



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115583931 B

(45) 授权公告日 2024.03.15

(21) 申请号 202211192253.4

C08F 2/48 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.28

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103819583 A, 2014.05.28

申请公布号 CN 115583931 A

CN 104817653 A, 2015.08.05

CN 109305951 A, 2019.02.05

(43) 申请公布日 2023.01.10

审查员 王伟民

(73) 专利权人 湖北固润科技股份有限公司

地址 448000 湖北省荆门市化工循环产业园(荆门市掇刀区白庙街道办事处冯庙村三组)

(72) 发明人 庞玉莲 樊书珩 邹应全 孙逊

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王丹丹 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07D 311/18 (2006.01)

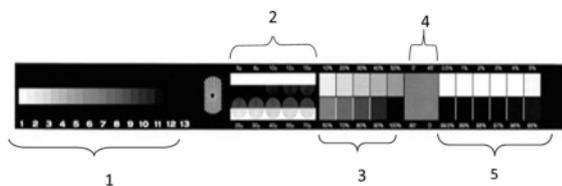
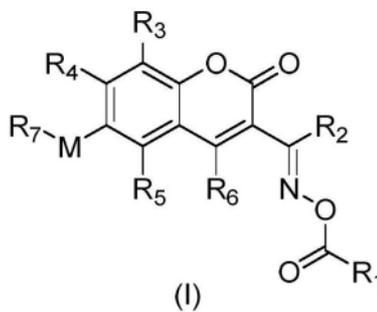
权利要求书6页 说明书43页 附图1页

(54) 发明名称

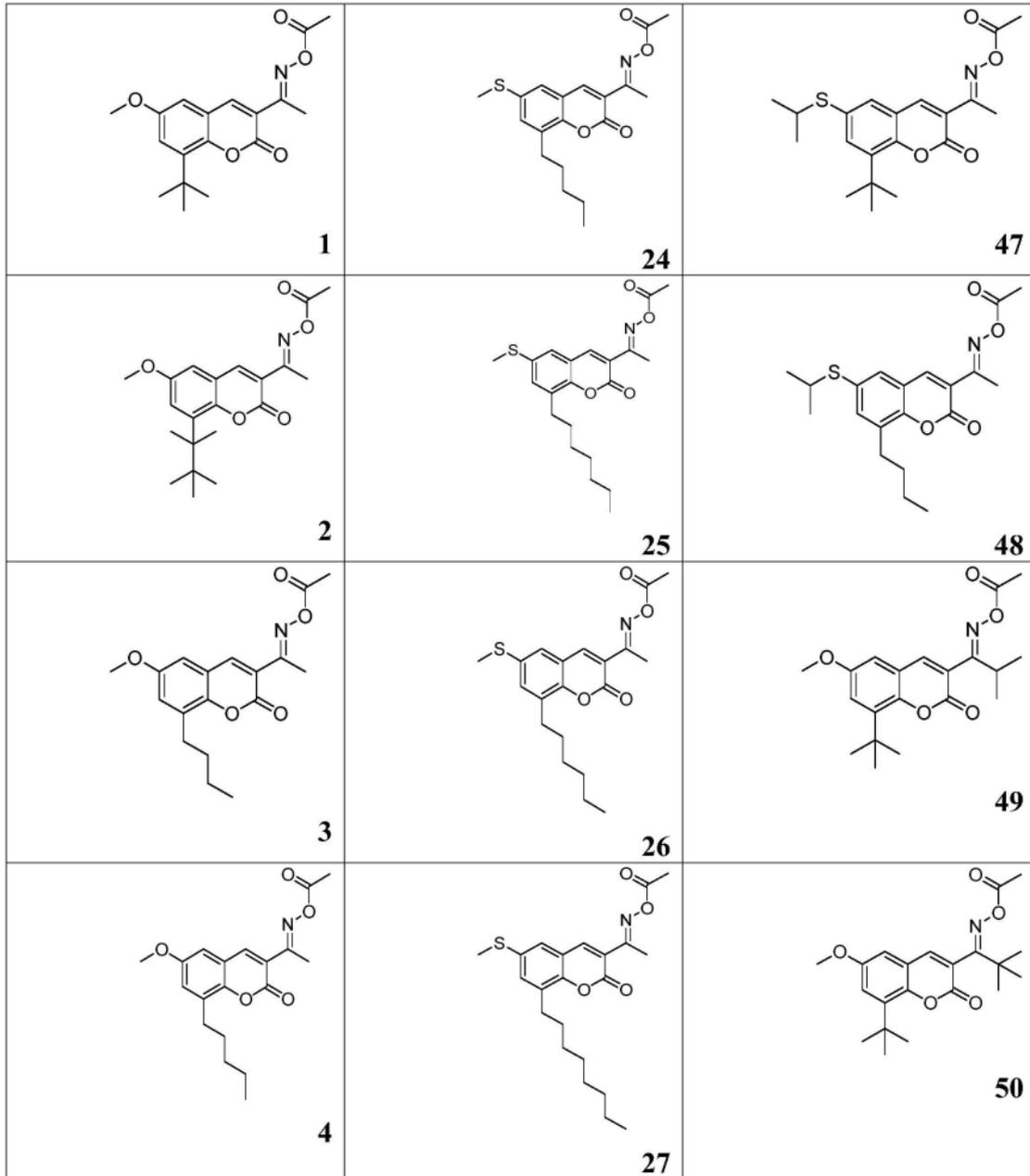
醚官能化香豆素脲酯类化合物及其制备和应用

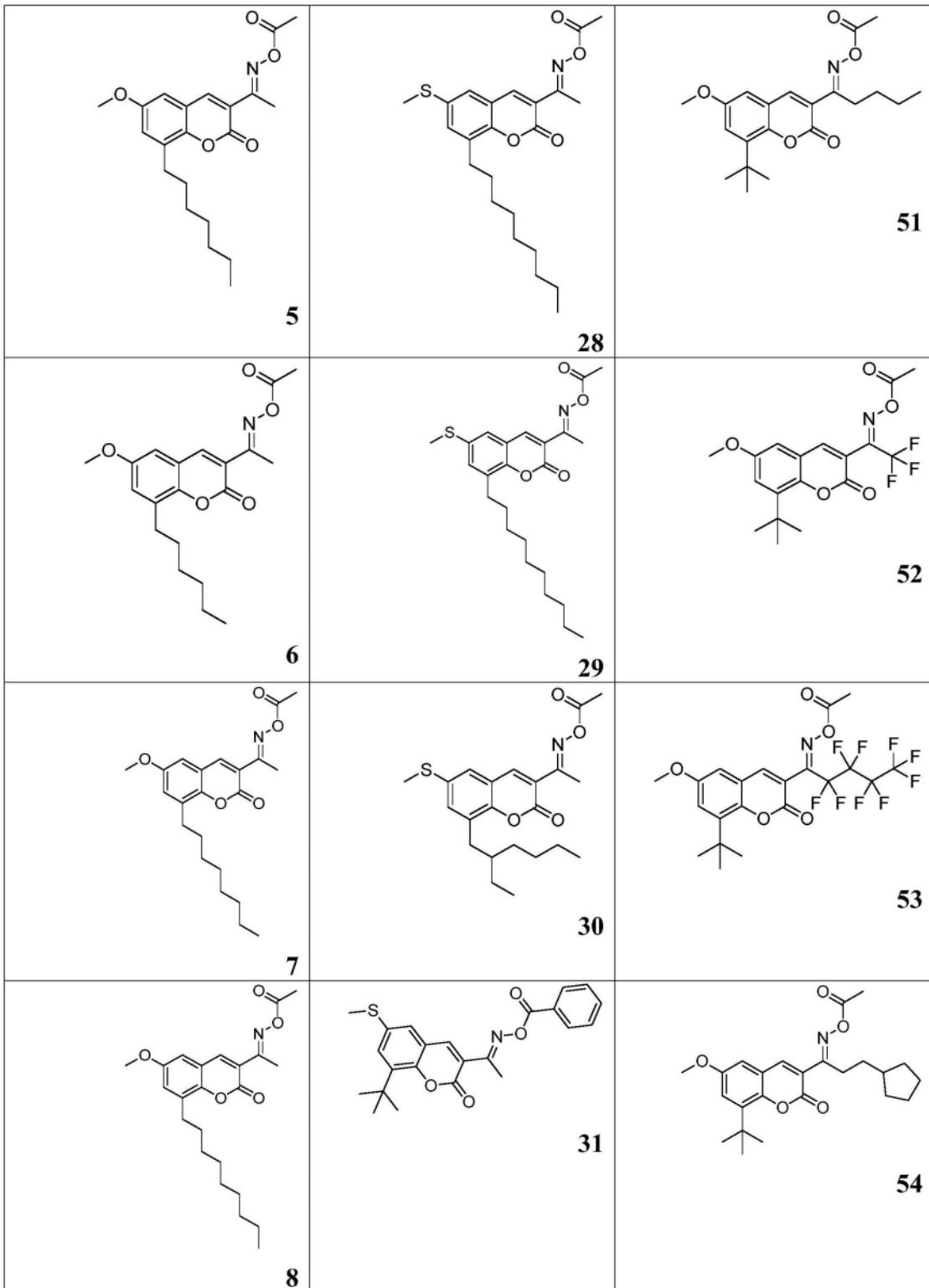
(57) 摘要

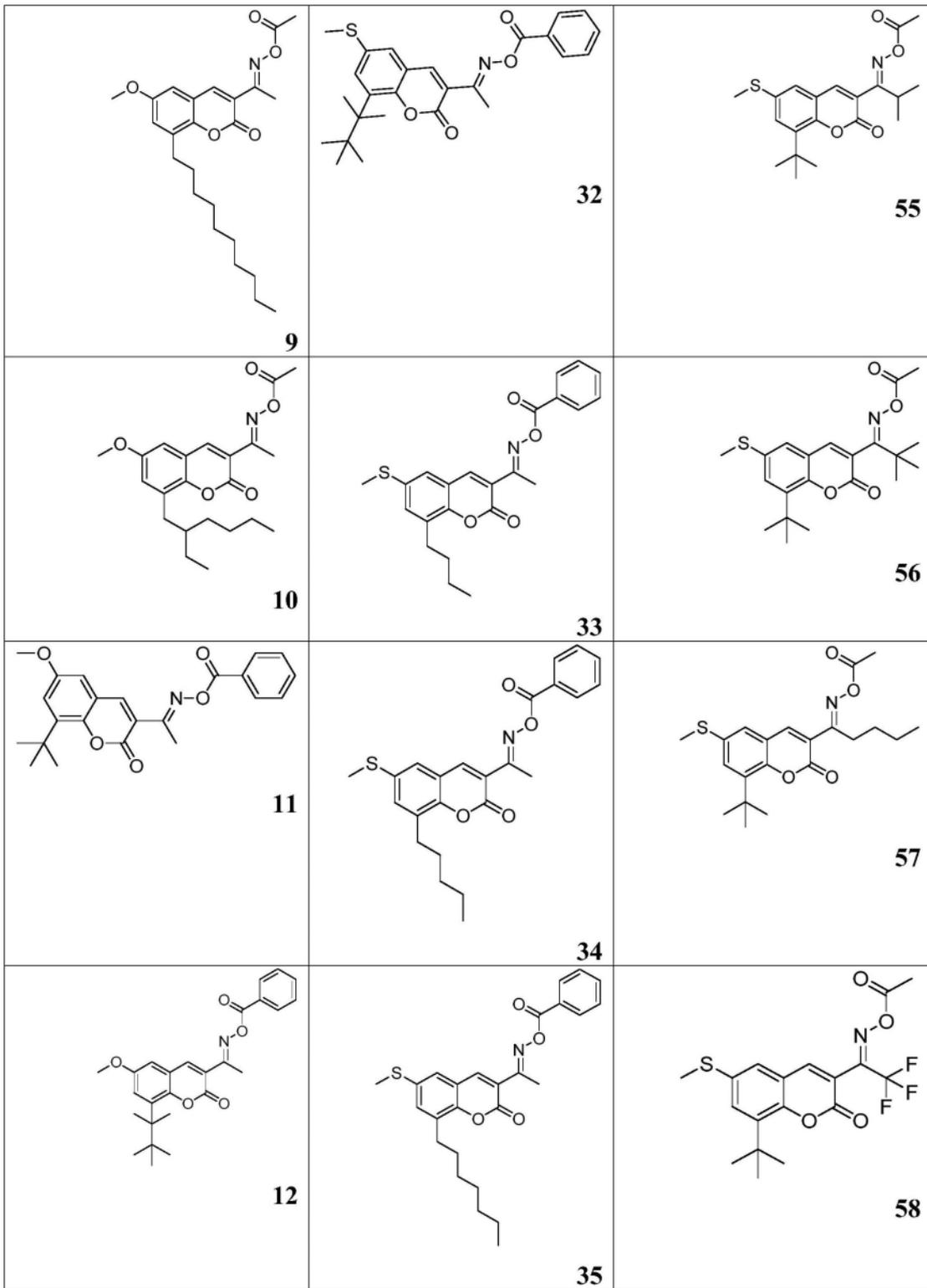
本发明涉及一种式(I)的醚官能化香豆素脲酯类化合物,其中各变量如说明书中所定义。该类化合物能够在300-550nm,尤其是365-450nm范围内具有较好的感光吸收,吸收光能后能够迅速发生光化学反应,在数秒内引发可聚合单体进行聚合,并在10分钟(特别是3分钟)内使聚合反应完成,在感光性方面具有明显优势并且具有良好的热稳定性、储存稳定性和溶解性,从而适合用作UV-VIS LED光源固化的光引发剂。本发明还涉及式(I)的醚官能化香豆素脲酯类化合物的制备方法及其用途,该类化合物可作为光引发剂,尤其适用于UV-VIS LED光源固化。

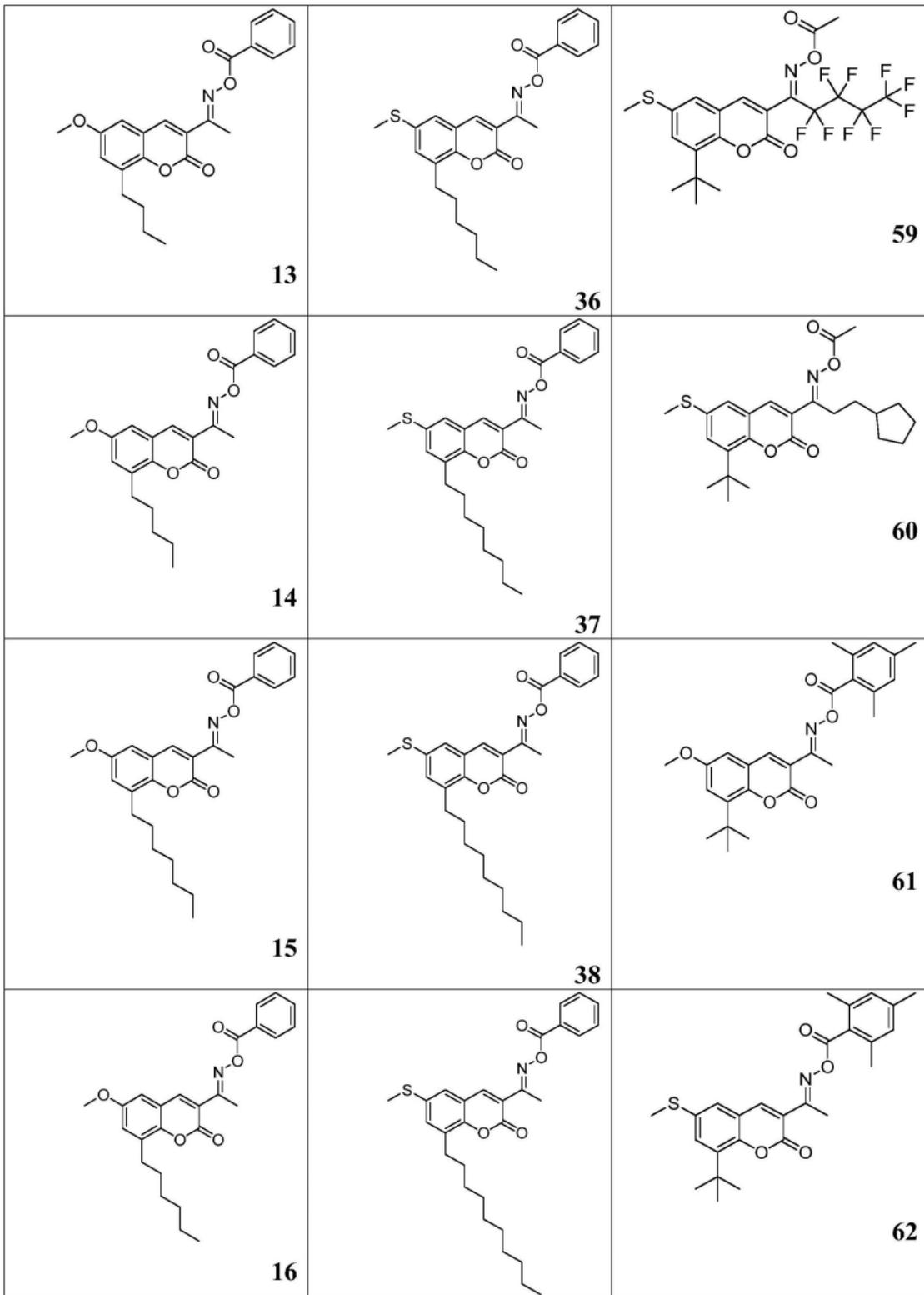


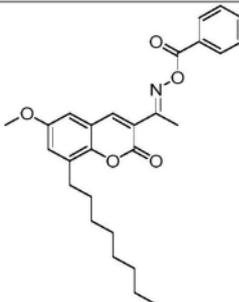
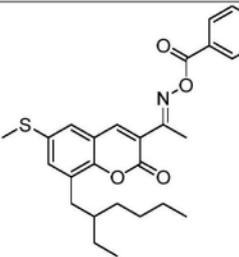
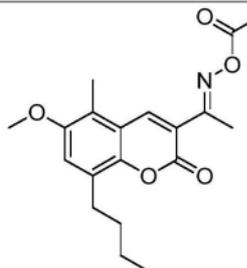
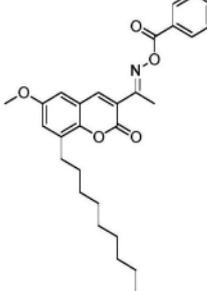
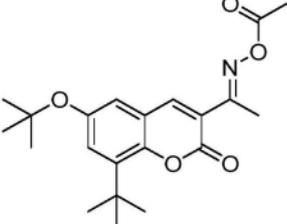
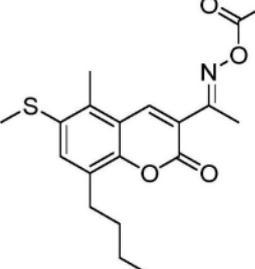
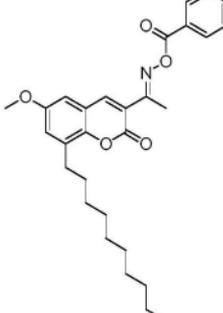
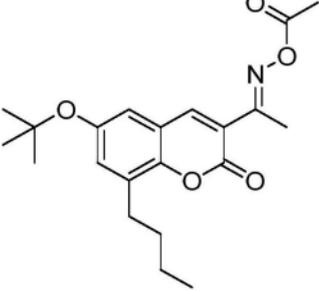
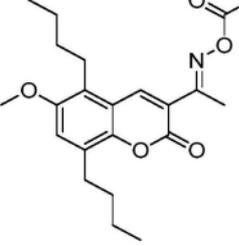
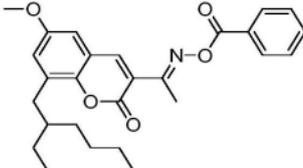
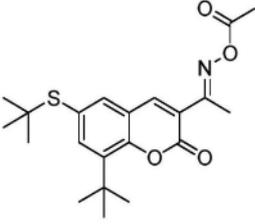
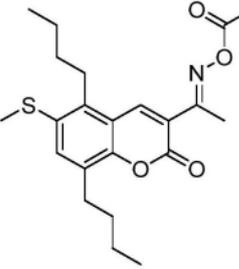
1. 醚官能化香豆素脞酯化合物,其中所述醚官能化香豆素脞酯化合物选自下组:

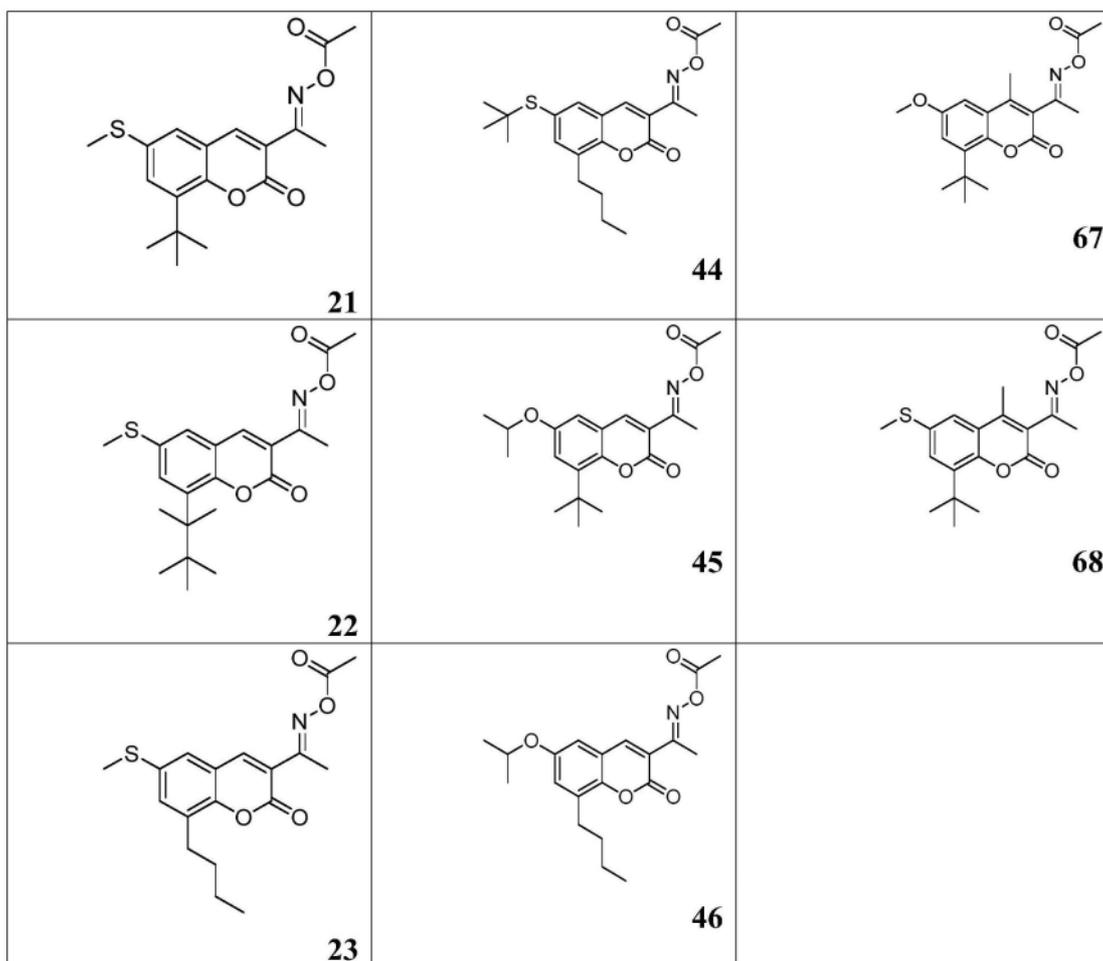








 <p style="text-align: right;">17</p>	 <p style="text-align: right;">39</p>	 <p style="text-align: right;">63</p>
 <p style="text-align: right;">18</p>	 <p style="text-align: right;">41</p>	 <p style="text-align: right;">64</p>
 <p style="text-align: right;">19</p>	 <p style="text-align: right;">42</p>	 <p style="text-align: right;">65</p>
 <p style="text-align: right;">20</p>	 <p style="text-align: right;">43</p>	 <p style="text-align: right;">66</p>



2. 根据权利要求1的醚官能化香豆素脞酯化合物作为光引发剂的用途。

3. 根据权利要求1的醚官能化香豆素脞酯化合物在UV-VIS LED光源固化体系中作为光引发剂的用途。

4. 根据权利要求1的醚官能化香豆素脞酯化合物在辐射波长为300-550nm的光源固化体系中作为光引发剂的用途。

5. 根据权利要求1的醚官能化香豆素脞酯化合物在辐射波长为365-475nm的光源固化体系中作为光引发剂的用途。

6. 一种包含至少一种根据权利要求1的醚官能化香豆素脞酯化合物的可光固化组合物。

7. 可由权利要求6的可光固化组合物得到的固化材料。

8. 一种制备光固化材料的方法,其包括用辐射波长为300-550nm的光源对权利要求6的可光固化组合物进行辐照。

9. 一种制备光固化材料的方法,其包括用辐射波长为365-475nm的光源对权利要求6的可光固化组合物进行辐照。

10. 一种制备光固化材料的方法,其包括用UV-VIS LED光源对权利要求6的可光固化组合物进行辐照。

醚官能化香豆素脲酯类化合物及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于光固化技术领域,涉及醚官能化香豆素脲酯类化合物,该类化合物可用作光引发剂,尤其适用于UV-VIS LED光源固化。本发明还涉及醚官能化香豆素脲酯类化合物的制备及其应用。

背景技术

[0002] 光引发剂又称光敏剂或光固化剂,是一类能在紫外光区(250-400nm)或可见光区(400-600nm)吸收一定波长的能量,产生自由基、阳离子等,从而引发单体聚合交联固化的化合物。作为光固化体系的重要组分,光引发剂虽然在光固化体系中含量低,却是其中的关键组分,对光固化速度起决定作用,还必须满足不同光固化条件和应用的需要。它关系到配方体系在光辐照时能否迅速交联固化,从而由液态转变为固态。同时,随着光固化技术已广泛应用在涂料、油墨、微电子、印刷等传统领域以及制备激光录像及三维元件等新型领域,并且随着UV-VIS LED光源固化技术的不断研发,为了满足UV-VIS LED光源固化技术的广泛应用需求,需要开发适用于UV-VIS LED光源的光引发剂。

[0003] 对本领域技术人员而言,脲酯类光引发剂作为自由基光引发剂,因其活性突出且具有优异的感光性能成为近年来逐渐受到重视的一类光引发剂。目前常见的商业化产品有脲酯OXE01和OXE02(均来自BASF),这两个产品具有优异的光引发活性,但是它们的紫外吸收范围相对偏短(250-350nm),不能满足目前日益发展的UV-VIS LED光源的需求,尤其是并不适用于UV-VIS LED光源(例如365nm、385nm、395nm、405nm、425nm、450nm、475nm)的需求。

[0004] 此外,也有一些关于脲酯类光引发剂的专利,例如CN10277527A披露了一种二苯硫醚酮脲酯类光引发剂及其制备方法,CN102492059A公开了取代的二苯硫醚酮脲酯类光引发剂等等。但是大多数引发剂的紫外吸收波长也停留在250-350nm,仍旧无法与日益发展的长波长LED光源匹配。另外,CN104817653A披露了一种适用于UV-LED光源固化的香豆素脲酯类化合物,然而研究表明此类化合物的热稳定性不及OXE-01。此外,目前报道的用于UV-VIS LED光源固化体系的脲酯光引发剂并不多,且脲酯的黄变现象仍然没有得到解决,这就大大限制了脲酯类光引发剂的应用。

[0005] 有鉴于此,研究和开发具有更高性能的脲酯类光引发剂仍是该领域的核心工作,尤其是开发适用于目前迅速发展的UV-VIS LED光源并具有高感光性、高稳定性且易于制备的脲酯类光引发剂成为目前脲酯类光引发剂的研究方向。

发明内容

[0006] 鉴于现有技术存在的问题,本发明的发明人在适用于UV-VIS LED光源(辐射波长为300-550nm,尤其是365-475nm)固化的光引发剂方面进行了广泛而又深入的研究,以期找到一种能够替代OXE01和OXE02以更合适UV-VIS LED光源固化且感光性能优异,具有良好热稳定性和溶解性的光引发剂。

[0007] 本发明人发现,通过在特定位置将特定醚官能团结构部分引入特定结构香豆素类化合物中形成一种新型醚官能化香豆素酯类化合物,其能够在300-550nm,尤其是365-475nm范围内具有较好的感光吸收,吸收光能后能够迅速发生光化学反应,在数秒内引发可聚合单体进行聚合,并在10分钟(特别是3分钟)内使聚合反应完成,因此在感光性方面具有明显优势,并且具有良好的热稳定性、储存稳定性和溶解性,从而适合用作 UV-VIS LED光源固化的光引发剂。

[0008] 本发明目的正是基于前述发现得以实现。

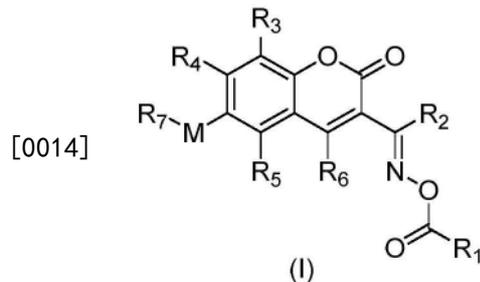
[0009] 因此,本发明的一个目的是提供一种醚官能化香豆素酯类化合物,该类化合物的吸收波长不仅适合UV-VIS LED光源辐射固化,而且还具有很好的热稳定性、储存稳定性和溶解性。

[0010] 本发明的另一目的是提供制备本发明醚官能化香豆素酯类化合物的方法。

[0011] 本发明的再一目的是提供本发明醚官能化香豆素酯类化合物作为光引发剂或光敏剂的用途。

[0012] 实现本发明上述目的的技术方案可以概括如下:

[0013] 1. 式 (I) 的醚官能化香豆素酯化合物:



[0015] 其中:

[0016] M为氧或硫原子;

[0017] R_1 分别独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_2 - C_{10} 烯基,其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_2 - C_{10} 烯基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代;

[0018] R_2 分别独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基,其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代;

[0019] R_3 分别独立地表示 C_4 - C_{10} 烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_4 - C_6 环烷基,其中前述 C_4 - C_{10} 烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_4 - C_6 环烷基任选地被卤素取代;

[0020] R_4 分别独立地表示氢、或任选被卤素取代的 C_1 - C_4 烷基;

[0021] R_5 、 R_6 分别独立地表示氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基,其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代;

[0022] R_7 相互独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基或 C_6 - C_{10} 芳基,其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基或 C_6 - C_{10} 芳基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代。

[0023] 2. 根据第1项的醚官能化香豆素酯化合物,其中:

[0024] R_1 分别独立地表示 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_8 芳基或 C_2-C_8 烯基,其中前述 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_8 芳基或 C_2-C_8 烯基任选地被卤素、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧(硫)基取代,

[0025] 优选 R_1 分别独立地表示 C_1-C_4 烷基、苯基或 C_2-C_4 烯基,其中前述 C_1-C_4 烷基、苯基或 C_2-C_4 烯基任选地被氟、氯、溴和 C_1-C_4 烷基取代;和/或

[0026] R_2 分别独立地表示 C_1-C_8 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_3-C_6 环烷基,其中前述 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_3-C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧(硫)基取代,

[0027] 优选 R_2 分别独立地表示 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_6 环烷基、 C_5-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_5-C_6 环烷基,其中前述 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_6 环烷基、 C_5-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_5-C_6 环烷基任选地被氟、氯、溴和 C_1-C_4 烷基取代;和/或

[0028] R_4 分别独立地表示氢或任选被氟、氯和溴取代的 C_1-C_4 烷基,优选 R_4 为氢;和/或

[0029] R_5 、 R_6 分别独立地表示氢、 C_1-C_8 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_3-C_6 环烷基,其中前述 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_3-C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧(硫)基取代,

[0030] 优选 R_5 、 R_6 分别独立地表示氢、 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_6 环烷基、 C_5-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_5-C_6 环烷基,其中前述 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_6 环烷基、 C_5-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基或 C_1-C_2 烷基- C_5-C_6 环烷基任选地被氟、氯和溴取代;和/或

[0031] R_7 相互独立地表示 C_1-C_8 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷基- C_3-C_6 环烷基或 C_6-C_8 芳基,其中 C_1-C_4 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_6 环烷基- C_1-C_2 烷基、 C_1-C_2 烷基- C_3-C_6 环烷基或 C_6-C_8 芳基任选地被卤素、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧(硫)基取代,

[0032] 优选 R_7 分别独立地表示 C_1-C_4 烷基或苯基,其中前述 C_1-C_4 烷基或苯基任选地被氟、氯、溴和 C_1-C_4 烷基取代。

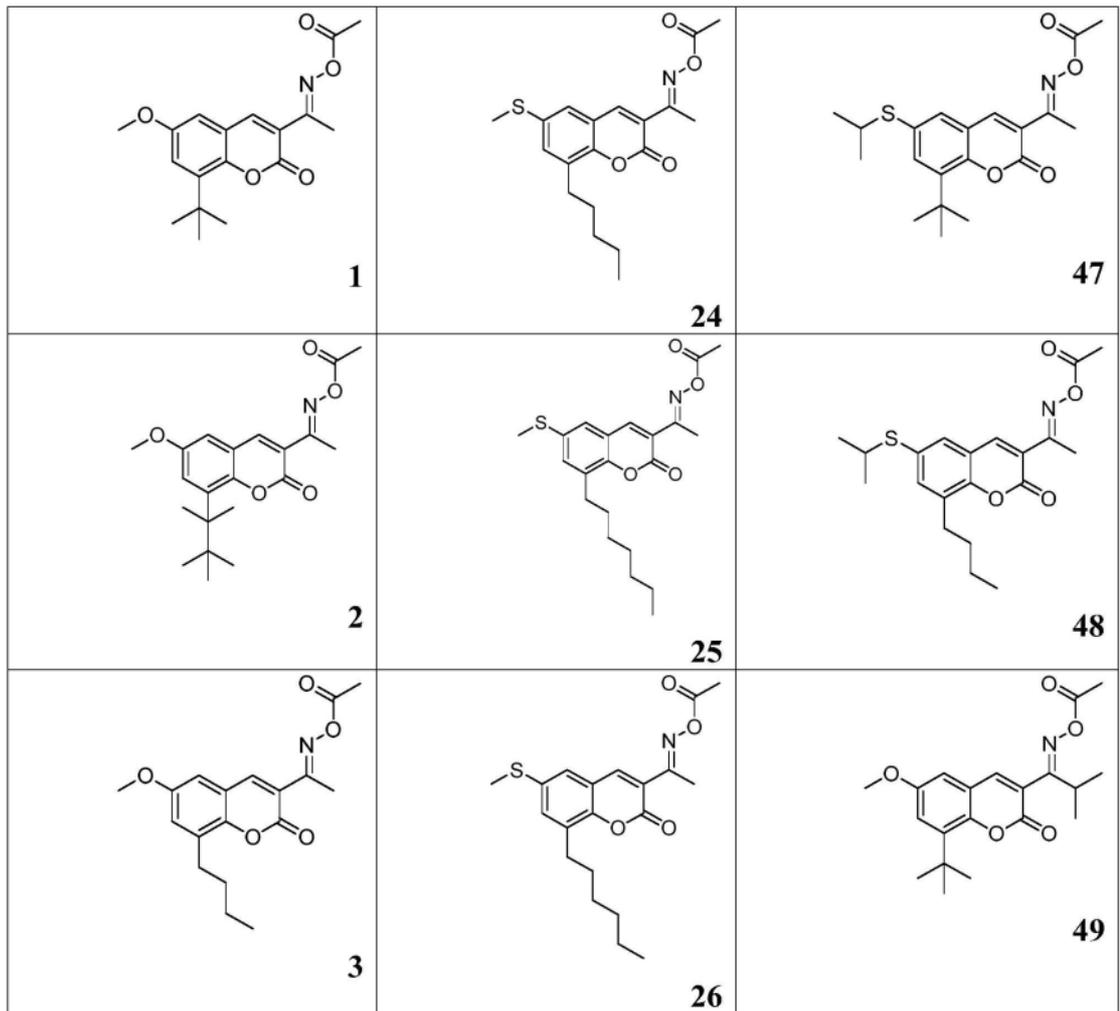
[0033] 3. 根据第1或2项的醚官能化香豆素脞酯化合物,其中:

[0034] R_3 分别独立地表示 C_4-C_8 烷基,优选 C_4-C_6 烷基,尤其是 C_4 烷基,其中前述 C_4-C_8 烷基、 C_4-C_6 烷基或 C_4 烷基任选地被氟、氯和溴取代。

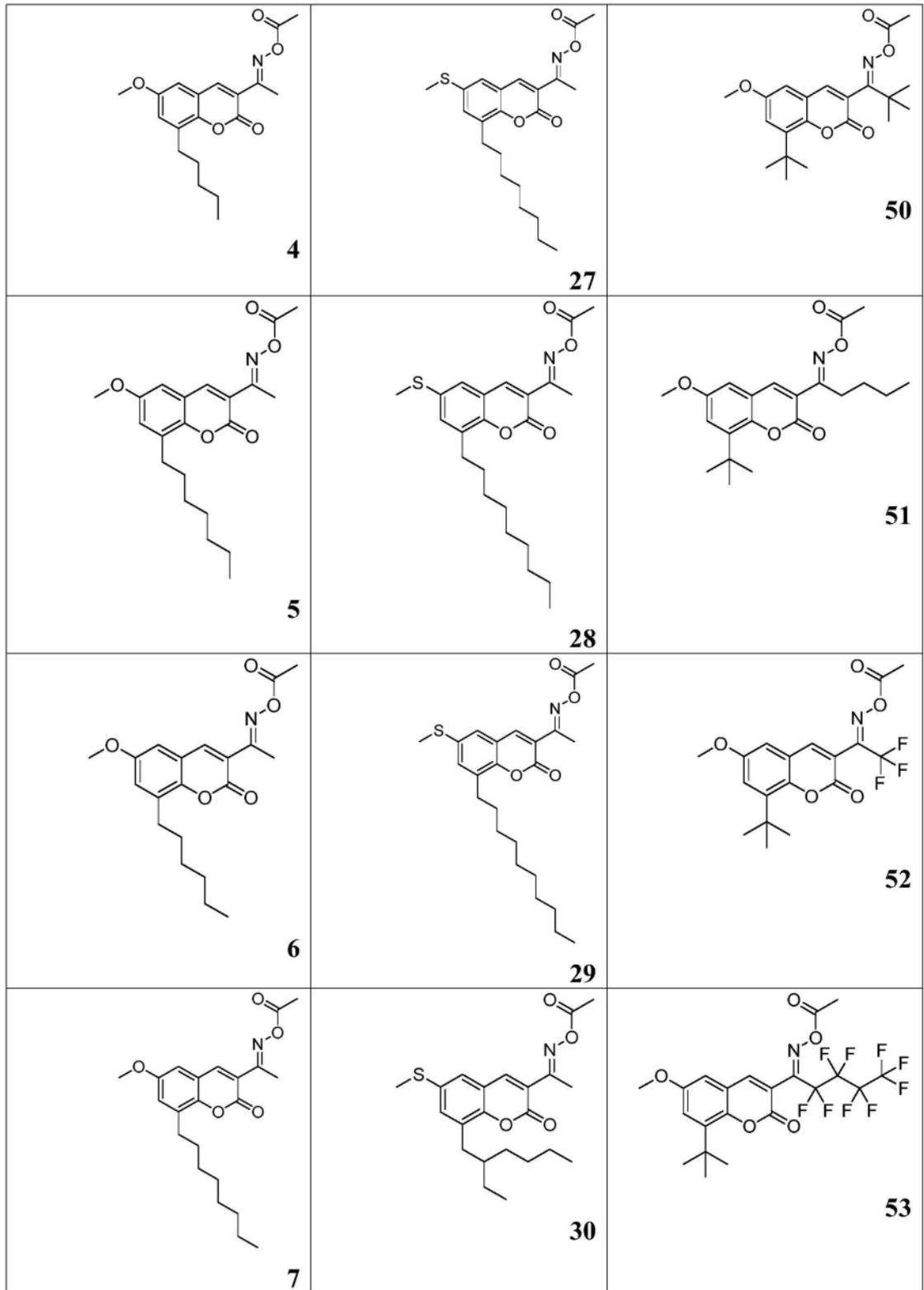
[0035] 4. 根据第1-3项中任一项的醚官能化香豆素脞酯化合物,其中 R_3 为叔丁基。

[0036] 5. 根据第1-4项中任一项的醚官能化香豆素脞酯化合物,其中所述醚官能化香豆素脞酯化合物选自下组:

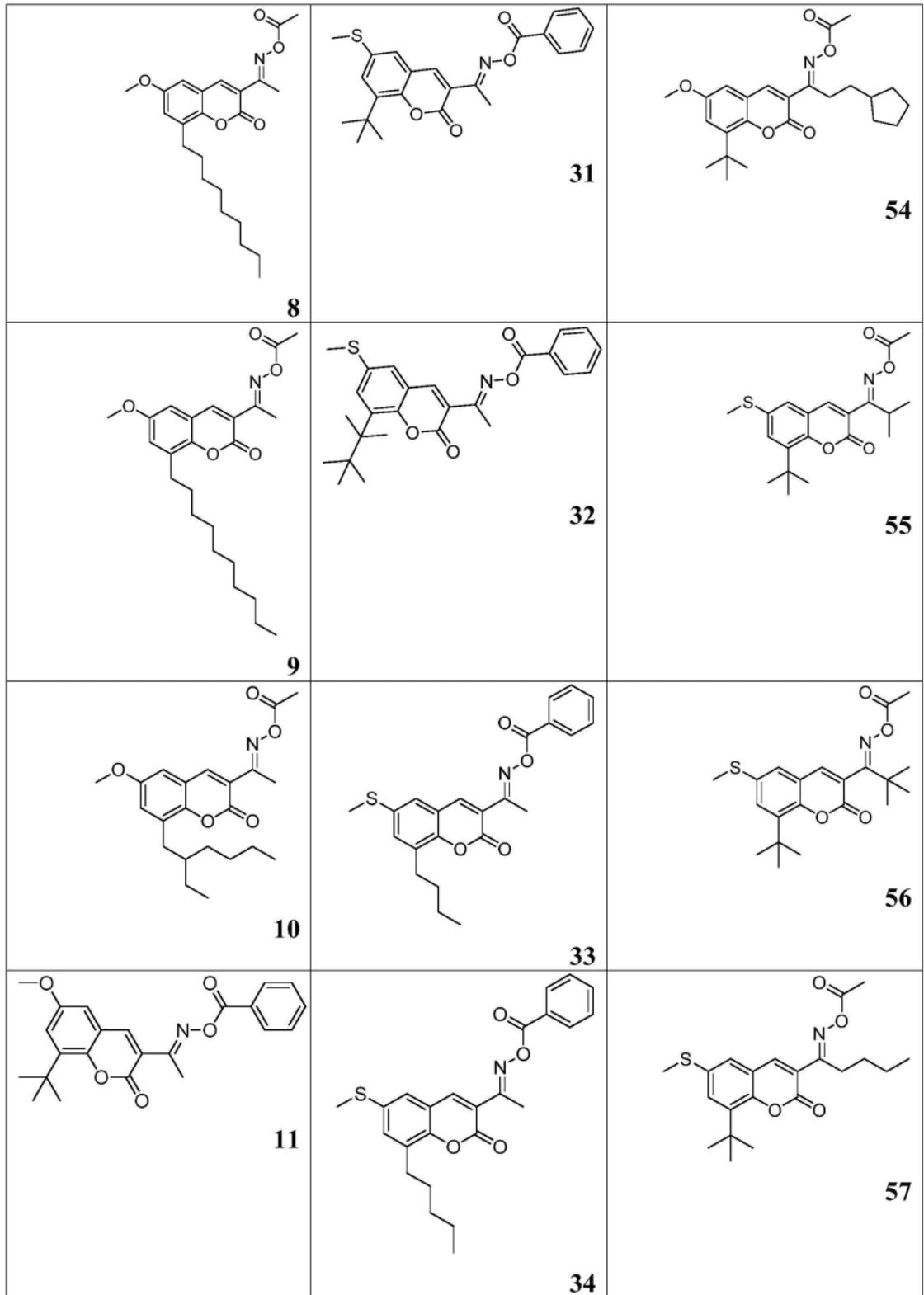
[0037]



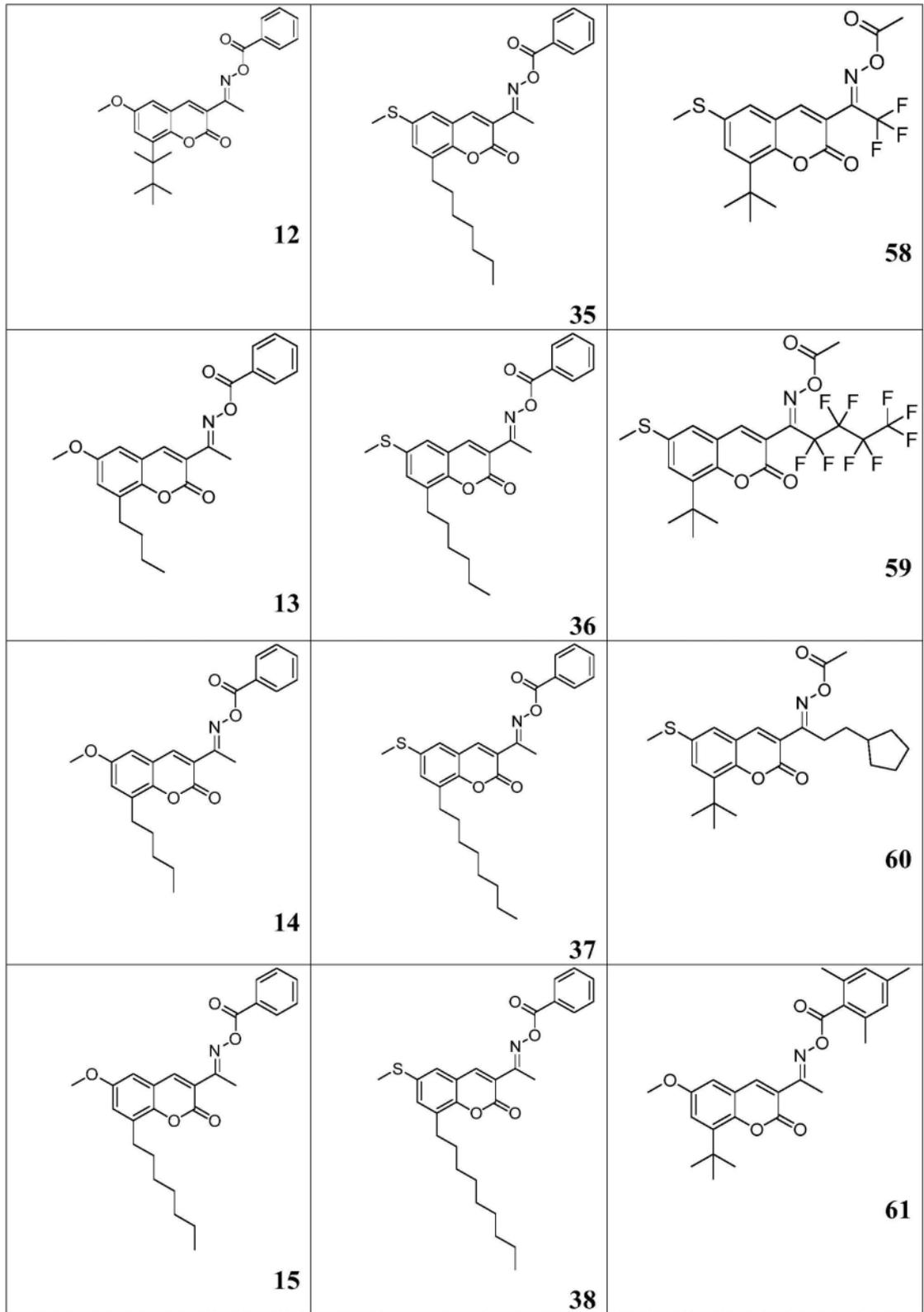
[0038]



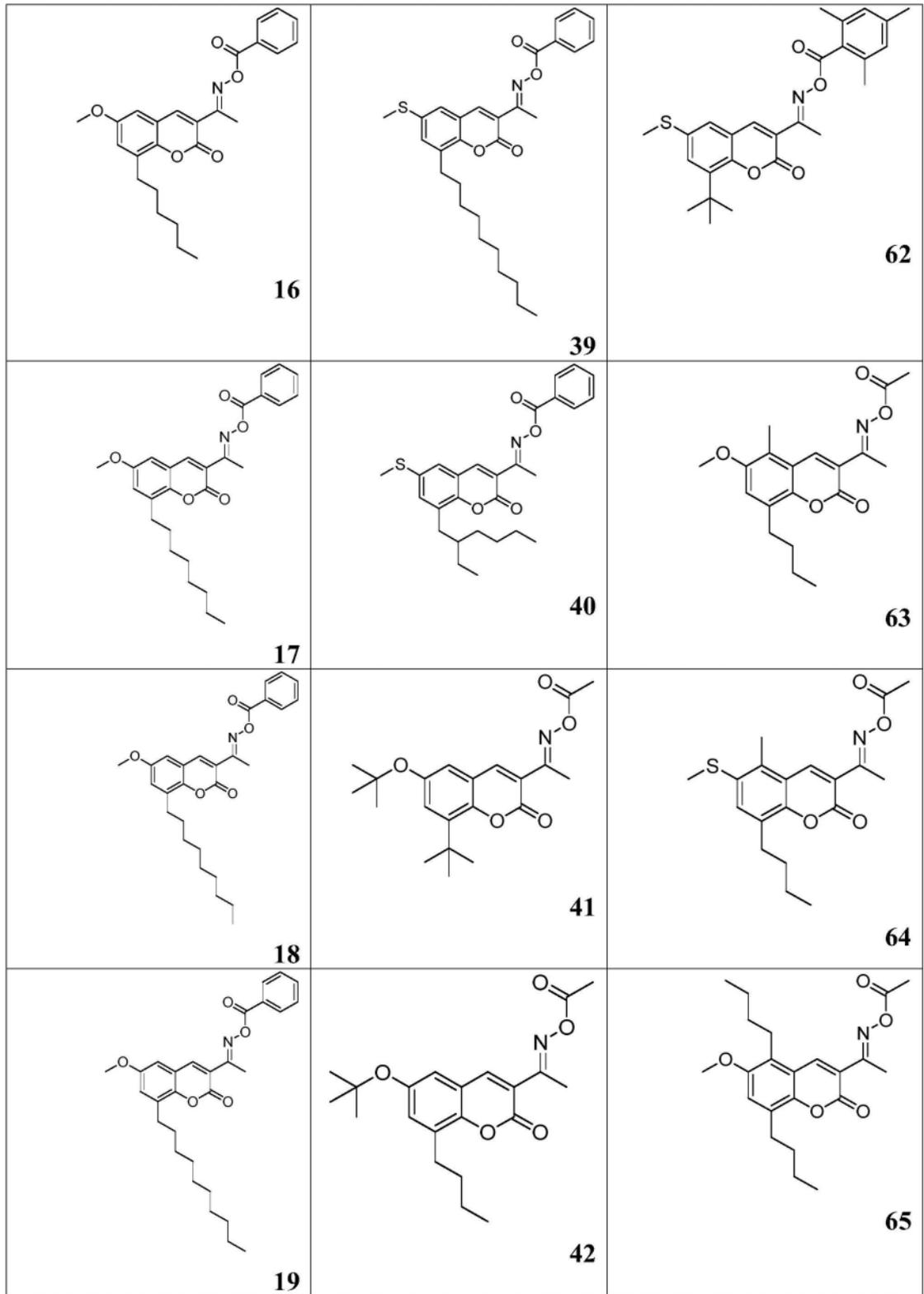
[0039]

