

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/019792 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 311/08 (2006.01) **C07D 311/12** (2006.01)
C07D 311/78 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/088830

(22) 国际申请日: 2018 年 5 月 29 日 (29.05.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710620077.2 2017 年 7 月 26 日 (26.07.2017) CN

(71) 申请人: 湖北固润科技股份有限公司 (HUBEI GURUN TECHNOLOGY CO.) [CN/CN]; 中国湖北省荆门市化工循环产业园冯庙村三组, Hubei 448000 (CN)。

(72) 发明人: 庞玉莲 (PANG, Yulian); 中国北京市海淀区新街口外大街 19 号北京师范大学, Beijing 100875 (CN)。 邹应全 (ZOU, Yingquan); 中国北京市海淀区新街口外大街 19 号北京师范大学,

Beijing 100875 (CN)。 樊书珩 (FAN, Shuheng); 中国北京市海淀区新街口外大街 19 号北京师范大学, Beijing 100875 (CN)。 高明 (GAO, Ming); 中国北京市海淀区新街口外大街 19 号北京师范大学, Beijing 100875 (CN)。 辛阳阳 (XIN, Yangyang); 中国北京市海淀区新街口外大街 19 号北京师范大学, Beijing 100875 (CN)。

(74) 代理人: 北京市中咨律师事务所 (ZHONGZI LAW OFFICE); 中国北京市西城区平安里西大街 26 号新时代大厦 7 层, Beijing 100034 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: COUMARIN OXIME ESTER COMPOUND AND PREPARATION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 香豆素肟酯类化合物及其制备和应用

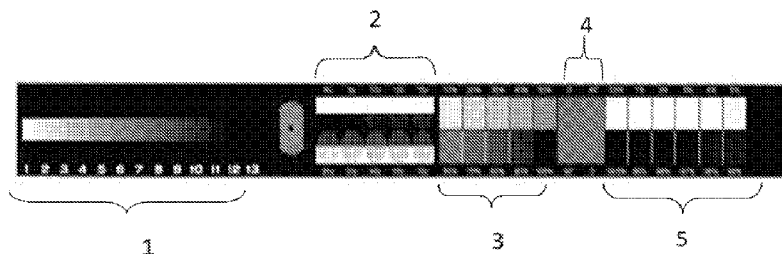
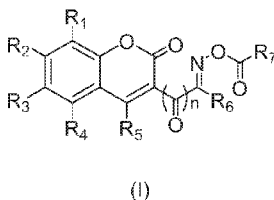


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to a coumarin (ketone) oxime ester compound of formula (I), wherein the n and R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ and R₇ are as defined in the description. The compound has a very strong ultraviolet absorption in a range of 300-450 nm. Energy transfer can occur rapidly after absorbing light energy and polymerization is continuously initiated. The compound has obvious advantages in terms of photosensitivity and pattern integrity and is very suitable for the radiation curing of UV-LED light sources. In addition, the compound of formula (I) also has a good thermal stability. The present invention also relates to a preparation method for the compound of formula (I) and uses of the compound. The compound is suitable as a photoinitiator in a UV-LED photocuring system and is suitable for radiation wavelengths of the UV-LED photocuring.

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及一种式(I)的香豆素(酮)肟酯化合物, 其中n和 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和 R₇如说明书中所定义。该化合物在 300-450nm 范围内具有很强的紫外吸收, 吸收光能后能够迅速发生能量转移, 持续引发聚合, 在感光性及图案完整性方面具有明显优势, 非常适合于 UV-LED 光源辐射固化。此外, 式 (I) 化合物还具有良好的热稳定性。本发明还涉及式 (I) 化合物的制备方法和该化合物的用途, 该化合物适合在 UV-LED 光固化体系中作为光引发剂, 适合 UV-LED 光固化的辐射波长。

香豆素脲酯类化合物及其制备和应用

技术领域

本发明涉及香豆素 3-酮脲酯类化合物，该类化合物可用作光引发剂。本发明还涉及香豆素 3-酮脲酯类化合物的制备及应用。

背景技术

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。在光固化体系中，光引发剂一般占3-5%，含量虽低，却是其中的关键组分，对光固化速度起决定作用。它关系到配方体系在光辐照时，低聚物及稀释剂能否迅速交联固化，从而由液态转变为固态。目前，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，另外还用于制备激光录像及三维元件等新型领域。作为光固化体系的重要组分，光引发剂必须满足不同光固化条件和应用的需要。在自由基光引发剂领域，主要目标是：提高光敏感度，提高表面固化效率(抗氧阻聚)，提高深层固化性能，提高光引发剂在单体及树脂中的溶解性，降低毒性和气味，降低固化后未固化引发剂的迁移性，降低黄变性。

