



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104817653 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201510195701. X

(22) 申请日 2015. 04. 22

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800 号

(72) 发明人 李治全 朱桂刚 刘仁 刘敬成
刘晓亚

(74) 专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228

代理人 冯智文

(51) Int. Cl.

C08F 2/48(2006. 01)

C07D 311/16(2006. 01)

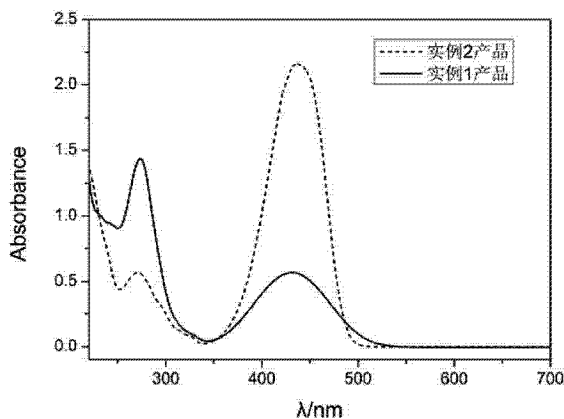
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

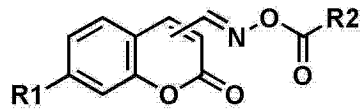
一种香豆素脲酯类光引发剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种香豆素脲酯类光引发剂及其制备方法,所述光引发剂由含有醛基的香豆素类化合物与 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 发生脲化反应,制得脲类化合物,之后再与酰氯进行酯化反应,制得本发明香豆素脲酯类光引发剂。本发明光引发剂能够在强度足够的可见光下引发聚合反应,具有引发活性高,固化速度快的特点。



1. 一种香豆素脲酯类光引发剂,其特征就在于所述光引发剂具有如下分子结构通式:

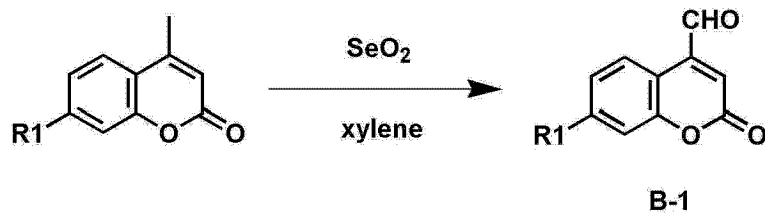


其中,

R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基中的一种;R2 为 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、苯基中的一种;脲酯基团位于香豆素的 3 或 4 位。

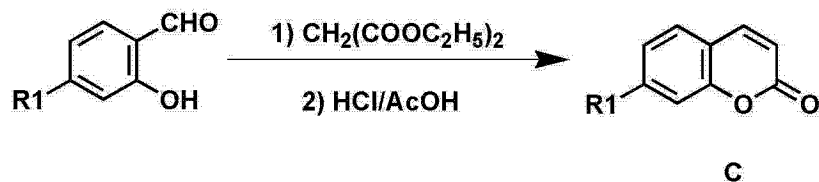
2. 一种权利要求 1 所述香豆素脲酯类光引发剂的制备方法,其特征就在于包括如下步骤:

(1) 在氧化剂二氧化硒存在的条件下,在有机溶剂二甲苯中将 4-甲基-7-R1 基香豆素氧化成中间体 B-1,具体反应式如下:



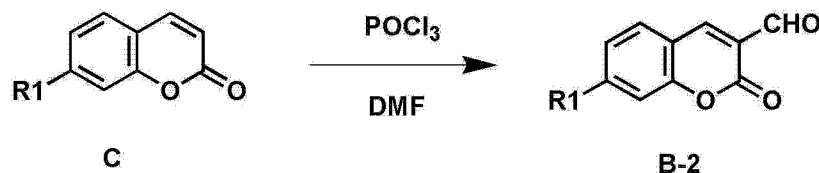
其中:R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基中的一种;

(2) 在弱碱催化下,4-R1 基水杨醛与丙二酸二乙酯发生失水缩合反应,生成不饱和羧基化合物,然后在盐酸和冰醋酸的催化作用下发生脱羧反应,制得中间体 C,具体反应式如下:



