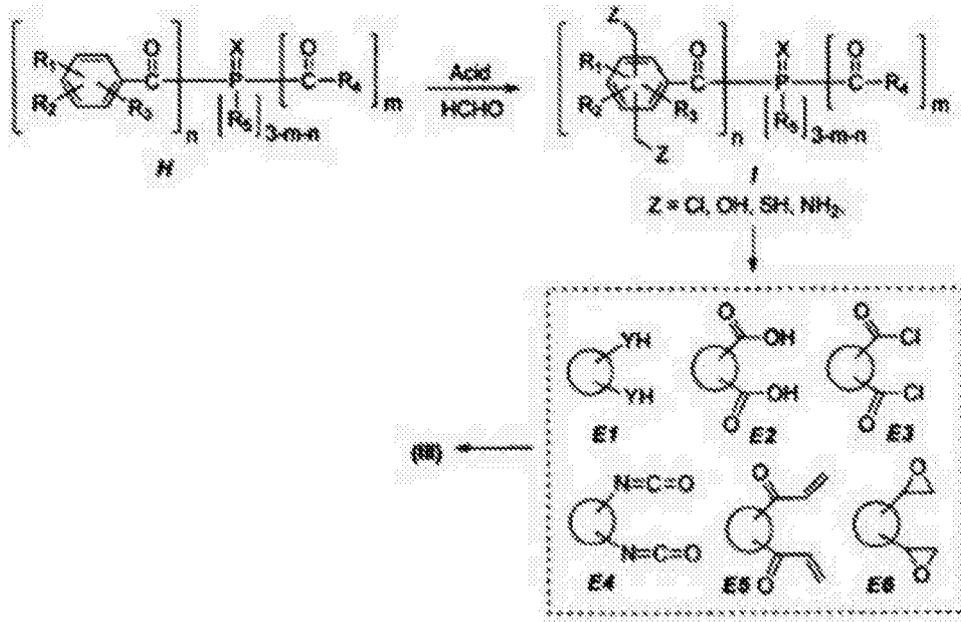
8. 根据权利要求6所述的通式(I)化合物的制备方法,其特征在于,C和不饱和酰氯或不饱和羧酸酯化得到结构D,D即可在自由基引发剂存在下聚合得到高分子型(I)目标分子。

9. 如权利要求1-5任意一项所述的通式(II)化合物的制备方法,其反应通式如下:从双酰基磷氧单体化合物F出发,在酸和甲醛作用下在两个芳环上依次发生Friedel-Crafts烷基化反应得到亚甲基联结的聚合型结构(II),这里的酸是路易斯酸,或是无机或有机的质子酸,或者,自F经由Friedel-Crafts卤烷基化制备得到关键分子砌块型中间体G,其中Z是Cl,OH,SH或NH<sub>2</sub>,G和E1-E6聚合反应得到结构(II),



10. 根据权利要求9所述的通式(II)化合物的制备方法,其特征在于,所述无机或有机的质子酸为盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸或磺酸;所述路易斯酸为三氯化铝,二氯化锌,二氯化镁,三氯化铁,三氯化铟,稀土金属的形式为LaHal<sub>3</sub>的卤化物或形式为La(OTf)<sub>3</sub>的磺酸盐,其中,La代表一个稀土元素,Hal代表一个卤素原子。

11. 如权利要求1-5任意一项所述的通式(III)化合物的制备方法,其反应通式如下:从酰基膦氧单体化合物H出发,在酸和甲醛作用下在同一芳环上依次发生两次Friedel-Crafts烷基化反应得到关键分子砌块型中间体I,其中Z是Cl,OH,SH或NH<sub>2</sub>,I和E1-E6聚合反应得到结构(III),这里的酸是路易斯酸,或是无机或有机的质子酸,



12. 根据权利要求11所述的通式(III)化合物的制备方法,其特征在于,所述无机或有机的质子酸为盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸或磺酸;所述路易斯酸为三氯化铝,二氯化锌,二氯化镁,三氯化铁,三氯化铟,稀土金属的形式为LaHal<sub>3</sub>的卤化物或形式为La(OTf)<sub>3</sub>的磺酸盐,其中,La代表一个稀土元素,Hal代表一个卤素原子。

13. 如权利要求1-5任意一项所述的通式(I-III)所示化合物在辐射固化领域作为含烯

不饱和体系自由基光聚合引发剂的用途。

14. 一种辐射固化复合材料, 包含至少一种可聚合的含烯键不饱和组分, 且包含至少一种如权利要求1-5任意一项所述的通式(I-III)化合物为光引发剂或光引发剂组分之一; 以辐射固化复合材料中含烯键不饱和组分总量每100份重量计算, 含有的通式(I-III)化合物的合适的量是0.01-25重量份。

15. 根据权利要求14所述的辐射固化复合材料, 其特征在于, 含有的通式(I-III)化合物的量是0.1-10重量份。

16. 根据权利要求14所述的辐射固化复合材料, 其特征在于, 辐射固化复合材料包含的可聚合的含烯键不饱和组分是通过该双键的自由基聚合反应被交联的化合物或混合物, 这种含烯键不饱和组分是单体, 低聚物或预聚物, 或是它们的混合物或共聚物; 自由基聚合的单体是含烯键可聚合单体, 包括(甲基)丙烯酸酯, 丙烯醛, 烯炔, 共轭双烯炔, 苯乙烯, 马来酸酐, 富马酸酐, 乙酸乙烯酯, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基咪唑, (甲基)丙烯酸, (甲基)丙烯酸衍生物, 乙烯基卤化物或亚乙烯基卤化物; 预聚物和低聚物包括(甲基)丙烯酰官能基的(甲基)丙烯酸共聚物, 聚氨酯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯, 聚酯(甲基)丙烯酸酯, 不饱和聚酯, 聚醚(甲基)丙烯酸酯, 硅氧烷(甲基)丙烯酸酯或环氧树脂(甲基)丙烯酸酯; 其数均分子量在500至10000间变动。

17. 根据权利要求14所述的辐射固化复合材料, 其特征在于, 辐射固化复合材料还含有根据实际需要所添加的无机或有机填充剂和/或着色剂, 以及其它添加剂和溶剂中的一种或几种。