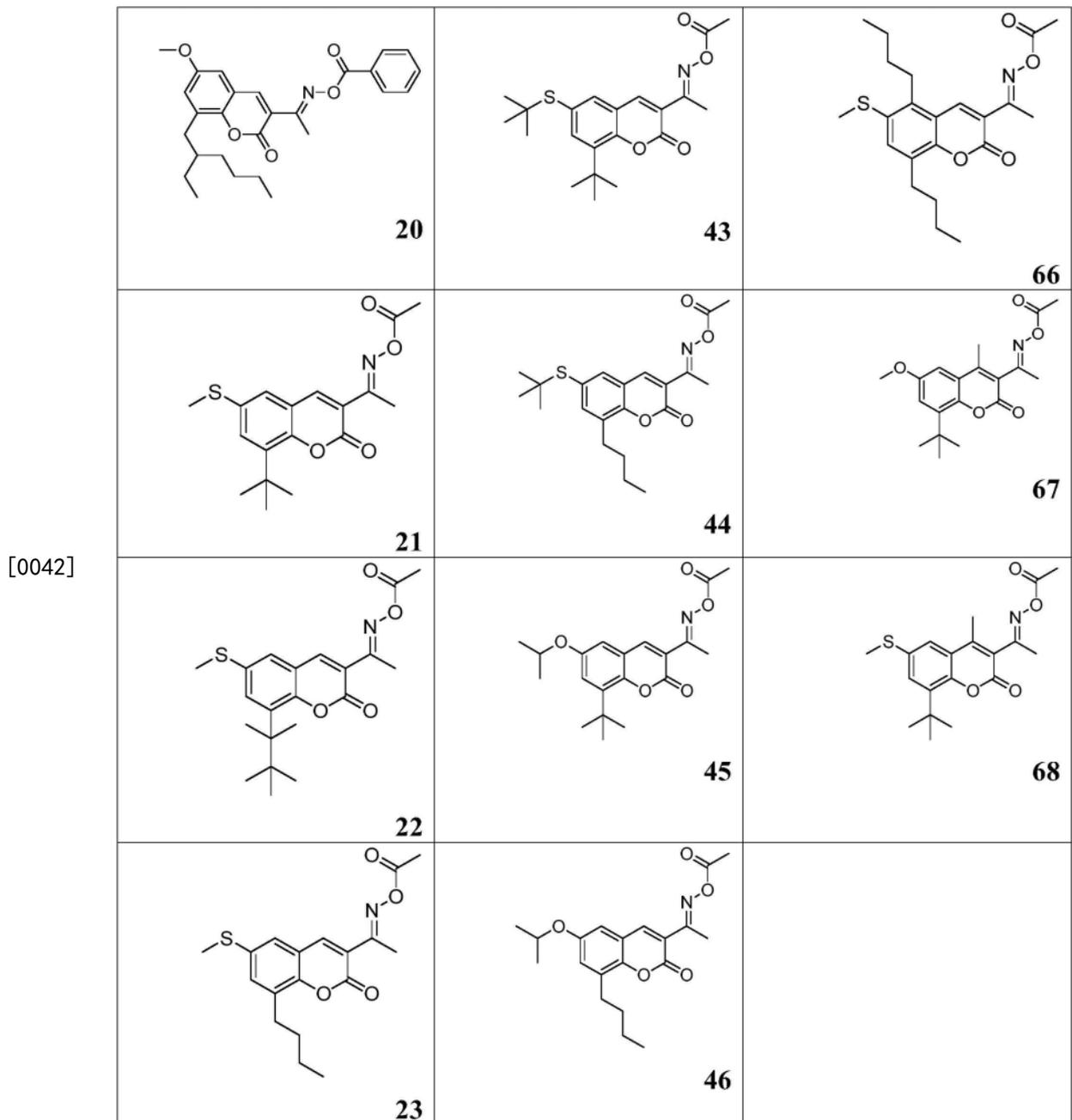


[0040]



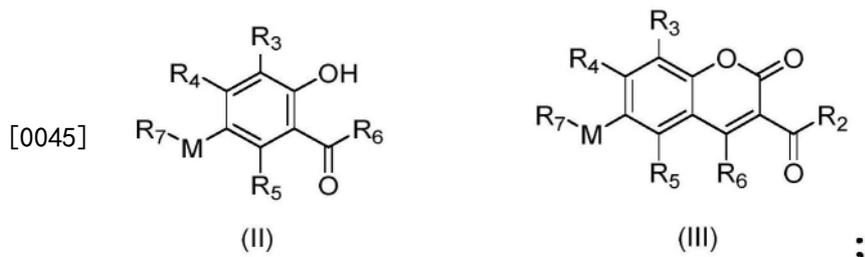
[0041]





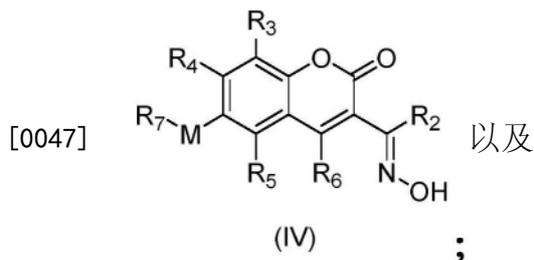
[0043] 6. 一种制备如第1-5项中任一项的醚官能化香豆素肟酯化合物的方法,包括以下步骤:

[0044] (1) 克脑文盖尔 (Knoevenagel) 缩合反应:使式 (II) 化合物与 R_2-COCH_2COOR ($R=C_1-C_6$ 烷基) 进行克脑文盖尔缩合反应,得到式 (III) 化合物:



[0046] (2) 肟化反应:使式 (III) 化合物与羟胺和/或盐酸羟胺进行肟化反应,得到式 (IV)

化合物



[0048] (3) 酯化反应:将式(IV)化合物酯化,得到式(I)化合物,

[0049] 其中上述各式中的参数如第1-5项中任一项所定义。

[0050] 7. 根据第6项的方法,其中步骤(1)的克脑文盖尔缩合反应在选自下组的一种或多种催化剂存在下进行:胺类如伯胺、仲胺、叔胺及其相应的铵盐,优选哌啶;无机碱如氢氧化钠、碳酸钠;无机盐如氟化钾、磷酸铝、磷酸氢二铵;路易斯酸和叔胺结合物如TiCl₄/哌啶或TiCl₄/三乙胺。

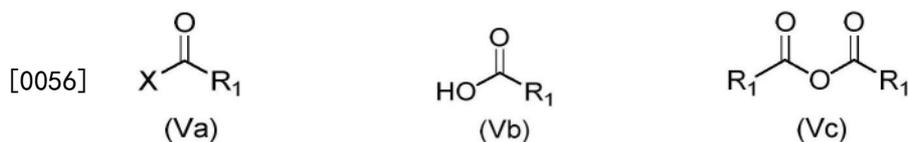
[0051] 8. 根据第6或7项的方法,其中在步骤(1)的克脑文盖尔缩合反应中,式(II)化合物与R₂-COCH₂COOR(R=C₁-C₆烷基),优选乙酰乙酸乙酯的摩尔比为1:0.1-1:1.5,优选1:0.3-1:1。

[0052] 9. 根据第6-8项中任一项的方法,其中步骤(2)的脲化反应在乙酸钠、吡啶、哌啶、三乙胺和/或四甲基氢氧化铵作为催化剂存在下进行。

[0053] 10. 根据第6-9项中任一项的方法,其中在步骤(2)的脲化反应中,式(III)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺的摩尔比为1:2.5-1.25:2,优选1:2.2-1.1:2。

[0054] 11. 根据第6-10项中任一项的方法,其中:

[0055] 步骤(3)的酯化采用选自下式(Va)、(Vb)和(Vc)化合物的酯化试剂进行:



[0057] 其中X为卤素,尤其是氯,R₁如第1-5项中任一项所定义。

[0058] 12. 根据第6-11项中任一项的方法,其中步骤(3)的酯化反应在选自下组的一种或多种催化剂存在下进行:硫酸、高氯酸、氯化锌、三氯化铁、吡啶、对甲基苯磺酸、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、叔丁醇钠、乙醇钠、氢化钠、氢化钾、氢化钙和叔胺,例如三烷基胺,如三甲胺和三乙胺。

[0059] 13. 根据第6-12项中任一项的方法,其中在步骤(3)的酯化反应中,式(IV)化合物与选自式(Va)、(Vb)和(Vc)化合物的酯化试剂的摩尔比为1:1.2-1:2.0,优选1:1.4-1:1.8。

[0060] 14. 根据第1-5项中任一项或者根据第6-13中任一项的方法获得的醚官能化香豆素脲酯化合物作为光引发剂的用途,尤其是在UV-VIS LED光源固化体系中作为光引发剂的用途,特别是在辐射波长为300-550nm,尤其是365-475nm的光源固化体系中作为光引发剂的用途。

[0061] 15. 一种包含至少一种根据第1-5项中任一项或者根据第6-13中任一项的方法获得的醚官能化香豆素脲酯化合物的可光固化组合物。

[0062] 16. 可由第15项的可光固化组合物得到的固化材料。

[0063] 17. 一种制备光固化材料的方法, 其包括用辐射波长为300-550nm, 尤其是365-475nm的光源, 例如UV-VIS LED光源对第15项的可光固化组合物进行辐照。

附图说明:

[0064] 图1为乌格拉 (Ugra) 晒版测试条的示意图, 其中

[0065] 1—连续密度梯尺段,

[0066] 2—阴阳微米等线同心圆线圈段,

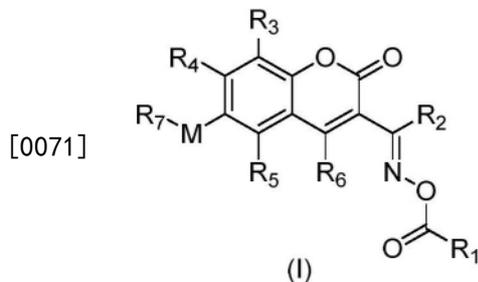
[0067] 3—全阶调网点段,

[0068] 4—重影控制段, 和

[0069] 5—高光、暗调控制段。

具体实施方式

[0070] 根据本发明的第一个方面, 提供了一种式 (I) 的醚官能化香豆素脲酯化合物:



[0072] 其中:

[0073] M为氧或硫原子;

[0074] R_1 分别独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_2 - C_{10} 烯基, 其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_2 - C_{10} 烯基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代;

[0075] R_2 分别独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基, 其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代;

[0076] R_3 分别独立地表示 C_4 - C_{10} 烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_4 - C_6 环烷基, 其中前述 C_4 - C_{10} 烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_4 - C_6 环烷基任选地被卤素取代;

[0077] R_4 分别独立地表示氢或任选被卤素取代的 C_1 - C_4 烷基;

[0078] R_5 、 R_6 分别独立地表示氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基, 其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代;

[0079] R_7 相互独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基或 C_6 - C_{10} 芳基, 其中前述 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基- C_3 - C_6 环烷基或 C_6 - C_{10} 芳基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代。

[0080] 本发明特定的式 (I) 醚官能化香豆素脲酯化合物既包含香豆素基结构部分, 又包含脲酯类结构部分。该化合物在300-550nm, 尤其是365-475nm范围内具有较好的感光吸

收,吸收光能后能够迅速发生裂解生成活性自由基,持续引发聚合,在数秒内引发可聚合单体进行聚合,并在10分钟(特别是3分钟)内使聚合反应完成,因此在感光性方面具有明显优势,并且具有良好的热稳定性、储存稳定性和溶解性,从而适合用作UV-VIS LED光源固化的光引发剂。

[0081] 在本发明中,前缀“C_n-C_m”在每种情况下表示该基团中包含的碳原子数为n-m个。

[0082] “卤素”是指氟、氯、溴和碘。在本发明中,优选卤素是氟、氯、溴或其组合。

[0083] 本文所用的术语“C_n-C_m烷基”是指具有n-m个,如1-10个碳原子的支化或未支化饱和和烃基,例如甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基及其异构体等。

[0084] 本文所用术语“C₆-C_m芳基”是指含有6-m个碳原子,如6-10个碳原子的单环或双环芳族烃基,例如苯基、甲苯基、乙苯基、丙苯基、丁苯基、二甲苯基、甲基乙基苯基、二乙基苯基、甲基丙基苯基、萘基及其异构体等。

[0085] 本文所用术语“C₂-C_m烯基”是指具有2-m个,例如2-10个碳原子并且具有一个位于任何位置的双键的支化或未支化不饱和和烃基,例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基及其异构体等。

[0086] 本文所用术语“C₃-C_m环烷基”是指具有3-m个,如3-10个环碳原子的饱和脂环族单环基团,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基及其异构体等。

[0087] 术语“C₃-C_m环烷基-C_n-C_m烷基”表示被C₃-C_m环烷基取代的C_n-C_m烷基,此时两个m可相同或不同,其中C_n-C_m烷基和C₃-C_m环烷基适用本文的定义。C₃-C_m环烷基-C_n-C_m烷基可以是C₃-C₆环烷基-C₁-C₄烷基,例如环丙基甲基、环丙基乙基、环丙基丙基、环丙基丁基、环丁基甲基、环丁基乙基、环丁基丙基、环丁基丁基、环戊基甲基、环戊基乙基、环戊基丙基、环戊基丁基、环己基甲基、环己基乙基、环己基丙基、环己基丁基及其异构体等。

[0088] 术语“C_n-C_m烷基-C₃-C_m环烷基”表示被C_n-C_m烷基取代的C₃-C_m环烷基,此时两个m可相同或不同,其中C_n-C_m烷基和C₃-C_m环烷基适用本文的定义。C_n-C_m烷基-C₃-C_m环烷基可以是C₁-C₄烷基-C₃-C₆环烷基,例如甲基环丙基、乙基环丙基、丙基环丙基、丁基环丙基、甲基环丁基、乙基环丁基、丙基环丁基、丁基环丁基、甲基环戊基、乙基环戊基、丙基环戊基、丁基环戊基、甲基环己基、乙基环己基、丙基环己基、丁基环己基及其异构体等。

[0089] 本文所用术语“C_n-C_m烷氧(硫)基”包括“C_n-C_m烷氧基”和“C_n-C_m烷硫基”,是指在C_n-C_m烷基对应的开链C_n-C_m烷烃的任何碳原子上键合有一个氧原子或一个硫原子作为连接基团的C_n-C_m烷基,如C₁-C₆烷氧(硫)基,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基及其异构体。C₁-C₈烷硫基可以是甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、2-丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、异戊硫基、己硫基及其异构体等。

[0090] 在本发明的一个优选实施方案中, R_1 分别独立地表示 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_8 芳基或 C_2 - C_8 烯基, 其中前述 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_8 芳基或 C_2 - C_8 烯基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代;

[0091] 优选的是, R_1 分别独立地表示 C_1 - C_4 烷基、苯基或 C_2 - C_4 烯基, 其中前述 C_1 - C_4 烷基、苯基或 C_2 - C_4 烯基任选地被氟、氯、溴和 C_1 - C_4 烷基取代。

[0092] 在本发明的一个优选实施方案中, R_2 分别独立地表示 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_3 - C_6 环烷基, 其中前述 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_3 - C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代。

[0093] 优选的是, R_2 分别独立地表示 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_5 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_5 - C_6 环烷基, 其中前述 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_5 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_5 - C_6 环烷基任选地被氟、氯、溴和 C_1 - C_4 烷基取代。

[0094] 在本发明的一个优选实施方案中, R_4 分别独立地表示氢或任选被氟、氯和溴取代的 C_1 - C_4 烷基。

[0095] 优选的是, R_4 为氢。

[0096] 在本发明的一个优选实施方案中, R_5 、 R_6 分别独立地表示氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_3 - C_6 环烷基, 其中前述 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_3 - C_6 环烷基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代。

[0097] 优选的是, R_5 、 R_6 分别独立地表示氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_5 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_5 - C_6 环烷基, 其中前述 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_5 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 烷基- C_5 - C_6 环烷基任选地被氟、氯和溴取代。

[0098] 在本发明的一个优选实施方案中, R_7 相互独立地表示 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基、 C_1 - C_2 烷基- C_3 - C_6 环烷基或 C_6 - C_8 芳基, 其中 C_1 - C_4 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_3 - C_6 环烷基- C_1 - C_2 烷基、 C_1 - C_2 烷基- C_3 - C_6 环烷基或 C_6 - C_8 芳基任选地被卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧(硫)基取代。

[0099] 优选的是, R_7 分别独立地表示 C_1 - C_4 烷基或苯基, 其中前述 C_1 - C_4 烷基或苯基任选地被氟、氯、溴和 C_1 - C_4 烷基取代。

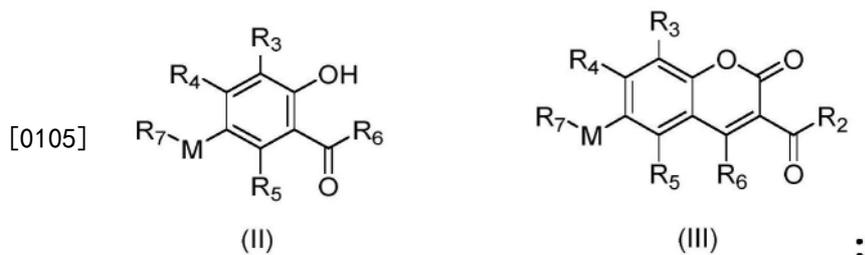
[0100] 在本发明的一个更优选的实施方案中, R_3 分别独立地表示 C_4 - C_8 烷基, 优选 C_4 - C_6 烷基, 尤其是 C_4 烷基, 其中前述 C_4 - C_8 烷基、 C_4 - C_6 烷基、或 C_4 烷基任选地被氟、氯和溴取代。

[0101] 在本发明的一个特别优选的实施方案中, 其中 R_3 为叔丁基。

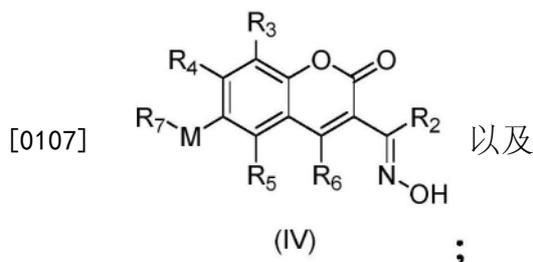
[0102] 在本发明的一些特别优选的实施方案中, 本发明的式 (I) 化合物选自前文所示化合物 1-68。化合物 1-68 分别在实施例 1-68 中制备。

[0103] 根据本发明的第二个方面, 提供了一种制备本发明式 (I) 化合物的方法, 包括以下步骤:

[0104] (1) 克脑文盖尔缩合反应: 使式 (II) 化合物与 R_2 -COCH₂COOR ($R=C_1$ - C_6 烷基) 进行克脑文盖尔缩合反应, 得到式 (III) 化合物:



[0106] (2) 脞化反应:使式(III)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺进行脞化反应,得到式(IV)化合物:



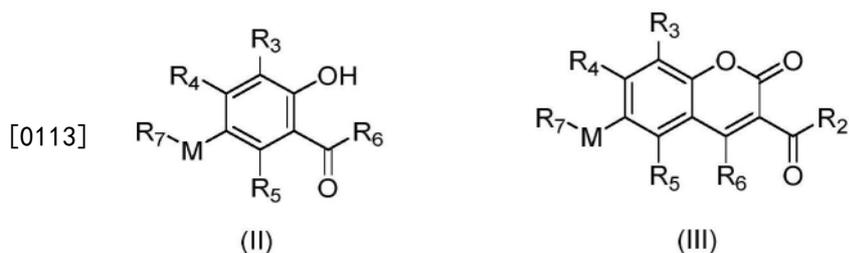
[0108] (3) 酯化反应:将式(IV)化合物酯化,得到式(I)化合物,

[0109] 其中上述各式中的参数如前文所定义。

[0110] 为了制备本发明的式(I)化合物,需要从特定醚官能化的式(II)化合物开始,先进行克脑文盖尔缩合反应得到式(III)的醚官能化香豆素化合物,随后进行脞化反应,以引入脞基,然后将脞基中的羟基经酯化反应转变成相应的酯基,从而获得本发明的醚官能化香豆素脞酯化合物。

[0111] 克脑文盖尔缩合反应

[0112] 式(II)化合物与 R_2-COCH_2COOR ($R=C_1-C_6$ 烷基)在催化剂作用下进行克脑文盖尔缩合反应,得到式(III)化合物:



[0114] 其中上述各式中的参数如对式(I)所定义。

[0115] 克脑文盖尔缩合反应对本领域技术人员而言是常规的。特定的式(II)化合物作为含相邻羟基和羰基的苯环结构,通过克脑文盖尔缩合反应合成香豆素环是常规的。具体而言,通过该反应,结构中的羰基在催化剂作用下发生醛、酮缩合,脱水形成碳碳双键,羟基与 R_2-COCH_2COOR ($R=C_1-C_6$ 烷基),优选乙酰乙酸乙酯的酯键发生交换反应,脱去乙醇形成新的酯键,由此形成香豆素环,从而获得式(III)化合物。

[0116] 为了加速克脑文盖尔缩合反应,上述反应通常在适于克脑文盖尔缩合反应的催化剂存在下进行。作为催化剂,通常使用胺类如伯胺、仲胺、叔胺及其相应的铵盐,优选哌啶;无机碱如氢氧化钠、碳酸钠;无机盐如氟化钾、磷酸铝、磷酸氢二铵;路易斯酸和叔胺结合物如 $TiCl_4$ /哌啶或 $TiCl_4$ /三乙胺。催化剂的用量是常规的,可以通过本领域的常识确定,或者

通过几个例行的预备实验来确定。

[0117] 上述克脑文盖尔缩合反应通常在溶剂中,优选在有机溶剂中进行,优选在非质子性溶剂中进行。对于溶剂类型的选择,没有特别的限制,只要能够将式(II)化合物与 R_2 -COCH₂COOR(R=C₁-C₆烷基),优选乙酰乙酸乙酯溶解并且对克脑文盖尔缩合反应呈化学惰性即可,即不参与该克脑文盖尔缩合反应即可。可采用的溶剂例如有乙醇、乙醚、二甲亚砜、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或丙酮,优选使用乙醇。

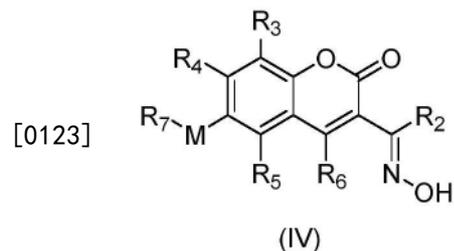
[0118] 式(II)化合物与 R_2 -COCH₂COOR(R=C₁-C₆烷基),优选乙酰乙酸乙酯的相对用量没有特别的限制,通常二者摩尔比为1:0.1-1:1.5,优选1:0.3-1:1,例如约1:0.5。

[0119] 克脑文盖尔缩合反应的温度范围通常为40-120℃,优选60-90℃。对反应时间没有特别的限制,通常进行3-20小时,优选3-10小时。

[0120] 克脑文盖尔缩合反应完成之后,先水洗反应液,再除去残留的有机溶剂。作为这里除去有机溶剂的手段,没有特别的限制,通常可通过常压或减压蒸馏来除去有机溶剂。除去残留有机溶剂之后,得到了式(III)化合物的粗产物。如果想要进一步提高式(III)化合物的纯度,还可对该化合物进行进一步提纯,这例如可通过重结晶的方式来进行。重结晶溶剂的选择是常规的,没有特别的限制。根据本发明,有利的是采用乙醇对式(III)化合物的粗产物进行重结晶。

[0121] 脎化反应

[0122] 式(III)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺进行脎化反应,得到式(IV)化合物:



[0124] 其中上述各式中的参数如对式(I)所定义。

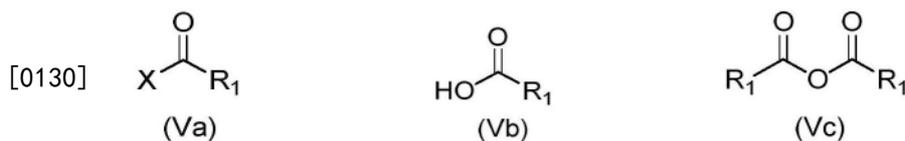
[0125] 该脎化反应通常使用盐酸羟胺(NH₂OH·HCl)、羟胺(NH₂OH)或其混合物作为脎化试剂。该脎化反应通常在有机溶剂中进行,优选在极性有机溶剂中进行。可采用的溶剂例如有乙醇或含水的乙醇。为了促进脎化反应进行完全,一般需加入乙酸钠、吡啶、哌啶、三乙胺、四甲基氢氧化铵之类的催化剂或其混合物。这当中,吡啶、哌啶、三乙胺也可用作碱和/或溶剂或助溶剂。

[0126] 对式(III)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺的相对用量没有特别的限制,通常二者的摩尔比为1:2.5-1.25:2,优选1:2.2-1.1:2,例如约1:2。

[0127] 上述脎化反应的温度范围通常为30-120℃,优选40-90℃。对脎化反应时间也没有特别的限制,通常进行0.1-20小时,优选0.3-10小时。

[0128] 酯化反应

[0129] 式(IV)化合物的酯化对本领域技术人员而言是常规的,通过该反应,脎基中的羟基转变为酯基,从而获得式(I)化合物。作为酯化试剂,没有特别的限制,只要能能够将式(IV)化合物脎基中的羟基转变为酯基即可。例如,可以使用相应的酰卤,如酰氯,也可使用相应的羧酸,还可使用相应的酸酐。这些化合物可分别表示为式(Va)、(Vb)和(Vc)化合物:



[0131] 其中X为卤素,尤其是氯,和R₁如式(I)化合物所定义。

[0132] 为了加速酯化反应,上述酯化反应通常在适于酯化反应的催化剂存在下进行。作为催化剂,既可以使用酸性催化剂,也可以使用碱性催化剂。例如,可以使用硫酸、高氯酸、氯化锌、三氯化铁、吡啶、对甲基苯磺酸、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、叔丁醇钠、乙醇钠、氢化钠、氢化钾、氢化钙、四甲基氢氧化铵、叔胺(例如三烷基胺,如三甲胺和三乙胺)或其任意组合。催化剂的用量是常规的,可以通过本领域的常识确定,或者通过几个例行的预备实验来确定。

[0133] 为了提高本发明的式(I)化合物的产率,有利的是,在酯化反应过程中移除酯化反应产生的水。这例如可以通过蒸馏/冷凝来进行。

[0134] 上述酯化反应通常在溶剂中,优选在有机溶剂中进行。对于溶剂类型的选择,没有特别的限制,只要能够将式(IV)化合物和酯化试剂溶解并且对酯化反应呈化学惰性即可,即不参与该酯化反应即可。作为溶剂的实例,可以提及四氢呋喃、苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷和丙酮。溶剂可以使用单一溶剂,也可以使用两种或更多种溶剂的混合物。

[0135] 对式(IV)化合物与选自式(Va)、(Vb)和(Vc)化合物的酯化试剂的相对用量没有特别的限制,通常而言二者的摩尔比为1:1.2-1:2.0,优选1:1.4-1:1.8,例如约1:1.6。

[0136] 酯化反应可以在非常宽的温度范围内进行。根据本发明有利的是,酯化反应在-10℃至150℃,优选0℃至100℃的温度下进行,优选常温下进行。对酯化反应时间也没有特别的限制,通常进行0.5-24小时,优选0.8-12小时。

[0137] 在酯化反应完成之后,获得包含式(I)化合物的反应混合物。因此,需要对该反应混合物进行后处理,以得到提纯的式(I)化合物。通常而言,首先过滤酯化反应得到的反应混合物,取出滤液部分。然后,将滤液进行洗涤,以除去催化剂和未反应的原料。作为洗液,没有特别的限制,只要能除去催化剂和未反应的原料即可。作为洗液的实例,可以提及稀盐酸(水溶液)、饱和碳酸氢钠水溶液和水。稀盐酸的浓度没有特别的限制,通常而言使用浓度为5-12%的稀盐酸。用洗液洗涤可以进行一次,也可进行多次;在进行多次的情况下,可使用单一种洗液,也可依次使用不同的洗液。根据本发明有利的是,对酯化反应得到的反应混合物过滤得到的滤液依次用稀盐酸、饱和碳酸氢钠水溶液和水进行洗涤。当然,每一次用洗液洗涤后,都需要倒掉水相之后再下一种洗液对有机相进行洗涤。洗涤之后,需要干燥以除去残留的水。为此,通常可使用无水硫酸钠进行干燥。干燥之后,再除去残留的有机溶剂。作为这里除去有机溶剂的手段,没有特别的限制,通常可通过减压蒸馏来除去有机溶剂。除去残留有机溶剂之后,得到了式(I)化合物的粗产物。如果想要进一步提高式(I)化合物的纯度,还可对该化合物进行进一步提纯,这例如可通过重结晶的方式进行。重结晶溶剂的选择是常规的,没有特别的限制。根据本发明,有利的是,采用石油醚、甲醇、乙醇或者其混合物对式(I)化合物的粗产物进行重结晶。

[0138] 在式(I)化合物中,酯基可能存在两种构型,即(Z)型或(E)型。可通过常规方法分离异构体,但也可使用异构体混合物作为光引发物质。因此,本发明还涉及式(I)化合物各自的构型异构体的混合物。

[0139] 本发明的式(I)化合物在300-550nm,尤其是在365-475nm的波长范围内有很强吸收,故可作为光引发剂应用于UV-VIS LED光固化技术中,尤其是适用于长波长UV-VIS LED光源固化。此外,本发明式(I)化合物安全无毒,相比传统的光引发剂,对人体和环境的危害程度降低,还可以被用于食品包装等领域。

[0140] 因此,根据本发明的第三个方面,提供了本发明的式(I)化合物作为光引发剂的用途。本发明的式(I)化合物可作为光引发剂应用于UV-VIS LED光固化技术中,可以有效地引发固化反应。特别优选的是,本发明的式(I)化合物在辐射波长为300-550nm,尤其是在365-475nm的光固化体系中作为光引发剂的用途。本发明的式(I)化合物也可在涂料、油墨、微电子、印刷等领域用作光引发剂或光敏剂。当将本发明的式(I)化合物用作光引发剂时,其用量是常规的,或者通过例行的预备试验即可确定。

[0141] 由此,本发明还涉及一种包含本发明醚官能化香豆素脲酯化合物的可光固化组合物。

[0142] 在可光固化组合物中,本发明光引发剂的量通常为0.01-10重量%,优选0.1-6重量%,如0.2-5重量%,基于可光固化组合物的活性分量。

[0143] 在本公开的上下文中,活性成分是指可光固化组合物中除去溶剂之外的成分。

[0144] 除了本发明的光引发剂之外,所述可光固化组合物还包含光固化树脂。

[0145] 在本发明中,光固化树脂是指含有不饱和碳碳双键的低聚物或预聚物。该低聚物或预聚物经光线照射后,能由光引发剂引发聚合反应,进而发生交联固化。光固化树脂是光固化产品(例如UV涂料、UV油墨、UV胶粘剂等)的主体组成。

[0146] 作为光固化树脂,可以提及环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、聚酯类(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、烯属不饱和聚酯、氨基(甲基)丙烯酸酯树脂、光成像碱溶性树脂等。根据本发明有利的是,采用环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、聚酯类(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯或它们的组合。

[0147] 环氧(甲基)丙烯酸酯树脂优选双酚A环氧(甲基)丙烯酸酯,三缩丙二醇二(甲基)丙烯酸酯稀释的双酚A环氧丙烯酸酯或其组合,例如无锡树脂厂的双酚A环氧丙烯酸酯WSR-U125、台湾长兴化学公司的20%三缩丙二醇二丙烯酸酯稀释的双酚A环氧丙烯酸酯621A-80、台湾长兴化学公司的改性双酚A环氧丙烯酸酯623-100、台湾长兴化学公司的20%三缩丙二醇二丙烯酸酯稀释的改性双酚A环氧丙烯酸酯6231A-80。

[0148] 聚酯类(甲基)丙烯酸酯优选的是高官能度的超支化聚酯丙烯酸树脂,尤其是官能度为5-30的超支化聚酯丙烯酸树脂,例如官能度为6-20的超支化聚酯丙烯酸酯预聚体。对此,可以提及如无锡诺克斯公司的超支化聚酯丙烯酸酯预聚体932-100(6官能度)、美国沙多玛公司的超支化聚酯丙烯酸酯预聚体CN2300(8官能度)、CN2301(9官能度)、CN2302(16官能度)等。

[0149] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯优选脂族聚氨酯丙烯酸树脂。对此,可以提及如美国沙多玛公司的脂族聚氨酯丙烯酸酯CN9013(9官能度)、美国沙多玛公司的15%1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)稀释的脂族聚氨酯丙烯酸酯 CN966B85(2官能度)、脂族聚氨酯丙烯酸酯CN962(2官能度)。

[0150] 光固化树脂在可光固化组合物中的用量通常为10-90重量%,优选 55-80重量%,基于可光固化组合物的活性分量。在本公开的上下文中,活性成分是指可光固化组合物

中除去溶剂之外的成分。

[0151] 所述可光固化组合物可以进一步包含多官能活性稀释剂。

[0152] 在本发明中,多官能活性稀释剂是指含有两个或两个以上的可光聚合基团的单体。多官能活性稀释剂粘度较低,溶解能力较强。多官能活性稀释剂经光源辐照后可以被活性自由基引发聚合形成交联的网络结构。

[0153] 根据本发明,优选多官能活性稀释剂为多官能(甲基)丙烯酸酯活性稀释剂。它指含有两个或两个以上的(甲基)丙烯酸酯可聚合基团的单体。作为多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂,可以提及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)、丙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(PO-TMPTA)或乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(EO-TMPTA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、季戊四醇四丙烯酸酯(PETTA)、二季戊四醇五丙烯酸酯(DPEPA)、二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)、二缩三丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、三甘醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、丙三醇双丙烯酸酯及二甲基丙烯酸氨基甲酸酯(UDMA)等。

[0154] 多官能活性稀释剂在可光固化组合物中的用量通常为8-60重量%,优选15-45重量%,基于可光固化组合物的活性分量。

[0155] 根据本发明,所述可光固化组合物可以进一步包含单官能活性稀释剂。

[0156] 在本发明中,单官能活性稀释剂是指含有一个可光聚合基团的单体。其粘度较低,溶解能力较强,可充当部分有机溶剂的作用。该单官能活性稀释剂经光源辐照后,可被活性自由基引发聚合反应。单官能活性稀释剂主要有(甲基)丙烯酸酯类化合物和乙烯基类化合物。作为(甲基)丙烯酸酯类单官能活性稀释剂,可以提及甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸异癸酯(IDA)、丙烯酸月桂酯(LA)、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯,以及一些带有环状结构的(甲基)丙烯酸酯。另外,作为乙烯基类单官能活性稀释剂,可以提及苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(VA)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)等。

[0157] 单官能活性稀释剂在可光固化组合物中的用量通常为5-50重量%,优选8-40重量%,基于可光固化组合物的活性分量。

[0158] 本发明的可光固化组合物还可任选地包含有机溶剂。有机溶剂的选择是常规的。作为有机溶剂,可以提及芳烃类如苯、甲苯,卤代烷烃类如三氯甲烷、二氯甲烷、氯乙烷,酮类如丙酮、丁酮、戊酮等,醇类如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇,及乙二醇醚类,乙二醇醚醋酸酯类,丙二醇醚类,丙二醇醚醋酸酯类等。

[0159] 本发明的可光固化组合物还可任选地包含其他添加剂,比如流平剂、抗氧化剂、抗沉降剂、着色剂、杀微生物剂,比如抗菌剂及保温材料添加剂。在本发明的一个优选实施方案中,流平剂选自优卡化学的**UNIQ®**FLOW系列流平剂,特别优选360S、372S、384S、392S、400U、415U等。

[0160] 本发明可光固化组合物的制备是常规的,例如将本发明可光固化组合物的各个组分均匀混合在一起即可。

[0161] 因此,本发明的另一方面还提供了可由本发明可光固化组合物得到的固化材料。得到的固化材料可以是光固化涂层,这包括包含功能性材料的涂层,UV光和/或可见光的滤色器的涂层;密封剂;光刻材料;全息记录材料;3D打印材料;平版印刷材料;光学器件的制

备材料及改善机械性能的材料,例如碳纤维复合材料和/或无机纳米颗粒和/或有机纳米颗粒等。

[0162] 再者,本发明还涉及一种制备光固化材料的方法,其包括用辐射波长为300-550nm,尤其是365-475nm的光源,例如UV-VIS LED光源对该可光固化组合物进行辐照。