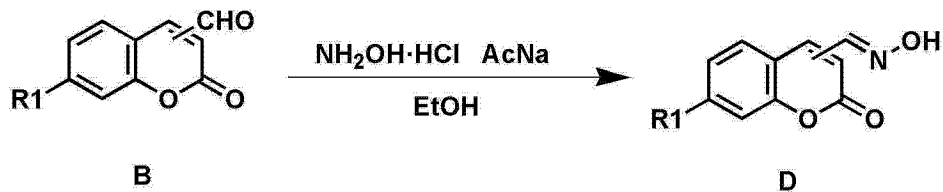
其中:R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基中的一种;

(3) 三氯氧磷与干燥的 DMF 反应生成 vilsmiere 试剂,vilsmiere 试剂与中间体 C 发生甲醛化反应,制得中间体 B-2,具体反应式如下:



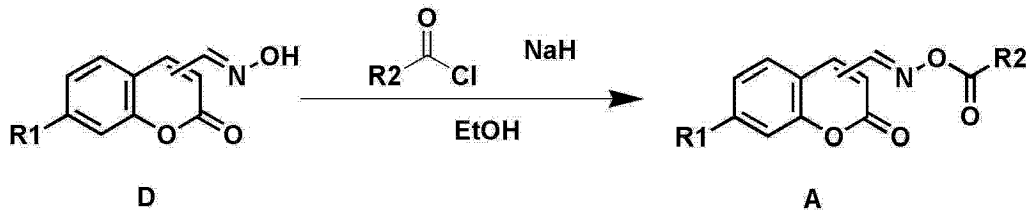
其中:R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基中的一种;

(4) 在催化剂乙酸钠的作用下,中间体 B-1 或 B-2 与盐酸羟胺,在乙醇中发生脲化反应,得到脲类化合物 D,脲化反应方程式如下:



其中：R1 为氢原子、C₁~C₆的脂肪烃基、C₁~C₆的烷氧基、C₁~C₆的二烷氨基中的一种；脞基团位于香豆素的 3 或 4 位；

(5) 以 NaH 为催化剂，脞类化合物 D 与酰氯进行酯化反应，得到脞酯化合物 A，即所述香豆素脞酯类光引发剂，具体反应式如下：



其中：R1 为氢原子、C₁~C₆的脂肪烃基、C₁~C₆的烷氧基、C₁~C₆的二烷氨基中的一种；R2 为 C₁~C₆的脂肪烃基、苯基中的一种；脞酯基团位于香豆素的 3 或 4 位。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤 (1) 中氧化反应的温度为 130 ~ 150℃。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤 (2) 中缩合反应中弱碱为吡啶，4-R1 基水杨醛与丙二酸二乙酯的摩尔比为 1:1.3 ~ 1.6，所述缩合反应的反应温度为 75 ~ 85℃。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤 (2) 中脱羧反应中盐酸和冰醋酸的体积比为 1:1，所述脱羧反应的反应温度 90 ~ 100℃。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤 (3) 中三氯化磷与 DMF 的摩尔比为 1:1 ~ 1.3。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤 (3) 中 vilsmiere 试剂与中间体 C 的摩尔比为 1.1 ~ 1.5:1，所述甲醛化反应的反应温度为 50 ~ 70℃。

8. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤 (4) 中中间体 B-1 或 B-2 与盐酸羟胺的摩尔比为 1:1.1 ~ 1.5，所述脞化反应的反应温度为 70 ~ 80℃。

9. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤 (5) 中脞类化合物 D 与酰氯的摩尔比为 1:1.1 ~ 1.5，溶剂为四氢呋喃，所述酯化反应的反应温度为 20 ~ 30℃。

一种香豆素脲酯类光引发剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光引发剂领域,尤其是涉及一种含有香豆素结构单元与脲酯基团的光引发剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 当今社会环境和能源问题日益突出,光固化材料由于其在固化过程中,没有或者只有少量的溶剂挥发,作为一种绿色、环保、耗能低的环境友好型材料而被人们广泛接受和关注。

[0003] 光引发剂是光固化技术中必不可少的一部分,它在光固化过程中起着关键性的作用,决定了光固化的速度,甚至会影响到光固化材料的性能。作为光固化的重要组成部分,光引发剂是在光源的激发下,发生光解反应,产生具有反应活性的自由基或者离子体,进而引发聚合单体或者低聚物进行聚合反应,形成交联的聚合物网络结构。