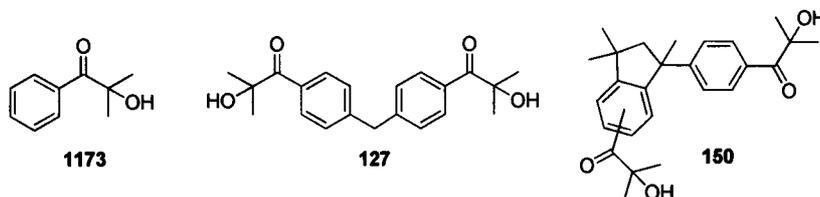
## 经由芳酰环系衍生的多官能团或聚合型酰基磷氧化合物

## 【技术领域】

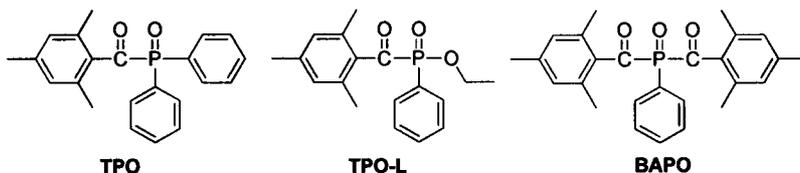
[0001] 本发明涉及辐射聚合固化新材料技术领域,特别涉及一类结构通式(I-III)所示的新颖芳酰环系衍生的多官能团或聚合型酰基磷氧化合物,其化学制备方法,其作为含烯不饱和化合物体系进行辐射聚合固化的光引发剂的用途,以及含有该类化合物的辐射聚合固化复合材料体系。

## 【背景技术】

[0002] 在辐射(紫外光或可见光或电子束或X-射线)固化领域,光引发剂是关键的综合组分之一,关于光引发剂结构与制造工艺的研究文献已经有相当丰富的披露,具有特别重要工业应用价值的例如下图所示的羟基酮型光引发剂1173和酰基磷氧型光引发剂TPO, TPO-L, 和BAPO。近年来,随着辐射固化技术进步和工业应用标准的不断提升,在对传统光引发剂的引发活性基本要求之外,更加关注其环保和健康友好性,突出表现在发展高效率新一代光引发剂产品的同时,强调其低挥发性有害有机化合物(Volatile Organic Compounds, 简称VOC)的释放,低残余不良气味,以及低迁移性等。在此领域典范性的例子是原Ciba公司开发的Irgacure 127以及Lamberti公司开发的150双官能团羟基酮光引发剂,与单官能团型光引发剂1173相比,在增加官能度和分子量后,127和150化合物展现了更高的光聚合引发效率,更低的VOC释放量,以及更低的迁移倾向等优良性能,正得到日益广泛的市场应用。



[0003]



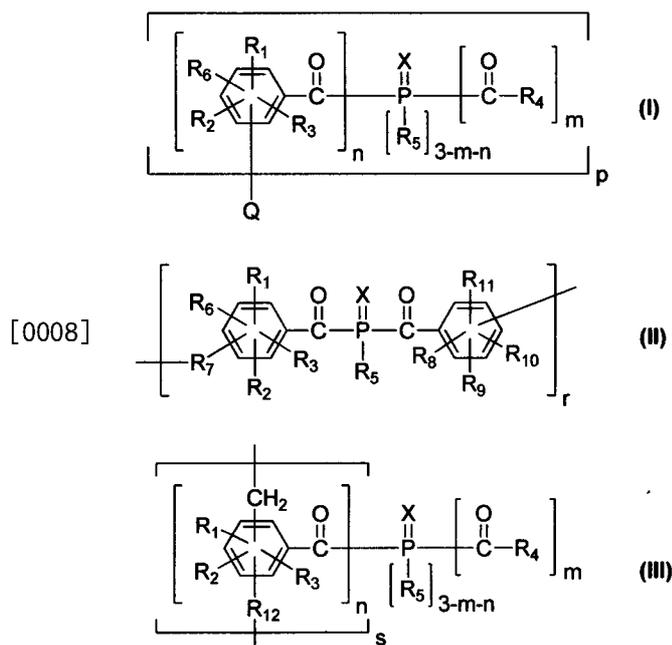
[0004] 与多官能团羟基酮型光引发剂的活跃研发与成功产业化形成鲜明对比的是,文献鲜有对酰基磷氧型光引发剂多官能团化的披露,已知的极为有限的例子例如W02011/003772A1, W02003104245A1, 和W02006/056541A1。值得特别强调的是,文献披露结果分为两类,即或者是通过改变磷原子取代基制备酰基磷氧型化合物,或者是使用已经含有某种所需芳环取代基的芳酰基前体和适当含磷前体偶联进行酰基磷氧型化合物的制备;而尚未有任何在酰基磷氧C(O)-P(O)核心光活性官能团存在下直接对其芳酰环系进行结构改造的报道(即直接利用TPO或BAPO型结构为起始原料),这样的技术一旦突破其优势是明显的,因为可以更加快速而高效地实现多种酰基磷氧型光引发剂的“砌块式”组装备备。

[0005] 综上所述,由于对单官能团酰基磷氧化合物结构改造的技术困难性以及高昂的成本,迄今为止尚未有任何关于多官能团酰基磷氧型光引发剂成功产业化的报道。

## 【发明内容】

[0006] 本项申请现已意外地发现,从简单的文献已知的单或双官能团型酰基磷氧型光引发剂(例如TPO,TPO-L,BAPO)出发,通过一类酸促进的卤烷基化技术,可以简洁而快速地制备一系列新型结构的多官能团或聚合型型酰基磷氧型光引发剂。这是一个具有里程碑意义的重大反应技术突破,因为它首次实现了在酰基磷氧C(O)-P(O)光活性官能团原位存在下对其芳酰环系的直接结构改造,首次鉴定发现了一系列分子砌块(Building-Block)式酰基磷氧化合物结构,且首次使得经济而高效地获得多官能团或聚合型酰基磷氧型光引发剂从化学合成反应方法学上成为可能!