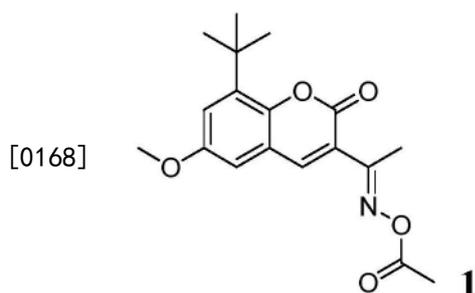
[0163] 另外,本发明公开的化合物生产工艺简单,产率高,非常适合于工业生产。此类化合物与辐射波长为300-550nm,尤其是365-475nm的UV-VIS LED光源匹配性良好,可作为光引发剂广泛应用于UV-VIS LED光固化所涉及的领域,例如涂料、油墨、微电子、印刷、3D打印、牙科材料等领域。因此,本发明的醚官能化香豆素肟酯类光引发剂具有很好的市场前景。

[0164] 此外,鉴于目前可应用于UV-VIS LED光源,尤其是长波长UV-VIS LED光源深层固化的光引发剂品种较少,从一定程度上限制了UV-VIS LED光源在光固化领域的推广应用。故而,本发明的醚官能化香豆素肟酯类光引发剂可为推动绿色环保的UV-VIS LED光源在UV光固化行业的广泛应用做出贡献。

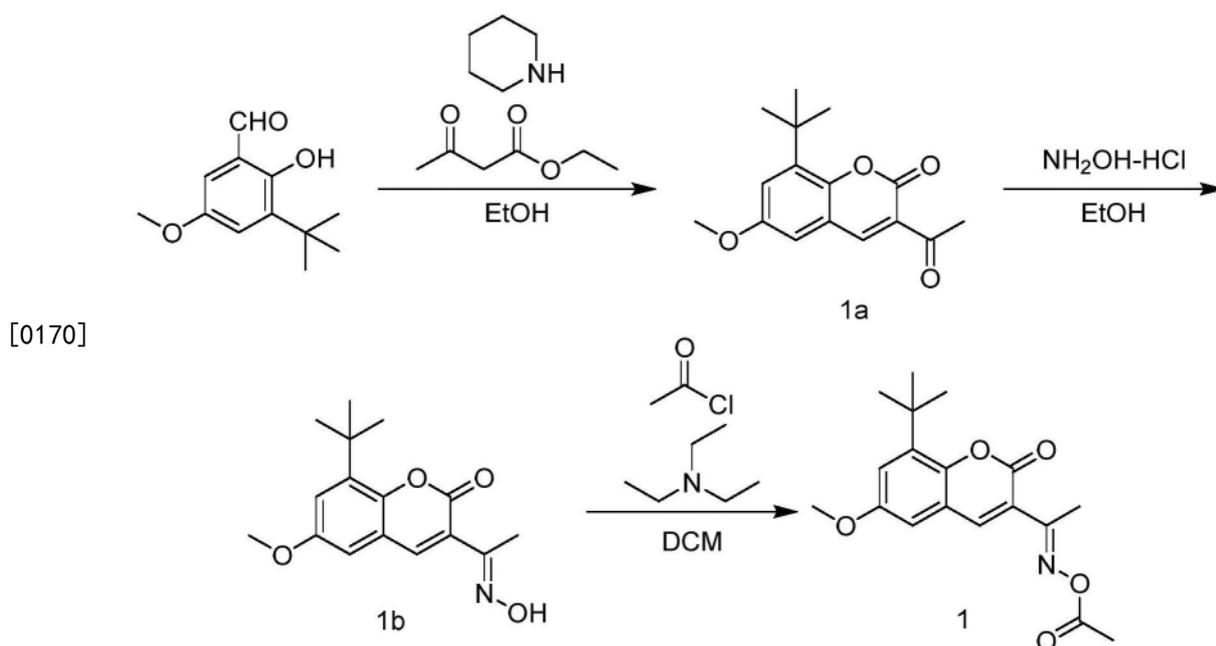
[0165] 实施例

[0166] 下面将结合实施例对本发明的方案进行解释。本领域技术人员将会理解,下面的实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内文献所描述的技术或条件或产品说明书进行。

[0167] 实施例1:化合物1的制备



[0169] 化合物1的合成路线如下:



[0171] 中间化合物1a的合成

[0172] 将3-(叔丁基)-2-羟基-5-甲氧基苯甲醛(0.05mol, 10.42g)加入盛有50mL乙醇的250mL三口圆底烧瓶中,搅拌均匀后,然后加入哌啶(0.015mol, 1.28g)和乙酰乙酸乙酯(0.07mol, 9.11g),再将反应混合物加热至回流,搅拌反应4h。待反应完全后,将混合物冷却至室温,过滤得黄色固体,然后用乙醇重结晶,得11.24g产品,产率82%,经鉴定为化合物1a。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ8.45(s, 1H), 7.23(d, 1H), 6.85(d, 1H), 3.84(s, 3H), 2.73(s, 3H), 1.49(s, 9H)。

[0173] 中间化合物1b的合成

[0174] 将中间化合物1a(10.96g, 0.04mol)和150mL乙醇和水的混合溶液(V乙醇:V水=2:1)倒入250mL三口圆底烧瓶中,再加入盐酸羟胺(6.95g, 0.1mol)和醋酸钠(6.56g, 0.08mol)。40℃下搅拌反应1.5h后,水洗反应液,然后将有机相真空旋蒸后得淡黄色固体,乙醇重结晶,得10.76g产品,产率为93%,经鉴定为化合物1b。¹H-NMR(600MHz, C₃D₆O) 10.48(s, 1H), 7.93(s, 1H), 7.11(q, 2H), 3.83(s, 3H), 2.17(s, 3H), 1.49(s, 9H)。

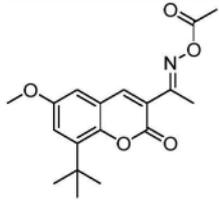
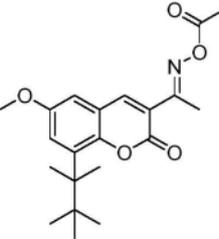
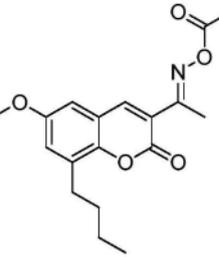
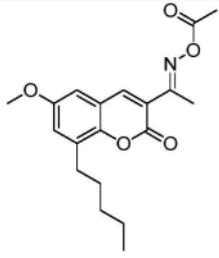
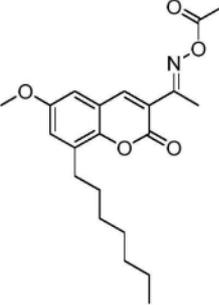
[0175] 目标产物1的合成

[0176] 将上述中间化合物1b(8.67g, 0.03mol)和50mL二氯甲烷加入到100 mL三口圆底烧瓶中,然后加入乙酰氯(3.53g, 0.045mol)和三乙胺(5.46g, 0.054mol),室温搅拌反应1.5h。终止反应,将反应液过滤后,滤液倒入水中,用乙酸乙酯萃取,收集有机相后依次用稀盐酸溶液、饱和碳酸钠溶液、蒸馏水洗涤,然后收集有机相,并用MgSO₄干燥过夜。过滤后减压蒸馏蒸掉有机相后得黄色粉末状固体8.94g,产率90.0%,经鉴定为化合物1。化合物1的核磁数据见表1。

[0177] 实施例2-68

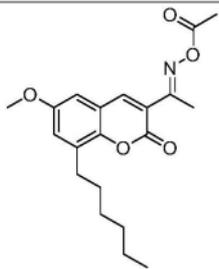
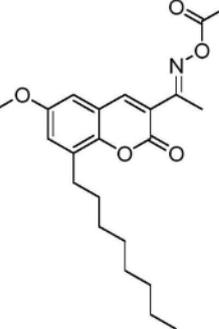
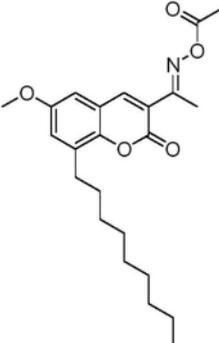
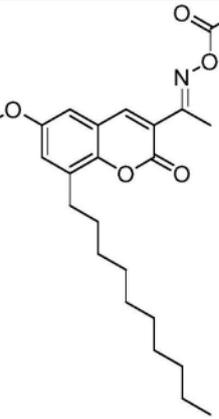
[0178] 重复实施例1的方法,适当改变反应原料,分别获得下表1所示化合物2-68及其核磁数据。

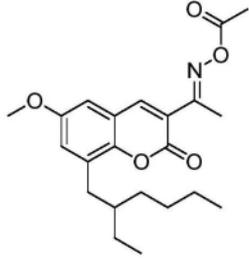
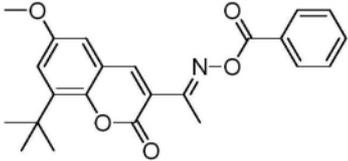
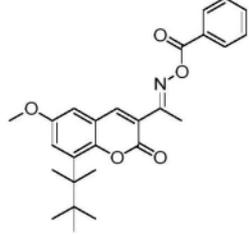
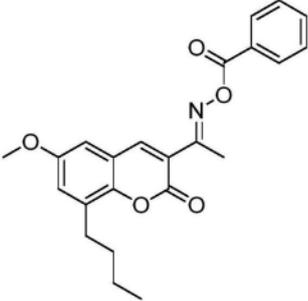
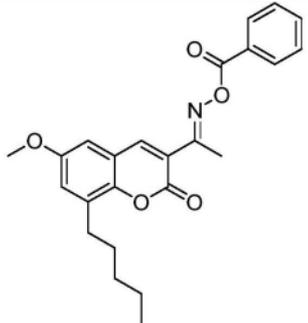
[0179] 表1

实施例	化合物	H-NMR δ (ppm)
1		$C_{18}H_{21}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
2		$C_{21}H_{27}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 0.89(s, 9H), 1.30(s, 6H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
3		$C_{18}H_{21}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 0.89(t, 3H), 1.30(m, 2H), 1.53(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
4		$C_{19}H_{23}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 0.88(t, 3H), 1.34(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
5		$C_{21}H_{27}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 0.88(t, 3H), 1.29(m, 8H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H)。

[0180]

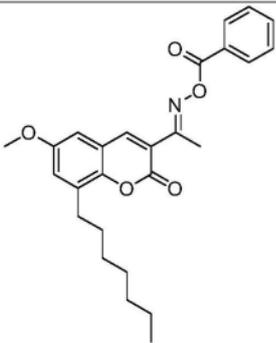
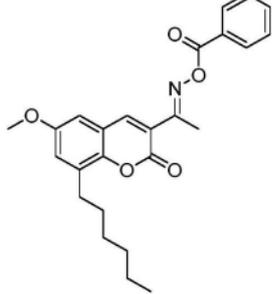
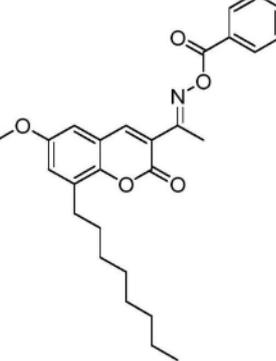
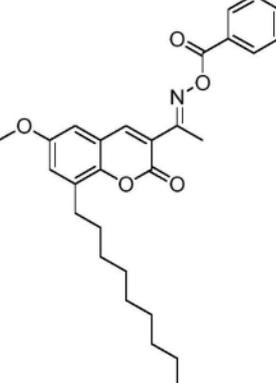
[0181]

6		$C_{20}H_{25}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.29(m, 6H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
7		$C_{22}H_{29}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 6H), 1.29(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
8		$C_{23}H_{31}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 12H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
9		$C_{24}H_{33}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 14H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).

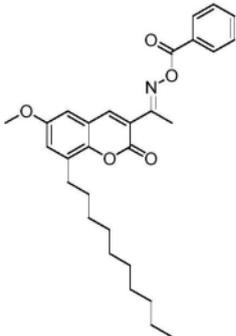
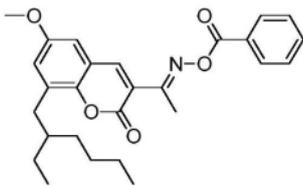
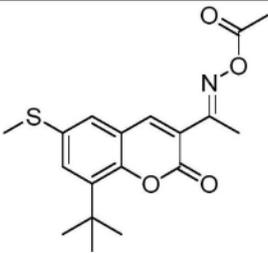
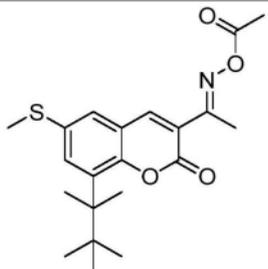
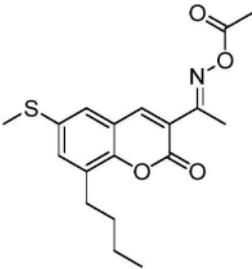
10	 <p style="text-align: right;">10</p>	$C_{22}H_{29}NO_5$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.88(t, 3H), 0.99(t, 3H), 1.25(m, 6H), 1.55(m, 2H), 1.68(m, 1H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.48(m, 2H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
11	 <p style="text-align: right;">11</p>	$C_{23}H_{23}NO_5$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.41(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。
12	 <p style="text-align: right;">12</p>	$C_{26}H_{29}NO_5$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.89(s, 9H), 1.30(s, 6H), 2.41(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。
13	 <p style="text-align: right;">13</p>	$C_{23}H_{23}NO_5$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.89(t, 3H), 1.30(m, 2H), 1.53(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。
14	 <p style="text-align: right;">14</p>	$C_{24}H_{25}NO_5$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.88(t, 3H), 1.34(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。

[0182]

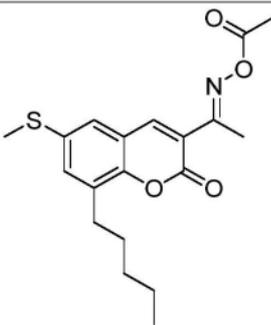
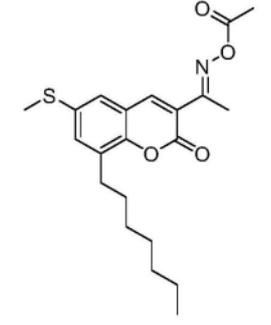
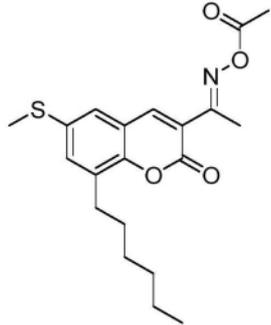
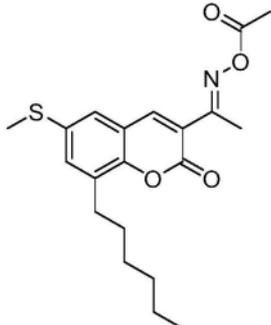
[0183]

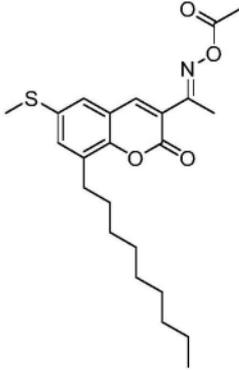
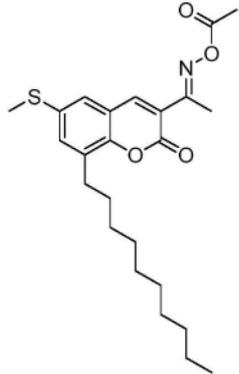
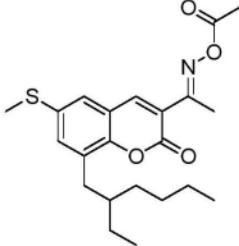
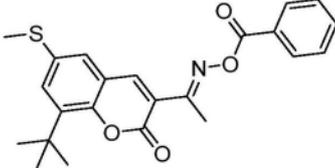
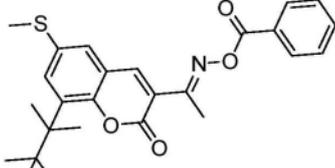
15	 <p style="text-align: right;">15</p>	$C_{26}H_{29}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.29(m, 8H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
16	 <p style="text-align: right;">16</p>	$C_{25}H_{27}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.29(m, 6H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
17	 <p style="text-align: right;">17</p>	$C_{27}H_{31}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 6H), 1.29(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.88(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
18	 <p style="text-align: right;">18</p>	$C_{28}H_{33}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 12H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).