[0004] 如今,光引发剂发展迅速,大量的光引发剂品种进入了生产工艺中。其中,脲酯类引发剂由于其优越的引发活性受到广泛的关注。目前 BASF 产品 OXE-1 和 OXE-2 已成为占有一定市场比例的高活性光引发剂。就国内而言,也有诸多关于脲酯类光引发剂的专利,比如二苯硫醚酮脲酯类光引发剂 (CN102492059A)、双脲酯类光引发剂 (CN103833872A) 等等。但是,大多数引发剂的激发波长在紫外区,无法与日益普遍的 LED 光源匹配,且紫外光会造成固化材料表面的损伤,对人体有一定的伤害,这些不足都妨碍了脲酯类引发剂的发展。

[0005] 因此,研发具有高引发活性且在可见光区域有较强响应的脲酯类引发剂具有重要的经济意义。

发明内容

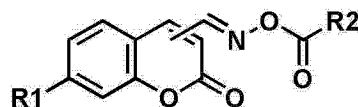
[0006] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供给了—种香豆素脲酯类光引发剂及其制备方法。本发明光引发剂能够在强度足够的可见光下引发聚合反应,具有引发活性高,固化速度快的特点。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] —种香豆素脲酯类光引发剂,所述光引发剂具有如下分子结构通式:

[0009] 其中,

[0010]

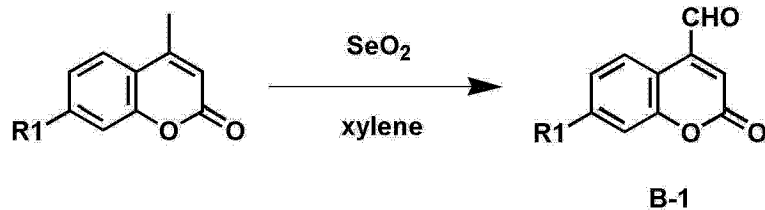


[0011] R1 为氢原子、C₁~C₆的脂肪烃基、C₁~C₆的烷氧基、C₁~C₆的二烷氨基中的一种;R2 为 C₁~C₆的脂肪烃基、苯基中的一种;脲酯基团位于香豆素的 3 或 4 位。

[0012] —种香豆素脲酯类光引发剂的制备方法,包括如下步骤:

[0013] (1) 在氧化剂二氧化硒存在的条件下,在有机溶剂二甲苯中将 4-甲基-7-R1 基香豆素氧化成中间体 B-1,具体反应式如下:

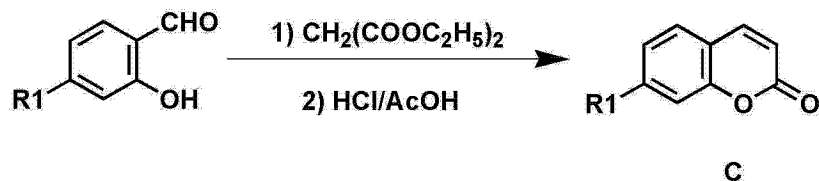
[0014]



[0015] 其中 :R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基中的一种 ;

[0016] (2) 在弱碱催化下,4-R1 基水杨醛与丙二酸二乙酯发生失水缩合反应,生成不饱和和羧基化合物,然后在盐酸和冰醋酸的催化作用下发生脱羧反应,制得中间体 C,具体反应式如下 :

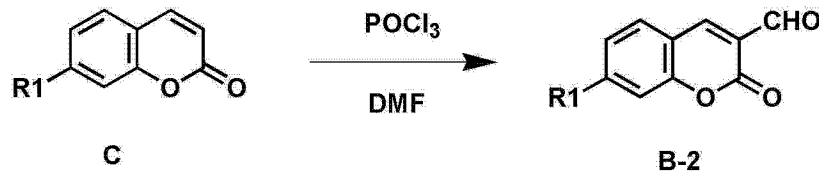
[0017]



[0018] 其中 :R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基中的一种 ;

[0019] (3) 三氯氧磷与干燥的 DMF 反应生成 vilsmiere 试剂,vilsmiere 试剂与中间体 C 发生甲醛化反应,制得中间体 B-2,具体反应式如下 :