[0007] 本项申请披露下述通式(I-III)所示的多官能团或聚合型酰基磷氧化合物结构:



[0009] 在通式(I-III)中,n取值1或2或3,优选的,n取值为1或2;m取值0或1;X是氧或硫。p,r,和s是描述官能度的整数,其中p取值大于或等于1的整数,r和s取值大于或等于2的整数。

[0010]  $R_1, R_2,$ 和 $R_3$ 分别独立地是氢,卤素,碳原子数为1-24(标记为 $C_1-C_{24}$ ,下同)的含有一或多个取代基的支链或直链,含有或不含有 $C_3-C_{12}$ 环系结构的烷基,或是一个 $C_2-C_{24}$ 的含有一或多个取代基的支链或直链,含有或不含有 $C_3-C_{12}$ 环系结构的烯基,或是一个碳原子数为 $C_6-C_{24}$ 的未取代或被取代1-4次的芳基(苯基,萘基,蒽基,或联苯基)或杂芳基。 $R_1, R_2,$ 和 $R_3$ 的链段彼此独立地可以被1-6个非连续的氧原子,氮原子,硅原子,或硫原子间断。 $R_1, R_2,$ 和 $R_3$ 任意二者之间也可以形成一个环结构。 $R_1, R_2,$ 和 $R_3$ 的链段与其联结的苯环之间彼此独立地也可以被一个氧,硫,或一个含有 $C_1-C_4$ 烷基或烷氧取代基的氮,硅,或磷插入。

[0011] 当n取值为2或3时,即存在多个 $R_1, R_2,$ 和 $R_3$ 取代芳环时,其多个芳环的满足上述定义的 $R_1, R_2,$ 和 $R_3$ 取代基彼此独立地可以相同或不同;当n取值为2或3时,即存在多个 $R_1, R_2,$ 和 $R_3$ 取代芳环时,优选的,在通式(I)中,Q和其中一个芳环键联;在(III)中, $R_{12}$ 和其中一个芳环键联。

[0012]  $R_4$ 是碳原子数为 $C_1-C_{24}$ 的含有一或多个取代基的支链或直链,含有或不含有 $C_3-C_{12}$

环系结构的烷基或烷氧基,或是一个C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>的含有一或多个取代基的支链或直链,含有或不含有C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>环系结构的烯基。R<sub>4</sub>的链段可以被1-6个非连续的氧原子,氮原子,硅原子,或硫原子间断。

[0013] R<sub>5</sub>是氢,OH,碳原子数为C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>的含有一或多个取代基的支链或直链,含有或不含有C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>环系结构的烷基或满足这样条件的烷氧基或烷硫基或硅烷基,碳原子数为C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>的未取代或被取代1-4次的芳基(苯基,萘基,蒽基,或联苯基)或杂芳基或满足这样条件的酚氧基或硫酚基。R<sub>5</sub>的链段可以被1-6个非连续的氧原子,卤素原子,氮原子,硅原子,硫原子,双键,或三键间断。

[0014] R<sub>6</sub>是氢,碳原子数为C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>的含有一或多个取代基的支链或直链,含有或不含有C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>环系结构的烷基或满足这样条件的烷氧基或烷硫基或硅烷基,碳原子数为C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>的未取代或被取代1-4次的芳基(苯基,萘基,蒽基,或联苯基)或杂芳基或满足这样条件的酚氧基或硫酚基。R<sub>6</sub>的链段可以被1-6个非连续的氧原子,卤素原子,氮原子,硅原子,硫原子,双键,或三键间断。

[0015] R<sub>8</sub>,R<sub>9</sub>,和R<sub>10</sub>的定义与R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,和R<sub>3</sub>相同。

[0016] R<sub>11</sub>的定义与R<sub>6</sub>相同。

[0017] Q是一个p价基团。当p取值为1时,Q是形式为CR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>(R<sub>15</sub>)的一价取代基,其中R<sub>13</sub>和R<sub>14</sub>分别独立地是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>的烷基,优选的,Q是CH<sub>2</sub>(R<sub>15</sub>);当p取值为2时,Q是C=O,或Q是形式为CR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>的二价联结基团,优选的,Q是CH<sub>2</sub>,或Q是一个二价的满足R<sub>15</sub>条件的联结基团。当p取值为大于或等于3的整数时,Q是一个p价的满足R<sub>15</sub>条件的联结基团。

[0018] R<sub>15</sub>是未取代的直链或支链的含有1-24个碳原子的烷基或含有2-24个碳原子的烯基;或是含有一或多个取代基的直链或支链的含有1-24个碳原子的烷基或含有2-24个碳原子的烯基,这些一或多个取代基可以是卤素原子,-NCO基,-CN基,环氧乙烷基,N-烷基(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基)取代的酰亚胺基,-OR<sub>16</sub>基,-CO-R<sub>16</sub>基,-CONR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>基,-NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>基,-SiR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>R<sub>18</sub>基,-OSiR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>R<sub>18</sub>基,-NR-CO-R<sub>16</sub>基,-NR-CO-OR<sub>16</sub>基,-NR-COR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>基,-SR<sub>16</sub>基,-SO<sub>2</sub>R<sub>16</sub>基,-SO<sub>2</sub>-OR<sub>16</sub>基,-SO<sub>2</sub>-NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>基,-PO-OR<sub>16</sub>-OR<sub>17</sub>基,-PO-(OR<sub>16</sub>)(OM<sub>1</sub>)基,-PO-(OM<sub>1</sub>)(OM<sub>2</sub>)基,-PO-R<sub>16</sub>R<sub>17</sub>基,-COOR<sub>16</sub>基,-OC(O)R<sub>16</sub>基,-CH=CH-CO-OR<sub>16</sub>基,或-C(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)=C(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)-CO-OR<sub>16</sub>;

[0019] 这里R<sub>16</sub>,R<sub>17</sub>,R<sub>18</sub>彼此独立地是氢,C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>烷基,为一或多个非连续性氧或硫或氮原子所间断的C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>基,含一或多个乙烯醇单元的取代基,C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>环状烷基,2-咪喃基,四氢咪喃基,苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基,苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烯基,含有卤素或环己基或环戊基或四氢咪喃基或咪喃基的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基,C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>烯基,苯基,未取代的萘基或联苯基,含有一至五个C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷氧基或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷硫基或卤素取代基的苯基或萘基或联苯基;R<sub>16</sub>,R<sub>17</sub>,或R<sub>18</sub>的一个或多个氢原子还可以被氟原子取代;

[0020] M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>彼此独立地是一个金属阳离子或铵盐阳离子;