[0184]

19		$C_{29}H_{35}NO_5$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.88(t, 3H), 1.26(m,14H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。
20		$C_{27}H_{31}NO_5$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.88(t, 3H), 0.99(t, 3H), 1.25(m, 6H), 1.55(m, 2H), 1.68(m, 1H), 2.41(s, 3H), 2.48(m, 2H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。
21		$C_{18}H_{21}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
22		$C_{21}H_{27}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.89(s, 9H), 1.30(s, 6H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
23		$C_{18}H_{21}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.89(t, 3H), 1.30(m,2H), 1.53(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H)。

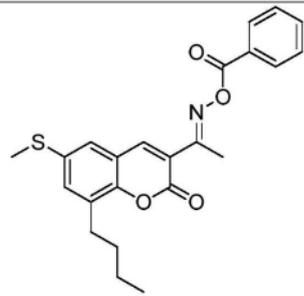
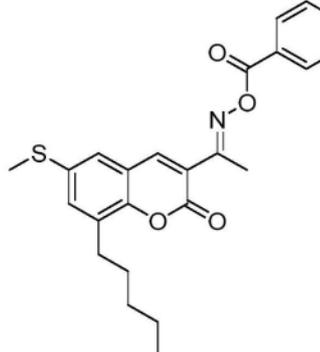
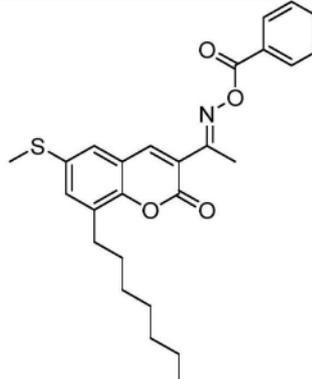
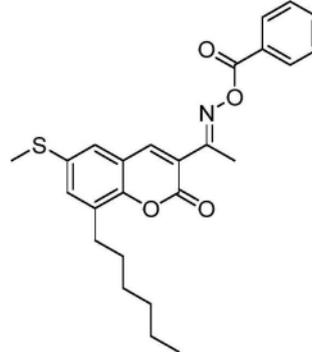
[0185]

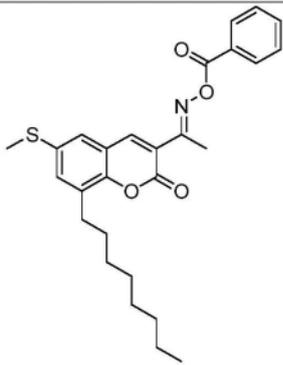
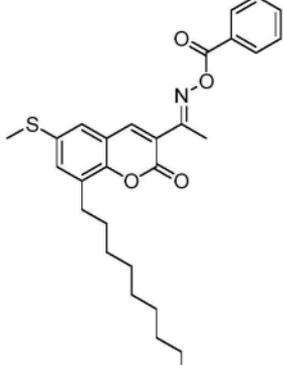
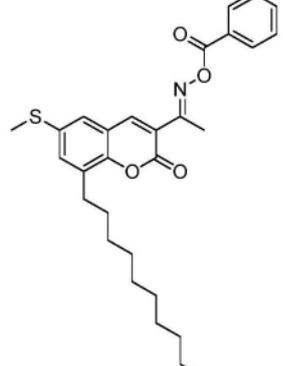
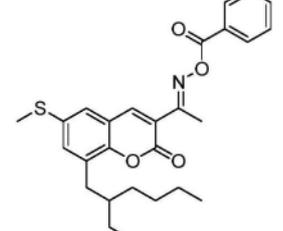
24		$C_{19}H_{23}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.34(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H).
25		$C_{21}H_{27}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.29(m, 8H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H).
26		$C_{20}H_{25}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.29(m, 6H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H).
27		$C_{22}H_{29}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 6H), 1.29(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H).

28	 <p style="text-align: right;">28</p>	$C_{23}H_{31}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 12H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
29	 <p style="text-align: right;">29</p>	$C_{24}H_{33}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 14H), 1.59(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
30	 <p style="text-align: right;">30</p>	$C_{22}H_{29}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.88(t, 3H), 0.99(t, 3H), 1.25(m, 6H), 1.55(m, 2H), 1.68(m, 1H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.48(m, 2H), 2.50(s, 3H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
31	 <p style="text-align: right;">31</p>	$C_{23}H_{23}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。
32	 <p style="text-align: right;">32</p>	$C_{26}H_{29}NO_4S$ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.89(s, 9H), 1.30(s, 6H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H)。

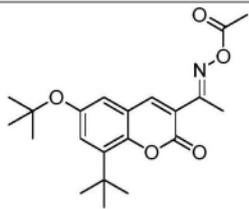
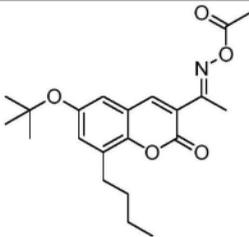
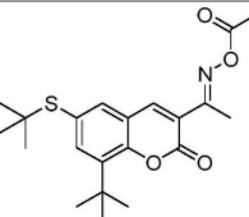
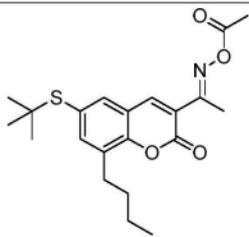
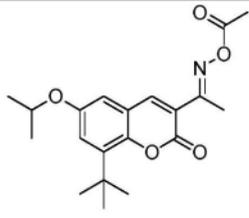
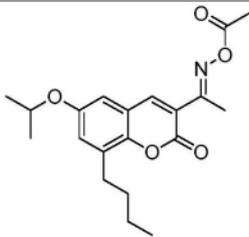
[0186]

[0187]

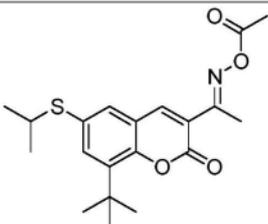
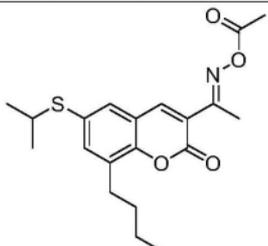
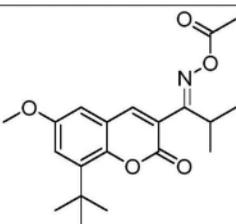
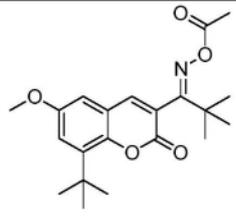
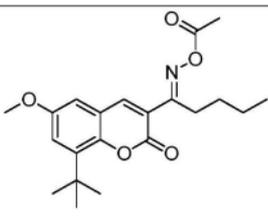
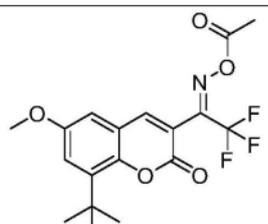
33	 <p style="text-align: right;">33</p>	$C_{23}H_{23}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.89(t, 3H), 1.30(m, 2H), 1.53(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
34	 <p style="text-align: right;">34</p>	$C_{24}H_{25}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.34(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
35	 <p style="text-align: right;">35</p>	$C_{26}H_{29}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.29(m, 8H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
36	 <p style="text-align: right;">36</p>	$C_{25}H_{27}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.29(m, 6H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).

37	 <p style="text-align: right;">37</p>	$C_{27}H_{31}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 6H), 1.29(m, 4H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
38	 <p style="text-align: right;">38</p>	$C_{28}H_{33}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 12H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
39	 <p style="text-align: right;">39</p>	$C_{29}H_{35}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 1.26(m, 14H), 1.59(m, 2H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).
40	 <p style="text-align: right;">40</p>	$C_{27}H_{31}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.88(t, 3H), 0.99(t, 3H), 1.25(m, 6H), 1.55(m, 2H), 1.68(m, 1H), 2.41(s, 3H), 2.48(m, 2H), 2.50(s, 3H), 7.21(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.52(m, 3H), 7.81(m, 1H), 8.14(d, 2H).

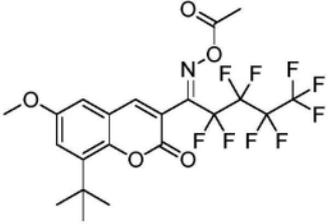
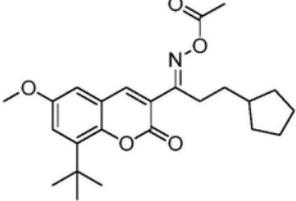
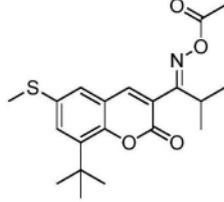
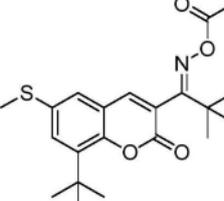
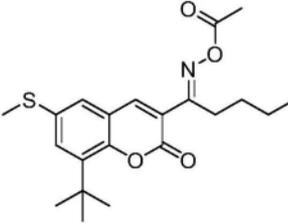
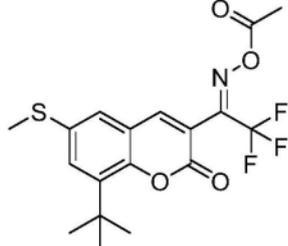
[0188]

41		$C_{21}H_{27}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ1.42(s, 9H), 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 6.28(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
42		$C_{21}H_{27}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.89(t, 3H), 1.30(m, 2H), 1.42(s, 9H), 1.53(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 6.88(s, 1H), 7.15(s, 1H), 8.02(s, 1H).
43		$C_{21}H_{27}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ1.36(s, 9H), 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).
44		$C_{21}H_{27}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.89(t, 3H), 1.30(m, 2H), 1.36(s, 9H), 1.53(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.45(s, 1H), 7.61(s, 1H), 8.02(s, 1H).
45		$C_{20}H_{25}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ1.29(d, 6H), 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 4.69(m, 1H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
46		$C_{20}H_{25}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.89(t, 3H), 1.29(m, 8H), 1.53(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 4.69(m, 1H), 6.88(s, 1H), 7.15(s, 1H), 8.02(s, 1H).

[0189]

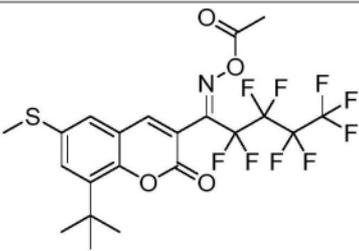
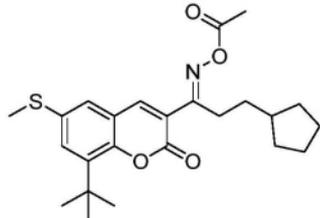
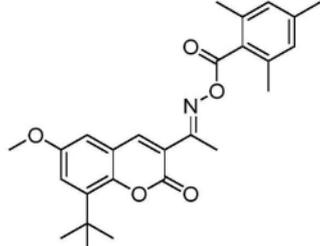
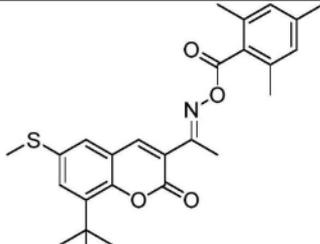
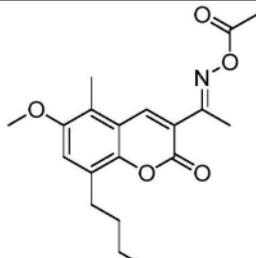
47		$C_{20}H_{25}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ1.31(d, 6H), 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 3.10(m, 4H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).
48		$C_{20}H_{25}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.89(t, 3H), 1.30(m, 8H), 1.53(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.10(m, 4H), 7.45(s, 1H), 7.61(s, 1H), 8.02(s, 1H).
49		$C_{20}H_{25}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ1.02(d, 6H), 1.48(s, 9H), 1.67(m, 1H), 2.25(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
50		$C_{21}H_{27}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ1.17(s, 9H), 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
51		$C_{21}H_{27}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ0.93(t, 3H), 1.38(m, 2H), 1.46(m, 2H), 1.48(s, 9H), 2.11(m, 2H), 2.25(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
52		1H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).

[0190]

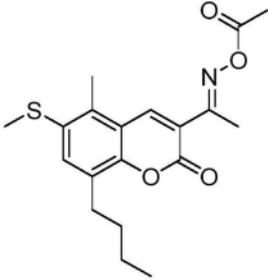
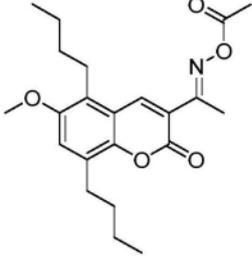
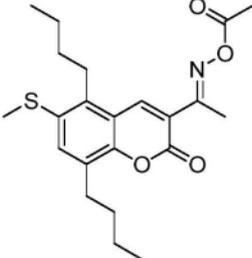
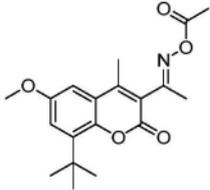
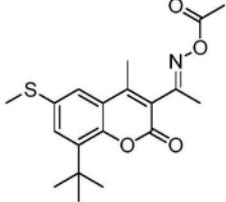
53	 <p style="text-align: right;">53</p>	<p>¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).</p>
54	 <p style="text-align: right;">54</p>	<p>C₂₄H₃₁NO₅ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.43(m, 3H), 1.48(s, 9H), 1.64(m, 4H), 1.73(m, 4H), 2.11(t, 2H), 2.25(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).</p>
55	 <p style="text-align: right;">55</p>	<p>C₂₀H₂₅NO₄S ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.02(d, 6H), 1.48(s, 9H), 1.67(m, 1h), 2.25(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).</p>
56	 <p style="text-align: right;">56</p>	<p>C₂₁H₂₇NO₄S ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.17(s, 9H), 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).</p>
57	 <p style="text-align: right;">57</p>	<p>C₂₁H₂₇NO₄S ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.93(t, 3H), 1.38(m, 2H), 1.46(m, 2H), 1.48(s, 9H), 2.11(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).</p>
58	 <p style="text-align: right;">58</p>	<p>¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).</p>

[0191]

[0192]

59	 <p style="text-align: right;">59</p>	¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).
60	 <p style="text-align: right;">60</p>	C₂₄H₃₁NO₄S ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.43(m, 3H), 1.48(s, 9H), 1.64(m, 4H), 1.73(m, 4H), 2.11(t, 2H), 2.25(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.02(s, 1H).
61	 <p style="text-align: right;">61</p>	C₂₀H₂₉NO₅ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.27(s, 6H), 2.30(s, 3H), 2.41(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 6.94(s, 2H), 7.16(s, 1H), 8.02(s, 1H).
62	 <p style="text-align: right;">62</p>	C₂₀H₂₉NO₄S ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ1.48(s, 9H), 2.27(s, 6H), 2.30(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 6.94(d, 2H), 7.53(m, 3H).
63	 <p style="text-align: right;">63</p>	C₁₉H₂₃NO₅ ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ0.89(t, 3H), 1.30(m, 2H), 1.53(m, 2H), 2.24(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.59(t, 2H), 3.72(s, 3H), 7.10(s, 1H), 8.02(s, 1H).

[0193]

64		$C_{19}H_{23}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.89(t, 3H), 1.30(m, 2H), 1.53(m, 2H), 2.25(s, 3H), 2.33(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.46(s, 3H), 2.59(t, 2H), 7.40(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
65		$C_{22}H_{29}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.89(t, 6H), 1.30(m, 4H), 1.53(m, 4H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.61(m, 4H), 3.72(s, 3H), 7.15(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
66		$C_{22}H_{29}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.89(t, 6H), 1.30(m, 4H), 1.53(m, 4H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.61(m, 4H), 7.45(s, 1H), 8.02(s, 1H)。
67		$C_{19}H_{23}NO_5$ 1H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.43(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.78(s, 1H), 7.16(s, 1H)。
68		$C_{19}H_{23}NO_4S$ 1H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 1.48(s, 9H), 2.25(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.43(s, 3H), 2.50(s, 3H), 7.51(s, 1H), 7.56(s, 1H)。

[0194] 感光性能测试:

[0195] 1. 采用乌格拉(Ugra)晒版测试条作掩模来测试光引发剂的感光性能。乌格拉晒版测试条的各段见图1。乌格拉晒版测试条分为5个控制段,从左到右分别是:连续密度梯尺段(1);阴阳微米等线同心圆线圈段(2);全阶调网点段(3);重影控制段(4);高光、暗调控制段(5)。第一段:连续密度梯尺段共分为13个梯度用来控制曝光量和显影。第二段:阴阳微米等线同心圆线圈段由12个阴阳微米等线组成的同心圆线圈图,分别为4、6、8、10、12、15、20、25、30、40、55、70,用于检测晒PS版时的曝光和显影情况。第三段:全阶调网点段由10%-100%、极差为10%的平网组成,分为上下两行排列,用于测量晒版、打样和印刷的网点转移情况,并可测制出胶片网点与晒版、打样和印刷网点变化曲线图。第四段:重影控制段由线

宽60线/厘米、面积率为60%的细线条组成,它分为4小块,0°、45°、90°三个角度排列线条和有1/4的D小块中以两边90°、中间小方块 45°、上下90°的小短线排列。第五段:高光、暗调控制段,精细网点段由高光小网点与暗调深网点对应排列,用于精细控制晒版曝光和显影的准确性。将包含光引发剂的可光固化组合物涂敷于铝基板上,然后曝光显影,从得到的图像的连续调梯尺评价感度,从微线条测试块区域评价精度,从而评价可光固化组合物配方的优劣。

[0196] 具体地,按照以下步骤对式(I)化合物的感光性能进行测试。

[0197] (1)按照如下组成配制含有光引发剂的可光固化组合物:

	丙烯酸酯树脂	200	质量份
	二季戊四醇六丙烯酸酯	100	质量份
[0198]	光引发剂	5	质量份
	结晶紫染料	5	质量分
	丁酮(溶剂)	900	质量份

[0199] 上述组合物中光引发剂为本发明的式(I)化合物或现有技术已知的光引发剂(作对比)(具体见下文及表2)。丙烯酸酯树脂为从上海釜顺国际贸易有限公司购买的商品名为FS2600K的树脂,官能度为2,数均分子量1400。二季戊四醇六丙烯酸酯为从上海釜顺国际贸易有限公司购买的商品名为GM66G0C的产品。结晶紫染料为从上海国药购买的商品名为六甲基玫苯胺盐酸盐的产品。

[0200] (2)将上述各组合物在黄光下搅拌混合均匀,利用离心机旋涂在预先处理好的并满足下列条件的PS铝版基上:

[0201] 铝板基尺寸:1030mm×800mm

[0202] 铝板基厚度:0.28-0.3mm

[0203] 砂目规格:Ra=0.5-0.6μm

[0204] Rh=0.3-0.35μm

[0205] 阳极氧化膜重量:3-3.5g/m²

[0206] 控制离心涂布机的转速,使涂在铝版基上的涂布量(以固含量计)为1.0-2.5g/m²,在离心涂布机上初步干燥后,转移到100℃的鼓风干燥机中干燥3分钟,得紫激光CTP原版。然后,用Ugra测试条做掩模测试版材的感光性能,曝光一段时间后用1%NaOH水溶液显影。