[0020]

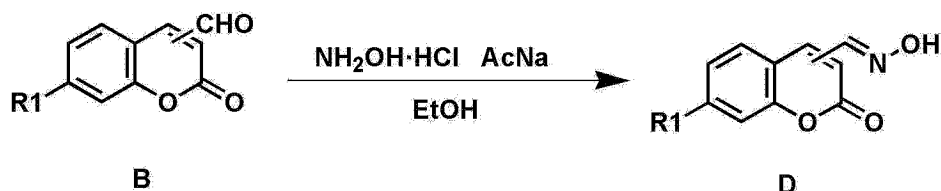


[0021] 其中 :R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基中的一种 ;

[0022] (4) 在催化剂乙酸钠的作用下,中间体 B-1 或 B-2 与盐酸羟胺,在乙醇中发生肟化反应,得到肟类化合物 D,肟化反应方程式如下 :

[0023] 其中 :R1 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的脂肪烃基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_6$ 的二烷基氨基

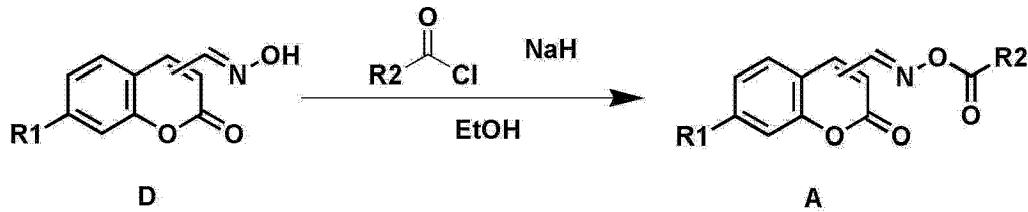
[0024]



[0025] 基中的一种 ;肟基团位于香豆素的 3 或 4 位 ;

[0026] (5) 以 NaH 为催化剂,肟类化合物 D 与酰氯进行酯化反应,得到肟酯化合物 A,即所述香豆素肟酯类光引发剂,具体反应式如下 :

[0027]



[0028] 其中：R1 为氢原子、C₁~C₆的脂肪烃基、C₁~C₆的烷氧基、C₁~C₆的二烷基氨基中的一种；R2 为 C₁~C₆的脂肪烃基、苯基中的一种；脲酯基团位于香豆素的 3 或 4 位。

[0029] 所述步骤 (1) 中氧化反应的温度为 130 ~ 150℃。

[0030] 所述步骤 (2) 中缩合反应中弱碱为吡啶，4-R1 基水杨醛与丙二酸二乙酯的摩尔比为 1:1.3 ~ 1.6，所述缩合反应的反应温度为 75 ~ 85℃。