[0021] 或R<sub>15</sub>是被-CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -CO-NR<sub>16</sub>-, -NR<sub>16</sub>-CO-, -NR<sub>16</sub>-CO-NR<sub>16</sub>-, -NR<sub>16</sub>-COO-, -COO-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-亚烷基, -COS-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-亚烷基, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-O-, -SO<sub>2</sub>-NR<sub>16</sub>-, -SiR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>-, -SiOR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>-, -SiOR<sub>16</sub>OR<sub>17</sub>-, -PO-OR<sub>16</sub>-, -PO-(OM<sub>1</sub>)-, -PO-(OM<sub>1</sub>)(OM<sub>2</sub>)-, -PO-R<sub>16</sub>-, -苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-亚烷基-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, 萘环, 联苯环, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>环, 或含氧或硫或氮原子的五或六元杂环间断的C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>烷基或C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>烯基;

[0022] 或R<sub>15</sub>是苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基, 苯基, 萘基, 联苯基, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>环烷基, 或含氧或硫或氮原子

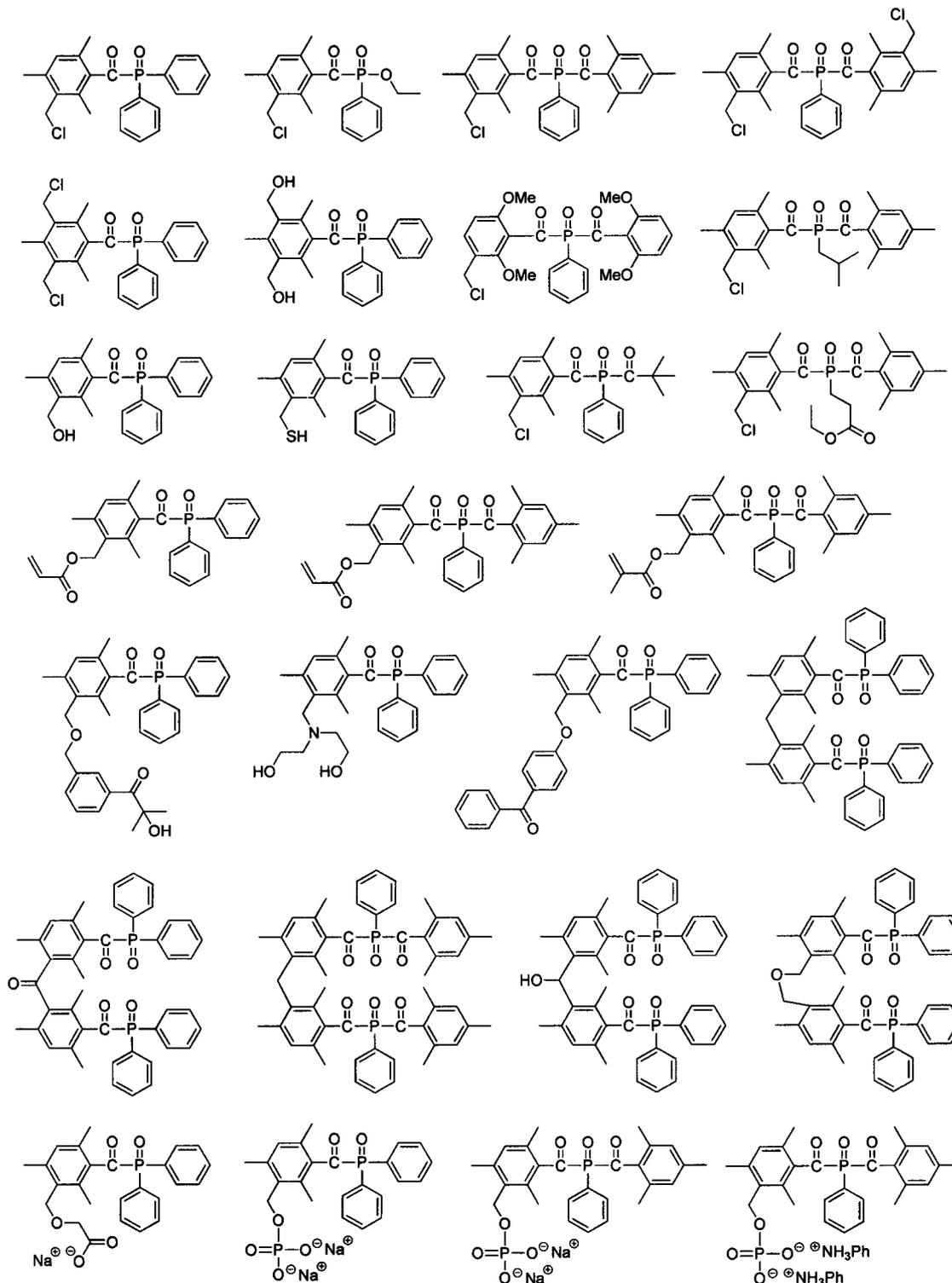
的五或六元杂环;这里这些取代基均可以含有一或多个C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷氧基或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷硫基或氯原子或-NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>取代基;

[0023] R<sub>7</sub>是形式为CR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>的二价联结基团,优选的,R<sub>7</sub>是CH<sub>2</sub>。