[0207] 在曝光区,可光聚合化合物在光引发剂存在下发生聚合反应,在显影液中不溶,而非曝光区是可溶的,于是得到阴图。通过曝光显影,从得到的图像的连续调梯尺评价光引发剂的感度。引发剂体系感光度特征为显影后保留了(即聚合的)最高灰阶数。灰阶数越高,表明测试体系灵敏度越高。结果示于表2中。

[0208] 另外,于同等条件下,选用BASF的市售肟酯OXE-01、OXE-02和 OXE-03以及现有技术中的COXE-08、COXE-09、COXE-19、COXE-31、COXE-35、COXE-37、COXE-41和COXE-48(具体结构分别如下)作对比。结果也汇于表2中。

[0212]

实施例/对 比例	光引发剂	感光度(梯度数)						
		365nm	385nm	400nm	425nm	450nm	475nm	500nm
1	实施例 1 化合物	10	10	10	10	10	9	8
2	实施例 2 化合物	10	10	9	9	9	9	8
3	实施例 3 化合物	11	10	10	10	10	10	9
4	实施例 4 化合物	11	10	10	9	10	10	9
5	实施例 5 化合物	11	10	10	9	10	10	9
6	实施例 6 化合物	11	10	10	10	10	10	9
7	实施例 7 化合物	11	10	10	10	10	10	9
8	实施例 8 化合物	10	10	10	10	10	10	9
9	实施例 9 化合物	10	10	10	10	9	9	9
10	实施例 10 化合物	11	10	10	11	10	10	10
11	实施例 11 化合物	11	11	10	10	10	10	10
12	实施例 12 化合物	11	11	11	10	10	10	10
13	实施例 13 化合物	11	11	10	10	10	10	10
14	实施例 14 化合物	11	11	10	10	10	10	10

[0213]

15	实施例 15 化合物	11	10	10	10	10	10	10
16	实施例 16 化合物	11	10	10	10	10	9	10
17	实施例 17 化合物	11	10	10	10	10	10	10
18	实施例 18 化合物	11	11	11	10	10	11	10
19	实施例 19 化合物	10	10	10	10	10	10	11
20	实施例 20 化合物	11	11	11	11	11	10	10
21	实施例 21 化合物	11	10	10	10	11	11	10
22	实施例 22 化合物	11	10	10	10	11	10	10
23	实施例 23 化合物	11	11	10	10	11	10	10
24	实施例 24 化合物	11	10	11	10	11	10	10
25	实施例 25 化合物	10	10	10	11	10	10	10
26	实施例 26 化合物	11	10	10	11	10	10	10
27	实施例 27 化合物	10	10	10	10	10	10	10
28	实施例 28 化合物	10	10	10	10	10	10	10
29	实施例 29 化合物	10	11	10	10	10	10	10
30	实施例 30 化合物	11	11	11	11	10	10	10
31	实施例 31 化合物	11	11	10	10	11	11	11
32	实施例 32 化合物	11	11	11	10	11	11	11
33	实施例 33 化合物	11	11	11	10	10	11	11
34	实施例 34 化合物	11	11	11	10	10	11	11
35	实施例 35 化合物	11	10	11	11	11	10	10
36	实施例 36 化合物	11	10	10	11	10	10	10
37	实施例 37 化合物	11	10	11	10	10	10	10
38	实施例 38 化合物	11	10	10	10	10	10	10
39	实施例 39 化合物	10	10	10	10	10	10	10
40	实施例 40 化合物	11	11	11	11	10	11	11
41	实施例 41 化合物	10	10	10	10	10	9	8
42	实施例 42 化合物	10	10	10	9	11	10	9
43	实施例 43 化合物	11	10	10	10	11	10	9
44	实施例 44 化合物	11	10	10	10	11	10	9
45	实施例 45 化合物	11	10	10	11	10	10	10
46	实施例 46 化合物	11	10	11	10	10	10	10
47	实施例 47 化合物	11	10	11	11	10	10	10
48	实施例 48 化合物	11	10	11	10	10	10	10
49	实施例 49 化合物	11	11	10	11	10	10	10
50	实施例 50 化合物	11	11	11	10	10	10	10
51	实施例 51 化合物	11	10	11	10	10	10	10
52	实施例 52 化合物	11	10	10	10	10	10	10
53	实施例 53 化合物	11	10	11	10	10	10	10
54	实施例 54 化合物	11	11	10	10	10	11	10
55	实施例 55 化合物	10	10	10	10	10	10	11
56	实施例 56 化合物	11	11	10	11	11	10	10
57	实施例 57 化合物	11	10	10	10	11	11	10
58	实施例 58 化合物	11	10	10	10	11	10	10

	59	实施例 59 化合物	10	11	10	10	11	10	10
	60	实施例 60 化合物	11	10	11	10	11	10	10
	61	实施例 61 化合物	11	10	10	11	10	10	10
	62	实施例 62 化合物	11	10	11	10	10	11	10
	63	实施例 63 化合物	11	10	11	11	10	10	10
	64	实施例 64 化合物	10	10	10	10	10	10	11
	65	实施例 65 化合物	11	11	10	10	10	10	10
	66	实施例 66 化合物	11	11	11	11	10	10	10
	67	实施例 67 化合物	11	10	10	9	10	10	10
	68	实施例 68 化合物	11	11	11	11	10	11	10
[0214]									
	对比例 1	OXE-01	8	7	5	3	3	1	1
	对比例 2	OXE-02	9	7	6	3	3	1	1
	对比例 3	OXE-03	7	7	10	9	6	3	1
	对比例 4	COXE-08	9	9	9	7	7	6	4
	对比例 5	COXE-09	10	9	7	6	6	5	4
	对比例 6	COXE-19	8	9	9	7	7	5	4
	对比例 7	COXE-31	8	8	10	9	9	8	7
	对比例 8	COXE-35	8	9	9	7	7	7	3
	对比例 9	COXE-37	8	10	10	9	8	8	7
	对比例 10	COXE-41	9	8	9	7	5	5	3
	对比例 11	COXE-48	9	8	9	7	5	4	3

[0215] 由表2中的实验结果可以明显看出,本发明的实施例化合物1-68在 365nm、385nm、400nm、425nm、450nm、475nm和500nm处灰阶数均高于BASF的市售脲酯OXE-01、OXE-02和OXE-03,也均高于现有技术中披露的脲酯COXE-08、COXE-09、COXE-19、COXE-31、COXE-35、COXE-37、COXE-41和COXE-48。也就是说,本发明的醚官能化香豆素脲酯类光引发剂在365nm、385nm、400nm、425nm、450nm、475nm和 500nm波长处感光性能更为优异,适合用于365nm、385nm、400nm、425nm、450nm、475nm和500nm的UV-VIS LED光源。

[0216] 2. 采用傅里叶变换红外——实时红外方法测试光引发剂引发丙烯酸酯树脂聚合的碳碳双键红外光谱特征峰面积变化来测试光引发剂的感光性能。丙烯酸酯树脂被曝光30秒时的碳碳双键转化率见表3。丙烯酸酯树脂的碳碳双键转化率通过红外光谱特征峰面积变化来体现,选取的特征峰面积位于 $1653-1603\text{cm}^{-1}$ 。根据不同测试条件下的碳碳双键转化率随时间变化的趋势,评价光引发剂在不同条件下的光引发性能。

[0217] 具体地,按照以下步骤对式(I)化合物的光引发性能进行测试。

[0218] (1) 按照如下组成配制含有光引发剂的可光固化组合物:

[0219] FS2600K丙烯酸酯树脂 100质量份

[0220] 光引发剂 2质量份

[0221] 上述组合物中光引发剂为本发明的式(I)化合物或现有技术已知的光引发剂(作对比)。丙烯酸酯树脂为从上海釜顺国际贸易有限公司购买的商品名为FS2600K的树脂,官能度为2,数均分子量1400。

[0222] (2) 将上述各组合物在黄光下搅拌混合均匀且确保溶解后,利用注射器将可光固化组合物注入在预先处理好的并满足下列条件的KBr双盐片模具中:

[0223] KBr双盐片尺寸:15mm×15mm

[0224] KBr双盐片厚度:3mm

[0225] KBr双盐片间隙:0.5mm

[0226] 通过观察注射器刻度,使注射入KBr双盐片模具中的可光固化组合物量为0.2ml,在注射完成后,将KBr双盐片模具放入实时红外测试用的傅里叶变换红外光谱仪中的小黑箱中,小黑箱的结构为上方红外测试光线垂直对准穿透KBr双盐片模具,KBr双盐片模具上方45°LED点光源对准KBr双盐片模具,LED点光源距离KBr双盐片模具高度1cm。

[0227] 同时启动红外光谱检测和打开LED光源,使得KBr双盐片模具中的可光固化组合物在检测碳碳双键特征峰面积变化的同时得以曝光。

[0228] 在LED点光源的照射下,可光聚合化合物在引发剂存在下发生聚合反应,使得碳碳双键特征峰面积不断减少,直至基本消失。根据碳碳双键特征峰面积随曝光时间的变化的数据,换算得到碳碳双键随时间变化的转化率。被曝光30秒时的结果示于表3中。

[0229] 根据碳碳双键特征峰面积随曝光时间的变化的数据,换算得到碳碳双键随时间变化的转化率的公式:

$$[0230] \quad \text{转化率}(\%) = \frac{\text{特征峰初始面积} - \text{特征峰在某时间的面积}}{\text{特征峰初始面积}} \times 100$$

[0231] 另外,于同等条件下,选用BASF的市售脲酯OXE-01、OXE-02和 OXE-03以及现有技术中的COXE-08、COXE-09、COXE-19、COXE-31、COXE-35、COXE-37、COXE-41和COXE-48(具体结构如上文所示)作对比。结果也汇于表3中。

[0232] 表3

[0233]

实施例/ 对比例	光引发剂	碳碳双键转化率(%)						
		365nm	385nm	395nm	405nm	425nm	450nm	475nm
1	实施例 1 化合物	99	99	99	100	100	69	32
2	实施例 2 化合物	98	98	99	100	100	68	31
3	实施例 3 化合物	99	99	99	100	199	69	31
4	实施例 4 化合物	98	98	99	100	99	67	30
5	实施例 5 化合物	99	98	98	99	100	68	30
6	实施例 6 化合物	98	99	99	100	100	69	31
7	实施例 7 化合物	97	99	99	100	100	66	32
8	实施例 8 化合物	97	98	99	99	100	69	30
9	实施例 9 化合物	98	99	99	98	99	67	32
10	实施例 10 化合物	98	99	97	99	97	69	31
11	实施例 11 化合物	98	99	99	100	100	69	30
12	实施例 12 化合物	98	99	99	100	100	69	30
13	实施例 13 化合物	100	99	99	100	100	68	31
14	实施例 14 化合物	100	100	99	99	100	67	32
15	实施例 15 化合物	99	99	100	100	99	69	30
16	实施例 16 化合物	100	99	100	100	98	67	31
17	实施例 17 化合物	99	100	99	99	199	67	30
18	实施例 18 化合物	98	97	99	100	100	69	31
19	实施例 19 化合物	99	99	99	100	100	69	32
20	实施例 20 化合物	98	100	100	99	100	69	33
21	实施例 21 化合物	100	100	100	100	100	89	65
22	实施例 22 化合物	99	100	100	100	100	89	66
23	实施例 23 化合物	100	99	100	100	99	89	65
24	实施例 24 化合物	100	100	100	100	100	89	66
25	实施例 25 化合物	100	100	99	100	100	88	64
26	实施例 26 化合物	99	100	100	99	100	89	66
27	实施例 27 化合物	100	99	100	100	99	89	64
28	实施例 28 化合物	100	100	99	98	98	88	65
29	实施例 29 化合物	99	99	100	100	98	89	66
30	实施例 30 化合物	99	99	99	100	99	87	64
31	实施例 31 化合物	100	99	99	98	100	88	66
32	实施例 32 化合物	98	100	100	97	100	89	65
33	实施例 33 化合物	100	100	100	100	97	89	65
34	实施例 34 化合物	100	98	99	99	100	89	66

	35	实施例 35 化合物	99	100	100	100	99	88	64
	36	实施例 36 化合物	99	100	97	100	99	89	65
	37	实施例 37 化合物	100	98	100	97	100	89	65
	38	实施例 38 化合物	99	99	98	100	97	89	65
	39	实施例 39 化合物	100	98	100	98	100	89	65
	40	实施例 40 化合物	100	99	100	100	100	89	66
	41	实施例 41 化合物	100	99	99	100	100	69	35
	42	实施例 42 化合物	98	99	99	100	100	68	34
	43	实施例 43 化合物	99	100	98	100	99	89	64
	44	实施例 44 化合物	98	99	99	100	99	87	64
	45	实施例 45 化合物	98	98	98	99	100	68	33
	46	实施例 46 化合物	98	99	99	100	100	69	34
	47	实施例 47 化合物	97	99	99	100	100	87	64
	48	实施例 48 化合物	98	98	99	99	100	89	65
	49	实施例 49 化合物	100	99	99	100	100	68	31
	50	实施例 50 化合物	100	100	99	99	100	67	32
	51	实施例 51 化合物	99	99	99	100	99	69	34
	52	实施例 52 化合物	100	99	100	100	98	67	31
	53	实施例 53 化合物	99	100	99	99	99	67	36
	54	实施例 54 化合物	98	97	99	100	100	69	34
	55	实施例 55 化合物	99	99	99	100	100	89	65
[0234]	56	实施例 56 化合物	98	100	100	99	100	89	66
	57	实施例 57 化合物	99	100	100	100	100	89	65
	58	实施例 58 化合物	99	100	100	100	100	89	66
	59	实施例 59 化合物	100	99	100	100	99	89	65
	60	实施例 60 化合物	100	100	99	100	100	89	66
	61	实施例 61 化合物	99	100	98	99	100	68	33
	62	实施例 62 化合物	98	99	99	100	109	89	64
	63	实施例 63 化合物	99	99	99	98	100	68	33
	64	实施例 64 化合物	97	98	99	99	100	89	64
	65	实施例 65 化合物	98	99	99	100	100	69	30
	65	实施例 66 化合物	98	100	99	100	100	89	61
	67	实施例 67 化合物	99	100	98	99	99	67	34
	68	实施例 68 化合物	98	99	98	100	100	89	66
	对比例 1	OXE-01	95	95	85	70	20	0	0
	对比例 2	OXE-02	95	95	85	70	20	0	0
	对比例 3	OXE-03	85	85	90	90	80	40	0
	对比例 4	COXE-08	95	90	90	85	70	60	40
	对比例 5	COXE-09	90	90	90	80	60	60	30
	对比例 6	COXE-19	90	95	90	80	75	60	40
	对比例 7	COXE-31	90	90	90	85	70	60	40
	对比例 8	COXE-35	95	85	90	85	50	50	30
	对比例 9	COXE-37	90	95	95	80	70	50	30
[0235]	对比例 10	COXE-41	95	90	85	90	60	50	30
	对比例 11	COXE-48	90	90	90	80	60	50	30

[0236] 由表3中的实验结果可以明显看出,本发明的实施例化合物1-68在 365nm、385nm、400nm、425nm、450nm和475nm处双键转化率均高于 BASF的市售脲酯OXE-01、OXE-02和OXE-

03,也均高于现有技术中披露的脲酯COXE-08、COXE-09、COXE-19、COXE-31、COXE-35、COXE-37、COXE-41和COXE-48。也就是说,本发明的醚官能化香豆素脲酯类光引发剂在365nm、385nm、400nm、425nm、450nm和475nm波长处感光性能更为优异,适合用于365nm、385nm、400nm、425nm、450nm和 475nm的UV-VIS LED光源。

[0237] 综上所述,本发明的醚官能化香豆素脲酯类光引发剂在365nm、385nm、400nm、425nm、450nm和475nm波长处具有较好的感光性能,优于现阶段BASF的市售脲酯OXE-01、OXE-02和OXE-03,也优于现有技术中披露的脲酯COXE-08、COXE-09、COXE-19、COXE-31、COXE-35、COXE-37、COXE-41和COXE-48,特别是在425nm、450nm和475nm 波长处,感光性能在可见光区域具有明显的优势。

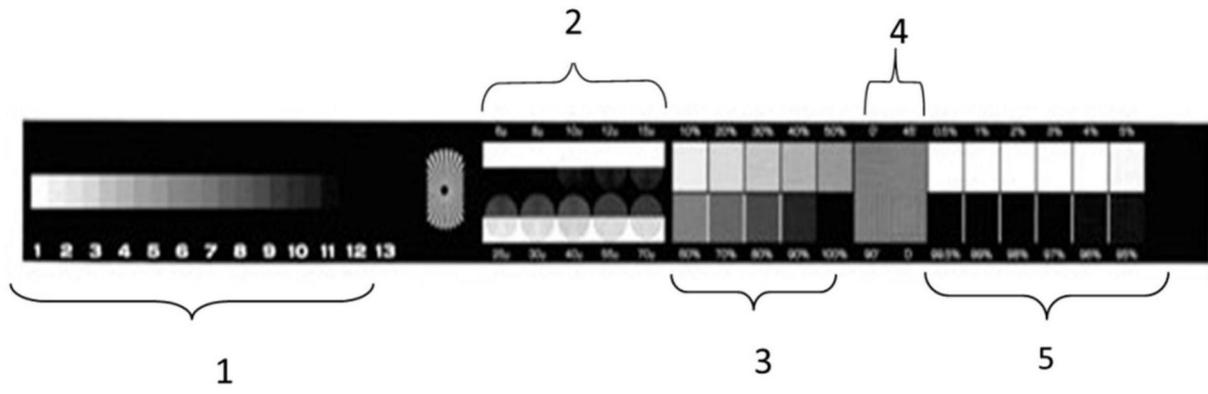


图1