[0031] 所述步骤 (2) 中脱羧反应中盐酸和冰醋酸的体积比为 1:1，所述脱羧反应的反应温度为 90 ~ 100℃。

[0032] 所述步骤 (3) 中三氯化磷与 DMF 的摩尔比为 1:1 ~ 1.3；

[0033] 所述步骤 (3) 中 vilsmiere 试剂与中间体 C 的摩尔比为 1.1 ~ 1.5:1，所述甲醛化反应的反应温度为 50 ~ 70℃。

[0034] 所述步骤 (4) 中中间体 B-1 或 B-2 与盐酸羟胺的摩尔比为 1:1.1 ~ 1.5，所述脲化反应的反应温度为 70 ~ 80℃。

[0035] 所述步骤 (5) 中脲类化合物 D 与酰氯的摩尔比为 1:1.1 ~ 1.5，溶剂为四氢呋喃，所述酯化反应的反应温度为 20 ~ 30℃。

[0036] 本发明有益的技术效果在于：

[0037] 1、本发明的香豆素脲酯类光引发剂制备方法成熟、简单、易于实施，产品的提纯方法简便、纯度高、产率高；

[0038] 2、本发明的香豆素脲酯类光引发剂在可见光范围内引发活性高，固化速度快，在可见光聚合成型方面有很好的应用前景。

附图说明

[0039] 图 1 为本发明实施例 1 和实施例 2 所得脲酯类光引发剂的紫外吸收谱图；

[0040] 其中，光引发剂的浓度为 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (乙腈为溶剂)。

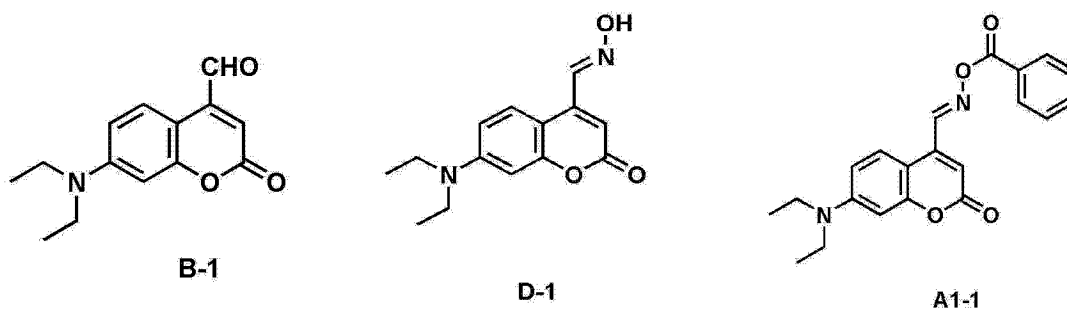
[0041] 图 2 为含有本发明实施例 2 所得脲酯类光引发剂的光敏树脂在光照固化过程中的双键转化率曲线。

具体实施方式

[0042] 下面结合附图和实施例，对本发明进行具体描述。

[0043] 实施例 1

[0044]



[0045] 光引发剂 A1-1 的制备,具体制备步骤如下:

[0046] (1) 在带有冷凝管的 250mL 三口烧瓶中,将 4.62g 的 4-甲基-7-二乙胺基香豆素和 3.3g 的二氧化硒溶解到 120mL 的二甲苯中,整个体系在 N_2 保护下,搅拌、于 $130^\circ C$ 反应 12h;趁热过滤掉混合物中的固体残渣,旋干溶剂,得到粗产物;粗产物经过硅胶柱层析法(石油醚:乙酸乙酯=5:1)分离提纯得到红色固体 B-1。产率:74%。

[0047] 核磁: 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 10.06(s, 1H), 8.33(d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 6.66(dd, $J = 9.2, 2.6$ Hz, 1H), 6.55(d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 6.48(s, 1H), 3.46(q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.25(t, $J = 7.1$ Hz, 6H)。

[0048] (2) 在带有冷凝管的 25mL 三口烧瓶中,将 0.163g 的 B-1 和 0.072g 的 $NH_2OH \cdot HCl$ 溶解在 10mL 的无水乙醇中,在 N_2 保护下搅拌;将 0.082g 的醋酸钠溶于 1mL 的水中,然后滴加到溶液中,升温至 $75^\circ C$ 反应 1h;然后旋蒸除掉溶剂,得到粗产物,水洗多次后用乙醇冲洗,干燥后得到红色纯产物 D-1,产率为 76%。