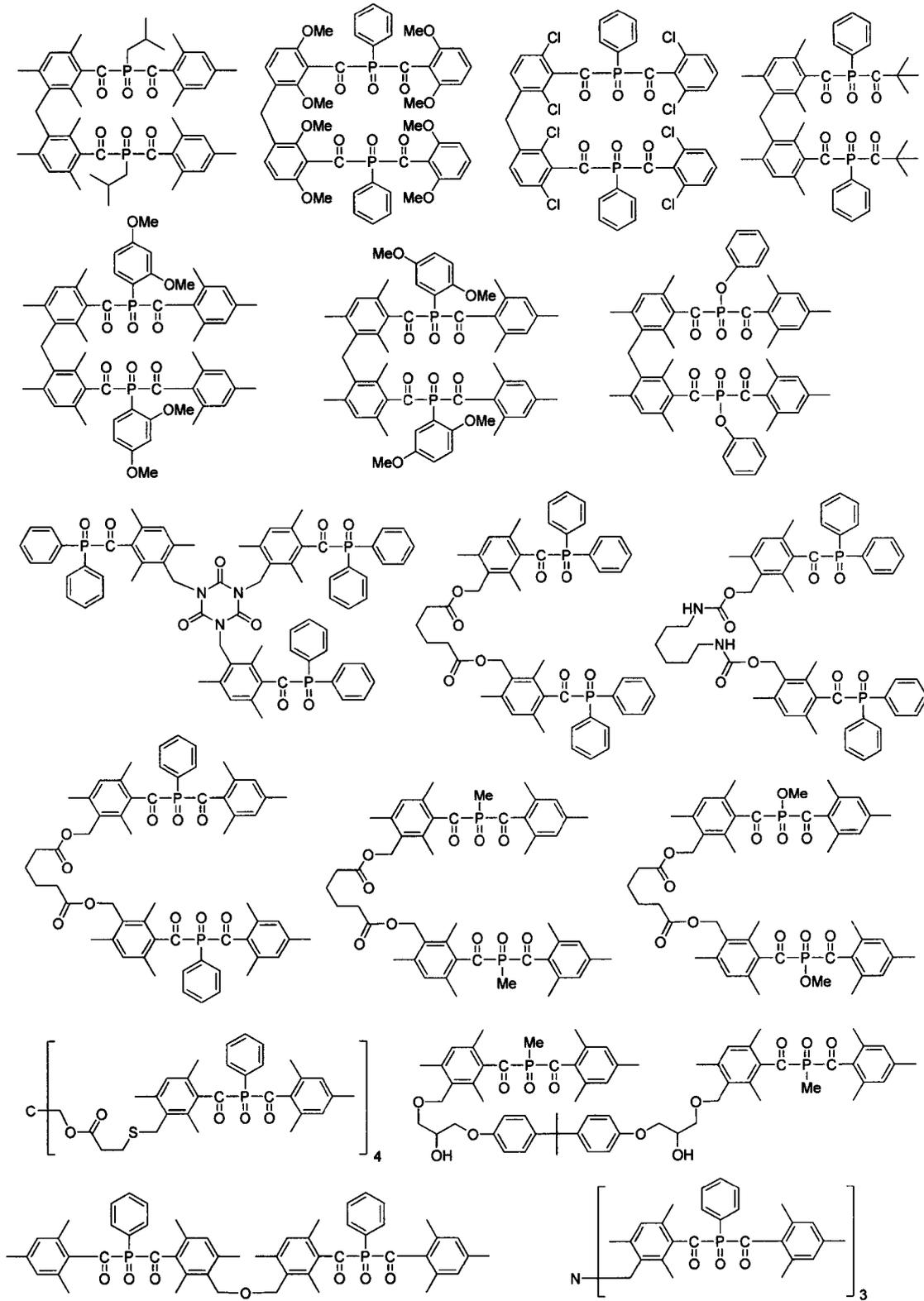
[0024] R<sub>12</sub>是一个二价的满足R<sub>15</sub>条件的联结基团。

[0025] 通式(I)化合物包括但不限于下述示例性结构:

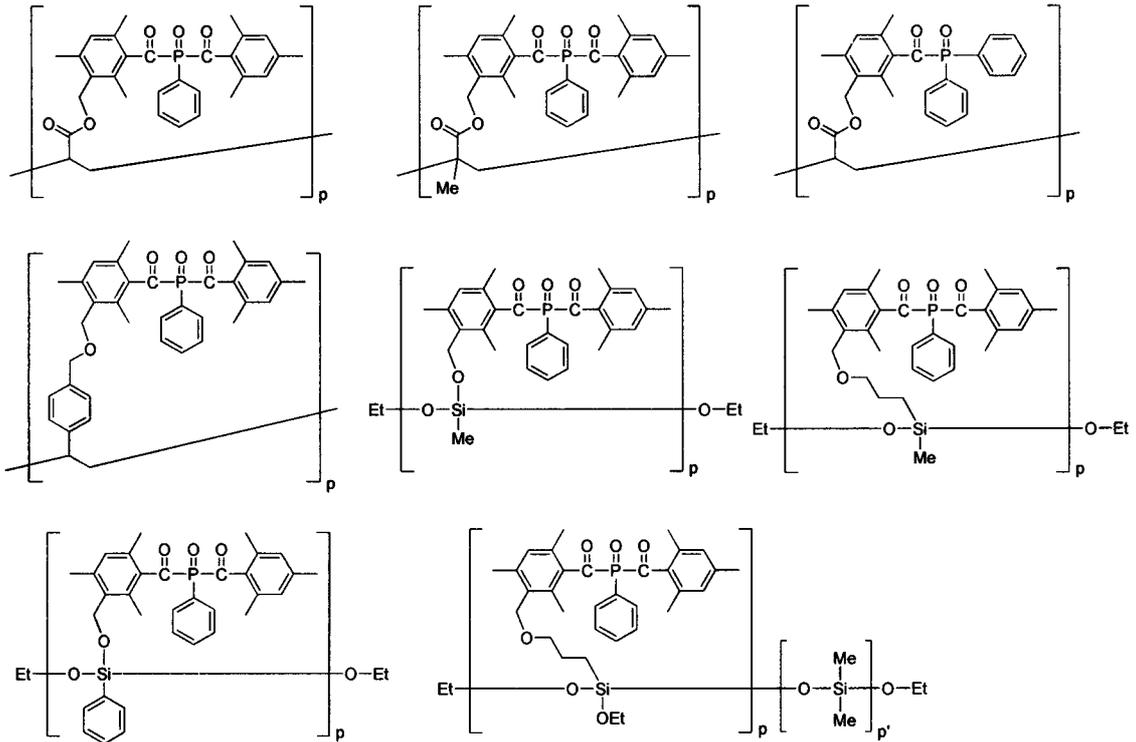
[0026]



[0027]

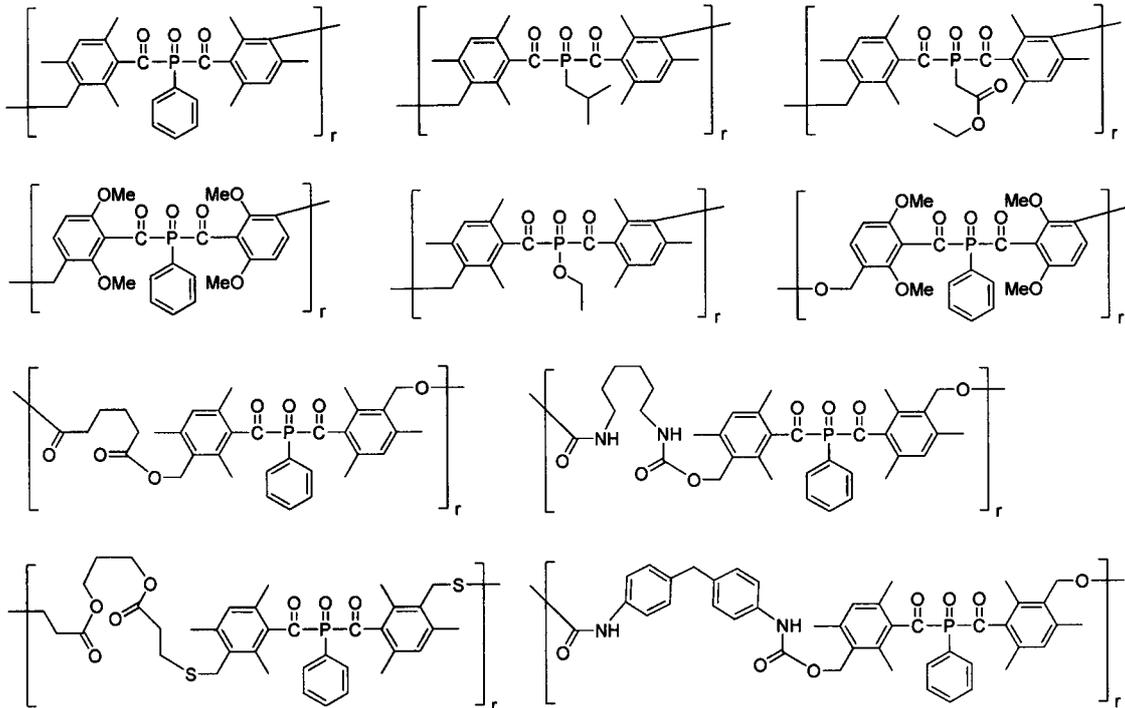


[0028]



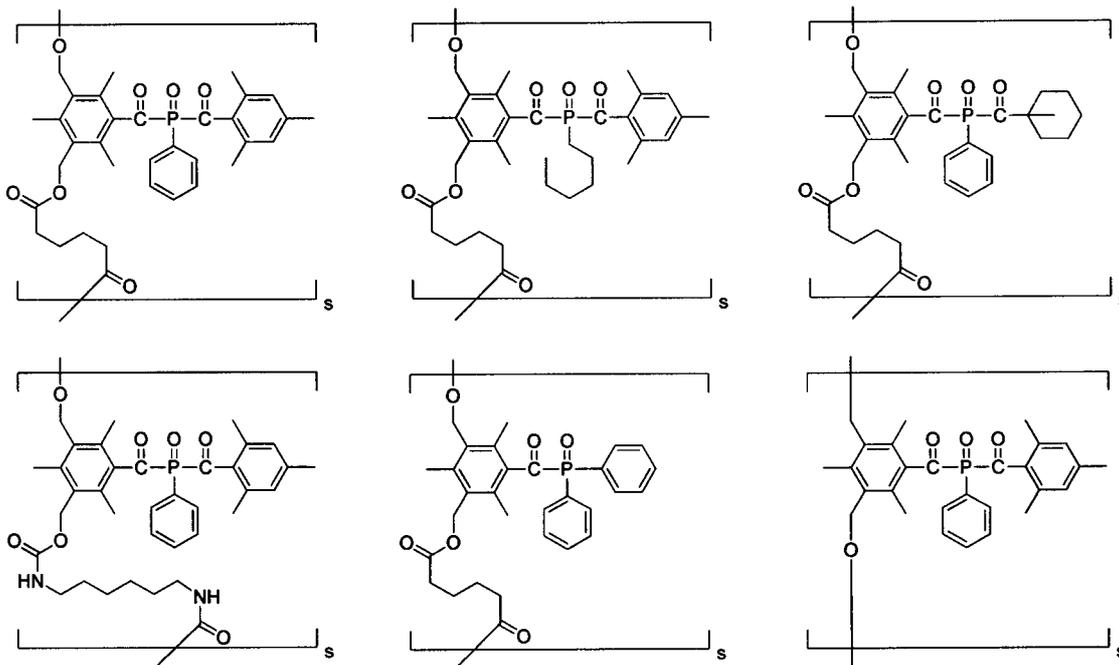
[0029] 通式(II)化合物包括但不限于下述示例性结构:

[0030]



[0031] 通式(III)化合物包括但不限于下述示例性结构:

[0032]



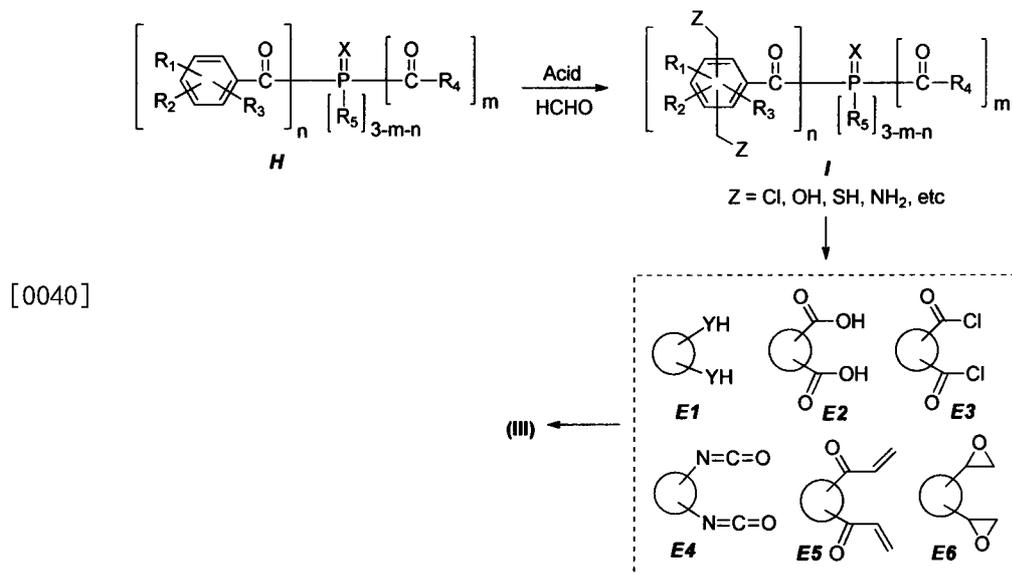
[0033] 令人意外地,在一些已知单体酰基磷氧化合物中,即便强吸电子的酰基磷氧-C(=O)-P(=O)-官能团显著钝化了其含有的芳酰环系,本项申请现已发现依然可以在合适条件下实现对其芳酰环系的直接卤烷基化反应,进而实现系列通式(I-III)化合物的快速而经济实用地制备。