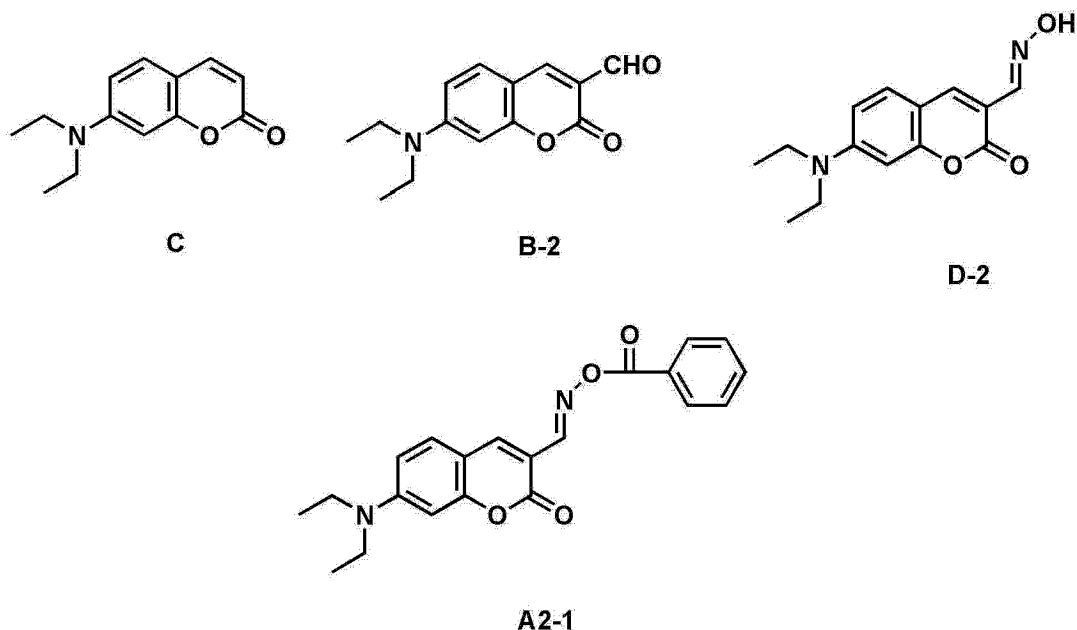
[0049] 核磁: 1H NMR(400MHz, DMSO) δ 12.37(s, 1H), 8.45(s, 1H), 8.19(d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 6.75(t, $J = 22.8$ Hz, 1H), 6.62(s, 1H), 6.30(s, 1H), 3.52(q, 4H), 1.20(t, $J = 6.7$ Hz, 6H)。

[0050] (3) 在 50mL 的单口瓶中,将 0.26g 的 D-1 和 0.06g 的 NaH 溶解在 15mL 除水的四氢呋喃中,在 N_2 保护下搅拌 30min 后降温到 $0^\circ C$,将 0.15mL 的苯甲酰氯逐滴滴加到反应容器中,并升温到 $20^\circ C$;20min 后用 50mL 的 5% 碳酸氢钠溶液淬灭反应,然后 30mL 二氯甲烷萃取 4 次,再用 50mL 饱和氯化钠溶液洗涤有机相,用无水硫酸钠干燥有机相,过滤,旋蒸除去溶剂,得到红色固体粉末 A1-1。产率为 17.3%。

[0051] 核磁: 1H NMR(400MHz, DMSO) δ 9.12(s, 1H), 8.26(d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.19 - 8.05(m, 2H), 7.82 - 7.75(m, 1H), 7.64(t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.81(dd, $J = 9.2, 2.6$ Hz, 1H), 6.62(d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.47(s, 1H), 3.47(q, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.15(t, $J = 7.0$ Hz, 6H)。

[0052] 实施例 2

[0053]



[0054] 光引发剂 A2-1 的制备,具体制备步骤如下:

[0055] (1) 在带有冷凝管的 100mL 三口瓶中,将 1.93g 的 4-二乙胺基水杨醛、3.2g 丙二酸二乙酯和 1mL 的哌啶溶解到 30mL 无水乙醇中,在 N_2 保护下,搅拌,于 $75^\circ C$ 反应 6h;旋干乙醇,得到中间产物,加到 100mL 带有冷凝管的三口瓶中,向瓶中加入 20mL 浓盐酸和 20mL 冰醋酸, N_2 保护下,升温到 $100^\circ C$,搅拌 6h;然后把混合物冷却至室温,倒进 100mL 冰水中,用 40% 的氢氧化钠溶液调节其 pH 值至 5 左右,有淡黄色固体析出,继续搅拌 30min 后过滤得到固体粗产物,水洗多次后,用无水乙醇冲洗多次,干燥后得到纯品 C,产率:86%。

[0056] 核磁: 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 7.55(d, $J = 9.3Hz$, 1H), 7.26(d, $J = 8.8Hz$, 1H), 6.58(dd, $J = 8.8, 2.1Hz$, 1H), 6.51(d, $J = 1.8Hz$, 1H), 6.05(d, $J = 9.3Hz$, 1H), 3.43(q, $J = 7.1Hz$, 4H), 1.23(t, $J = 7.1Hz$, 6H)。