[0034] 通式(I)化合物的制备反应通式如下:从文献已知的单体酰基磷氧化合物A出发,在酸和甲醛作用下发生Friedel-Crafts烷基化反应得到氯甲基化中间体B,这里的酸可以是路易斯酸如三氯化铝,二氯化锌,二氯化镁,三氯化铁,三氯化铟,稀土金属的形式为 $\text{LaHal}_3$ (La代表一个稀土元素,Ha1代表一个卤素原子)的卤化物或形式为 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的磺酸盐等,或是无机或有机的质子酸例如盐酸,硫酸,磷酸,甲酸,乙酸,磺酸。

[0035] B和形式为YH的阴离子( $\text{Y}=\text{O}, \text{S}$ )或其等价物发生取代反应生成化合物C。由此得到的结构B和C代表了两个关键的酰基磷氧化合物分子砌块。B的氯苄官能团和C的苄醇官能团与一系列多元(硫)醇E1,多元羧酸E2,多元酰氯E3,多元异氰酸酯E4,多元不饱和羰基化合物E5,或多元环氧化物E6反应即可制备一些通式(I)化合物。具体而言,对本领域从业专业技术人员所熟知的化学官能团转化反应是,B可以和E1或E2发生取代反应;而C可以和E2和E3发生酯化反应,和E4和E5发生加成反应,和E6发生环氧开环反应。C同时可衍生为合适的含有酰基磷氧结构的可聚合的不饱和酯或不饱和烯烃或氯硅烷单元,进而经由自由基或水解聚合反应制备高分子型(I)结构。例如,C和不饱和酰氯或不饱和羧酸酯化得到结构D,D即可在自由基引发剂存在下聚合得到高分子型(I)目标分子。



子砌块型中间体I(其中Z是Cl,OH,SH,NH<sub>2</sub>等),I和E1-E6聚合反应得到结构(III)。这里的酸可以是路易斯酸如三氯化铝,二氯化锌,二氯化镁,三氯化铁,三氯化铟,稀土金属的形式为LaHal<sub>3</sub>(La代表一个稀土元素,Ha1代表一个卤素原子)的卤化物或形式为La(OTf)<sub>3</sub>的磺酸盐等,或是无机或有机的质子酸例如盐酸,硫酸,磷酸,甲酸,乙酸,磺酸。



[0041] 本项申请同时披露一类合适的辐射(紫外光或可见光或电子束或X-射线或等价光源)固化体系。这样的体系包含至少一种可聚合的含烯键不饱和组分,且包含至少一种通式(I-III)化合物为光引发剂或光引发剂组分之一。以体系中含烯键不饱和组分总量每100份重量计算,含有的通式(I-III)化合物的合适的量是0.01-25重量份,优选0.1-10重量份。本项申请披露的合适辐射固化体系包含的可聚合的含烯键不饱和组分是可以通过该双键的自由基聚合反应被交联的化合物或混合物,这种含烯键不饱和组分可以是单体,低聚物或预聚物,或是它们的混合物或共聚物。

[0042] 这样的合适辐射固化体系还可以含有根据实际需要所添加的无机或有机填充剂和/或着色剂(例如颜料或染料等),以及其它添加剂(例如紫外线吸收剂,光稳定剂,阻燃剂,流平剂,或消泡剂等)和溶剂等任意成分。

[0043] 合适的自由基聚合的单体是例如含烯键可聚合单体,包括但不限于(甲基)丙烯酸酯,丙烯醛,烯炔,共轭双烯炔,苯乙烯,马来酸酐,富马酸酐,乙酸乙烯酯,乙烯基吡咯烷酮,乙烯基咪唑,(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酸衍生物例如(甲基)丙烯酰胺,乙烯基卤化物,亚乙烯基卤化物等。合适的预聚物和低聚物包括但不限于(甲基)丙烯酰官能基的(甲基)丙烯酸共聚物,聚氨酯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,聚酯(甲基)丙烯酸酯,不饱和聚酯,聚醚(甲基)丙烯酸酯,硅氧烷(甲基)丙烯酸酯,环氧树脂(甲基)丙烯酸酯等。其合适的数均分子量可在例如500至10000间变动,优选500-5000取值范围。

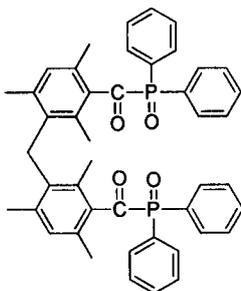
[0044] 与已知文献方法相比,本发明披露的化合物具有突出的结构新颖性,制备方法简捷高效性,反应条件温和性,以及光引发活性的高效性和环境友好性。

### 【具体实施方式】

[0045] 下面结合具体实施例进一步说明本发明要点。

[0046] 实施例一:

[0047]



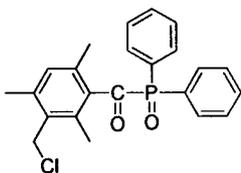
[0048] 将350毫克TPO溶解于2毫升氯仿中,依次加入100毫克多聚甲醛和200毫克无水三氯化铝,体系升温至60摄氏度回流反应17小时,加入5毫升水淬灭反应,分离有机相,水相用5毫升氯仿萃取三次,合并有机相,无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,脱除溶剂后残余物在硅胶柱色谱上以乙酸乙酯/正己烷(1:4至3:1)为洗脱液梯度淋洗,得到181毫克目标产物。

[0049] 核磁共振数据:<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,300MHz):8.01-7.95(m,8H),7.54-7.44(m,12H),6.77(s,2H),3.92(s,2H),2.04(s,6H),1.89(s,6H),1.80ppm(s,6H);

[0050] <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>,75MHz):220.3(d,J=287Hz),139.3,137.6,137.1,135.4,133.3,132.3,131.8,131.7,131.6,131.0,130.1,128.9,128.7,128.5,76.6,21.1,19.1,18.2ppm.

[0051] 实施例二:

[0052]



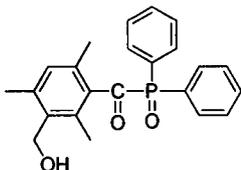
[0053] 自实施例一实验同时分离得到108毫克该目标产物。

[0054] 核磁共振数据:<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,300MHz):8.06-7.99(m,4H),7.62-7.27(m,6H),6.89(s,1H),4.59(s,2H),2.39(s,3H),2.13(s,3H),1.97ppm(s,3H);

[0055] <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>,75MHz):290(d,J=290Hz),140.0,137.7,137.2,134.9,134.4,132.5,132.4,132.2,131.8,131.7,130.7,130.3,129.8,129.4,128.8,128.6,126.2,76.6,40.2,19.4,16.6ppm.

[0056] 实施例三:

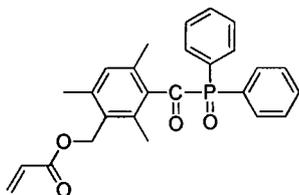
[0057]



[0058] 将214毫克实施例一化合物和120毫克碳酸钾置于5毫升1/1体积比的四氢呋喃/水溶剂中,在室温下搅拌反应,用TLC跟踪监测至原料消失(约2小时)。脱除溶剂,残余物和1/1体积比的二氯甲烷/水混合振摇,分离有机相,水相用二氯甲烷萃取2次,合并有机相,硫酸镁干燥,过滤,脱除溶剂后残余物在硅胶柱色谱上以乙酸乙酯/正己烷(1:2至3:1)为洗脱液梯度淋洗,得到137毫克淡黄色油状目标产物。HRMS高分辨质谱:理论值C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>P(M+H):379.1463;实测值:379.1471。

[0059] 实施例四:

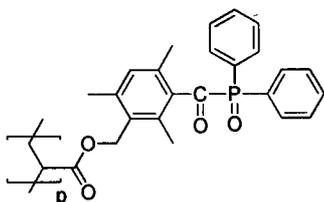
[0060]



[0061] 在氮气保护下,将350毫克实施例三化合物置于20毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中,冷却到零度,缓缓向其加入含有90毫克新鲜蒸馏的丙烯酰氯的2毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液,加入175微升 $\text{Et}_3\text{N}$ 和2毫克DMAP后反应液搅拌2小时。混合液回至室温继续反应1小时后倒入50毫升水中,分离有机相,用20毫升 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取水相2次,合并有机相后用饱和食盐水洗涤并在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 上干燥,过滤浓缩得到的粗产物以乙酸乙酯和正己烷为洗脱液在硅胶柱色谱上分离得到淡黄色油状产物,产率83%。HRMS高分辨质谱:理论值 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}(\text{M}+\text{H})$ :433.1569;实测值:433.1574。

[0062] 实施例五:

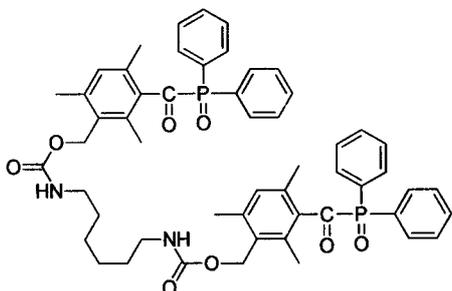
[0063]



[0064] 在氮气保护下,将76毫克实施例四化合物置于4毫升甲苯中,加入7毫克AIBN后混合液在60摄氏度搅拌反应2小时。减压脱除溶剂后即定量地得到淡黄色粉末目标聚合产物。

[0065] 实施例六:

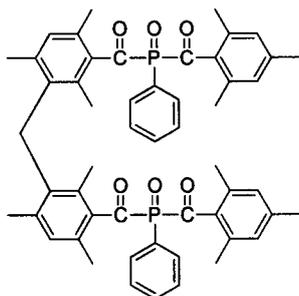
[0066]



[0067] 在氮气保护下将378毫克实施例三化合物和15毫克的双丁基锡双月桂酯混合于2毫升二氧六环溶剂中,向其滴加84毫克1,6-己二异氰酸酯在1毫升二氧六环中的溶液。滴毕缓缓升温至70摄氏度反应2小时。减压脱除溶剂后残余物直接在硅胶柱色谱上以乙酸乙酯和己烷(3/1)为洗脱液分离得到210毫克淡黄色腊状目标产物。HRMS高分辨质谱:理论值 $\text{C}_{54}\text{H}_{59}\text{O}_8\text{P}_2\text{N}_2(\text{M}+\text{H})$ :925.3747;实测值:925.3754。

[0068] 实施例七:

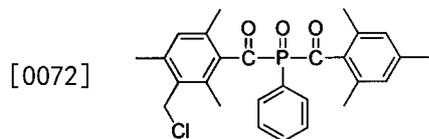
[0069]



[0070] 参照实施例一的反应条件,自420毫克BAPO在5毫升氯仿中和150毫克多聚甲醛及

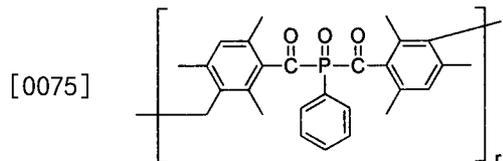
280毫克无水三氯化铝反应制备避光下硅胶柱色谱分离得到了137毫克黄色固体产物。HRMS高分辨质谱:理论值 $C_{53}H_{55}O_6P_2(M+H)$ :849.3474;实测值:849.3479。

[0071] 实施例八:



[0073] 在实施例七的反应中同时分离得到了164毫克该目标产物,黄色油状液体。HRMS高分辨质谱:理论值 $C_{27}H_{29}ClO_3P(M+H)$ :467.1543;实测值:467.1552。

[0074] 实施例九:



[0076] 在实施例七的反应中同时分离得到了74毫克黄色无定型粉末状该聚合物。

[0077] 实施例十:

[0078] 依照下述的重量百分比配制光辐射固化测试样品:28份:环氧丙烯酸酯;35份:聚酯丙烯酸酯;5份:己二醇二丙烯酸酯;5份:季戊四醇三丙烯酸酯;23份:二氧化钛颜料;4份:选取的实施例酰基磷氧光引发剂化合物。

[0079] 取部分上述混合物充分研磨均匀后喷涂在白色基板上,在空气下形成约20微米的涂层。以250W高压汞灯为光源于距离样品12厘米处辐照。指压刮擦法判定涂层完全固化情况。上述实施例化合物一,三,四,五,六,七和九均引发膜层固化完全,显示了良好的光敏引发性能。