[0057] (2) 在 50mL 干燥的单口瓶中,加入 2mL 的三氯氧磷,在 N_2 保护下搅拌,将 2mL 除水的 DMF 缓慢滴加到烧瓶中,搅拌 30min;将 1.50g 的 C 溶解到 10mL 除水的 DMF 中,再缓慢滴加到单口瓶中,升温至 $60^\circ C$,12h 后倒进 100mL 的冰水中;用 20% 的氢氧化钠溶液调节 pH,直到有大量的固体析出,过滤得到黄色固体粗产物,水洗后用无水乙醇冲洗多次后得到 B-2,产率:70%。

[0058] 核磁: 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 10.16(s, 1H), 8.28(s, 1H), 7.44(d, $J = 9.0Hz$, 1H), 6.66(dd, $J = 9.0, 2.0Hz$, 1H), 6.52(s, 1H), 3.50(q, $J = 7.1Hz$, 4H), 1.28(t, $J = 7.1Hz$, 6H)。

[0059] (3) 实验操作同实施例 1 中的步骤 (2),得到产物 D-2,产率:74%。

[0060] 核磁: 1H NMR(400MHz, DMSO) δ 11.30(s, 1H), 8.15(s, 1H), 7.99(s, 1H), 7.54(d, $J = 8.6Hz$, 1H), 6.73(d, $J = 8.3Hz$, 1H), 6.49(d, $J = 48.5Hz$, 1H), 3.43(t, $J = 13.8Hz$, 4H), 1.36 - 1.03(m, 6H)。

[0061] (4) 实验操作同实施例 1 中的步骤 (3),得到产物 A2-1,产率:64%。

[0062] 核磁: 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 8.80(s, 1H), 8.53(s, 1H), 8.20 - 8.11(m, 2H), 7.73 - 7.59(m, 1H), 7.52(t, $J = 7.7Hz$, 2H), 7.40(d, $J = 8.9Hz$, 1H), 6.66(dd, $J = 8.9, 2.5Hz$, 1H), 6.52(d, $J = 2.3Hz$, 1H), 3.48(q, $J = 7.1Hz$, 4H), 1.27(t, $J = 7.1Hz$, 6H)。

[0063] 测试例：

[0064] 以上述实施例中的产品为例，对本发明的脲酯类光引发剂进行了性能方面的测试和表征。

[0065] 1、紫外吸收波长表征

[0066] 测试方法：准确称量 0.002g ($5.5 \times 10^{-6} \text{mol}$) 的光引发剂置于 100mL 的棕色容量瓶中，然后向瓶中加入乙腈配成浓度为 $5.5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的溶液，使用分光光度计进行紫外吸收波长的表征，表征结果见图 1；

[0067] 由图 1 可以看出两种脲酯光引发剂的最大吸收波长在 440nm 左右，属于可见光引发剂；而且，相同浓度下实施例 2 所得光引发剂的吸收强度更大，光响应性更强。

[0068] 2、双键转化率测试

[0069] 光敏树脂的配方：树脂单体为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)，实施例 2 制得光引发剂 A2-1，光引发剂添加量为 2wt%；

[0070] 将光敏树脂滴涂到 KBr 盐片表面，膜厚控制在 0.5mm 左右，照射时间为 300s，控制光源强度为 40mw/cm^2 ，使用 Nicolet 6700FT-IR 红外光谱仪对固化过程实时监测。测试结果见图 2；

[0071] 从图中可以看出，采用实施例 2 所得脲酯类光引发剂的光敏树脂，光照的前 25s 反应最快，双键转化率变化较大，达到 45% 左右，之后反应缓慢，最终双键转化率达到 70% 左右。

[0072] 3、固化膜性能测试

[0073] 光敏树脂的配方：树脂单体为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 和季戊四醇四-3-巯基丙酸酯（重量比为 1:1），实施例 2 所得光引发剂 A2-1，光引发剂添加量为 2wt%；

[0074] 将上述光敏树脂在 405nm 波长的光源下固化成膜，铅笔硬度达到了 3H。

[0075] 以上所述的实例仅是对本发明的优选实例的实验方案进行表述，并非对本发明的范围进行限定，在不违背本发明初衷的前提下，本领域的技术人员对本发明技术方案的修改和改进，均应在本发明的权利要求书的保护范围以内。

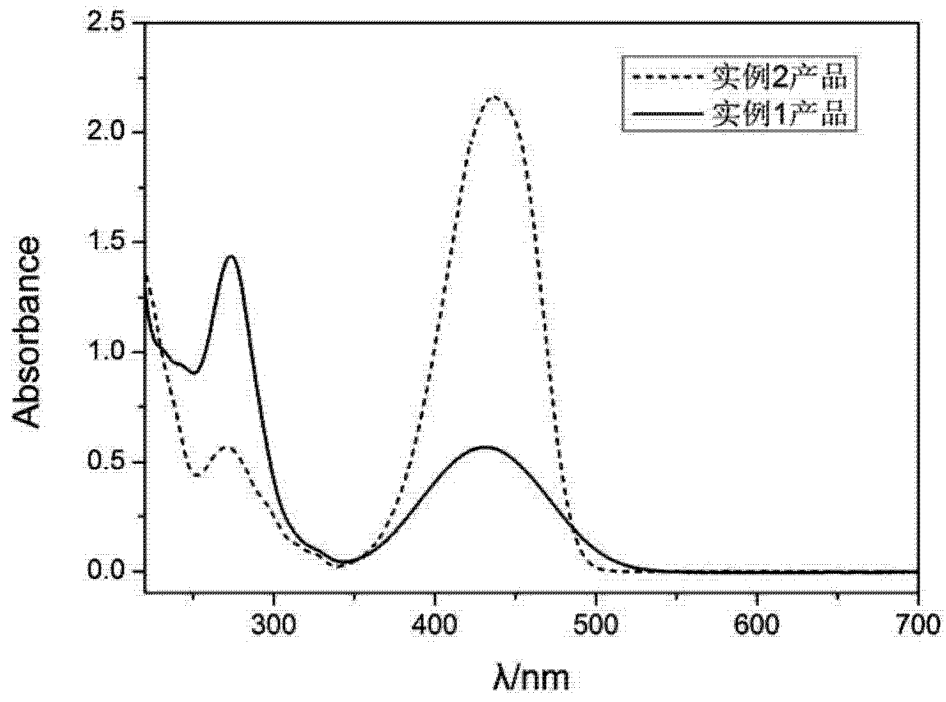


图 1

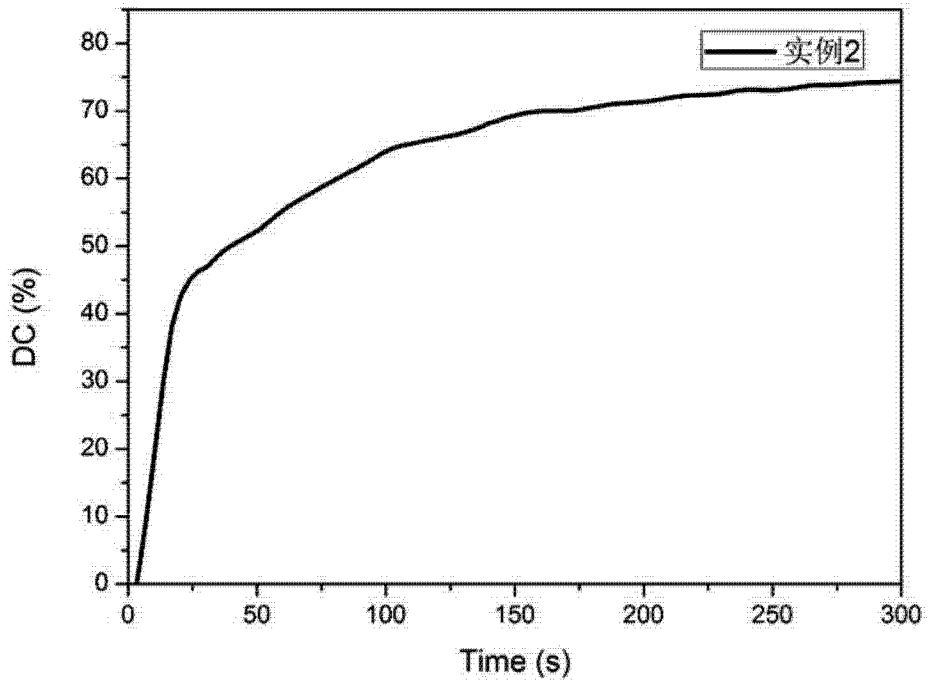


图 2