脲酯类光引发剂因其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，其中巴斯夫产品OXE-01和OXE-02是目前市场上常见的两种脲酯类代表性产品，这两种产品具有较高的光敏度，但是它们的紫外吸收波长偏短，并不适用于UV-LED光源(发射波长365nm、385nm、395nm、405nm、420nm)的需求。国内也有一些关于脲酯类光引发剂的专利，例如CN102775527A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在250-350nm，无法与日益发展的LED光源匹配，这就大大限制了脲酯类光引发剂的应用。

CN104817653A披露了一种适用于UV-LED光源固化的脲酯类光引发剂，该引发剂化合物为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[朱桂刚，香豆素脲酯衍生物的合成及其在LED光固化中的应用，硕士学位论文，2016；Dietliker K, Birbaum J L, Hüsler R, et al. Photolatent catalysts[J]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2002, 56(5):

197-202.]。

CN1889960A披露了香豆素酮肟酯类化合物可用于药物组合物或者化妆品组合物中,用以预防和治疗疾病,包括免疫性疾病、慢性炎症、神经疾病和皮肤病、肿瘤疾病、特定病毒(特别是SARS)等。从这个意义上说,此类化合物是安全无毒的,但并未有文献报道将香豆素酮肟酯类化合物用作光引发剂。

因此,仍旧需要一种吸收波长适合UV-LED光源(发射波长300-450nm、尤其365-420nm)并且热稳定性良好的光引发剂。

发明内容

鉴于现有技术中存在的问题,本发明的发明人在适于UV-LED光源(发射波长300-450nm、尤其365-420nm)辐射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OXE-01和OXE-02以更适合UV-LED光源固化并且具有良好热稳定性的光引发剂。本发明人发现,将未取代或取代的香豆素直接或经由羰基连接上肟酯结构部分,如此获得的香豆素(酮)肟酯化合物在300-450nm、尤其350-420nm范围内具有很强的紫外吸收,并且具有良好的热稳定性,从而适合用作UV-LED光源辐射固化的光引发剂。本发明目的正是基于前述发现得以实现。

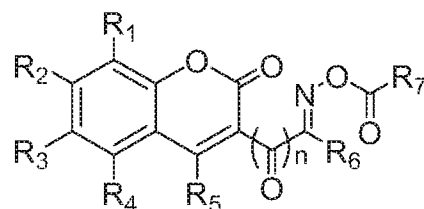
因此,本发明的一个目的是提供一种香豆素(酮)肟酯化合物,该类化合物的吸收波长不仅适合UV-LED光源辐射固化,而且还具有很好的热稳定性。

本发明的另一目的是提供制备本发明香豆素(酮)肟酯化合物的方法。

本发明的再一目的是提供本发明香豆素(酮)肟酯化合物作为光引发剂或光敏剂的用途。

实现本发明上述目的的技术方案可以概括如下:

1. 式(I)的香豆素(酮)肟酯化合物:



(I)

其中:

n 为 0 或 1;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 相互独立地表示氢、卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、 C_1 - C_8 羧酸酯基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯氧基、 C_2 - C_{20} 炔氧基、 C_3 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_2 - C_{20} 烯硫基、 C_2 - C_{20} 炔硫基、 C_3 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳氧基和 C_6 - C_{18} 芳硫基，其中前述氨基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯氧基、 C_2 - C_{20} 炔氧基、 C_3 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_2 - C_{20} 烯硫基、 C_2 - C_{20} 炔硫基、 C_3 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳氧基和 C_6 - C_{18} 芳硫基基团可任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯基和 C_2 - C_6 炔基，或者

R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起、 R_3 与 R_4 一起或者 R_1 与 R_2 一起且 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3-4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和的二价基团；以及

R_6 、 R_7 相互独立地表示直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基烷基、 C_4 - C_{10} 烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基，其中前述 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基烷基、 C_4 - C_{10} 烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代： C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_6 烷基)氨基、二(C_1 - C_6 烷基)氨基和巯基，

其中满足如下定义的化合物除外： n 为 0， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 均为 H， R_6 为甲基，并且 R_7 为正丙基。

2. 根据第 1 项的化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、 C_1 - C_6 羧酸酯基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯氧基、 C_2 - C_6 炔氧基、 C_3 - C_8 环烷氧基、 C_4 - C_8 环烷基烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯硫基、 C_2 - C_6 炔硫基、 C_3 - C_8 环烷硫基、 C_4 - C_8 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基和 C_6 - C_{10} 芳硫基，其中前述氨基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯

氧基、C₂-C₆炔氧基、C₃-C₈环烷氧基、C₄-C₈环烷基烷氧基、C₁-C₆烷硫基、C₂-C₆烯硫基、C₂-C₆炔硫基、C₃-C₈环烷硫基、C₄-C₈环烷基烷硫基、C₆-C₁₀芳基、C₆-C₁₀芳氧基和 C₆-C₁₀芳硫基基团可任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、磺酸基、氨基、氰基、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷硫基、C₂-C₄烯基和 C₂-C₄炔基；或者，R₁与 R₂一起、R₂与 R₃一起或者 R₃与 R₄一起形成总共具有 3-4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和的二价基团，

优选的是，R₁、R₂、R₃、R₄和 R₅彼此独立地选自氢、卤素、硝基、C₁-C₄羧酸酯基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷硫基、单(C₁-C₄烷基)氨基、二(C₁-C₄烷基)氨基、苯氧基和苯硫基；或者，R₁与 R₂一起、R₂与 R₃一起或者 R₃与 R₄一起形成总共具有 3 个或 4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团，例如-O-CH₂-O-、-S-CH₂-S-、-N-CH₂-N-、-O-CH₂CH₂-O-、-S-CH₂CH₂-S-、-N-CH₂CH₂-N-或-CH=CH-CN=CH-。

3. 根据第 1 或 2 项的化合物，其中 R₆、R₇相互独立地表示直链或支化的 C₁-C₈烷基、C₃-C₈环烷基、C₄-C₈环烷基烷基、C₄-C₈烷基环烷基、C₆-C₁₀芳基、C₇-C₁₁芳烷基和 C₇-C₁₁烷基芳基，其中前述 C₁-C₈烷基、C₃-C₈环烷基、C₄-C₈环烷基烷基、C₄-C₈烷基环烷基、C₆-C₁₀芳基、C₇-C₁₁芳烷基和 C₇-C₁₁烷基芳基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷硫基、C₁-C₄烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C₁-C₄烷基)氨基、二(C₁-C₄烷基)氨基和巯基，

优选的是，R₆、R₇彼此独立地选自直链或支化的 C₁-C₈烷基、C₅-C₆环烷基、被 C₅-C₆环烷基取代的 C₁-C₄烷基、被苯基取代的 C₁-C₄烷基和苯基，其中前述苯基各自任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷硫基、C₁-C₄烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C₁-C₄烷基)氨基、二(C₁-C₄烷基)氨基和巯基；

更优选的是，R₆为直链或支化的 C₁-C₆烷基、C₅-C₆环烷基、被 C₅-C₆环烷基取代的 C₁-C₂烷基或者苯基，前述苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷硫基、C₁-C₄烷氧基、卤素、硝基、氨基和巯基，以及

R_7 为直链或支化的 C_1 - C_7 烷基或苯基, 其中该苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: C_1 - C_4 烷基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基和巯基。

4. 根据第 1-3 项中任一项的化合物, 其中 R_5 为 H。

5. 根据第 1 或 4 项的化合物, 其中

n 为 0,

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、 C_1 - C_4 羧酸酯基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基、苯氧基和苯硫基; 或者, R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起或者 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3 个或 4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团, 例如 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}=\text{CH}-$;

R_6 为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、被 C_5 - C_6 环烷基取代的 C_1 - C_2 烷基或者苯基, 前述苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: 氟、氯、溴、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基和卤代 C_1 - C_4 烷基, 以及

R_7 为直链或支化的 C_1 - C_7 烷基或苯基, 其中该苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: C_1 - C_4 烷基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基和二(C_1 - C_4 烷基)氨基, 或者

n 为 1,

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基、苯氧基和苯硫基; 或者, R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起或者 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3 个或 4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团, 例如 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ 、 $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$ 或 $-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-$;

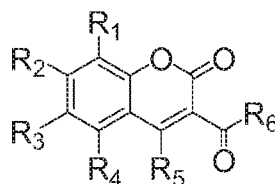
R_6 为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或被 C_5 - C_6 环烷基取代的 C_1 - C_2 烷基, 以及

R_7 为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基或任选被硝基取代的苯基。

6. 根据第 1 项的化合物, 其中式(I)化合物选自化合物 1-50。

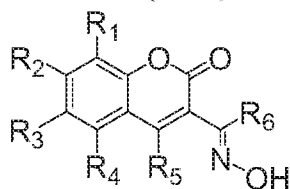
7. 一种制备如第 1-6 项中任一项所要求的化合物的方法, 包括以下步骤:

(1) 脎化反应: 当 n 为 0 时, 使式(II)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺进行脎化反应, 得到式(IIIa)化合物

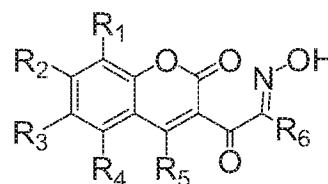


(II)

当 n 为 1 时, 使式(II)化合物与选自亚硝酸、亚硝酸盐和亚硝酸烷基酯中的试剂进行脎化反应, 得到式(IIIb)化合物:



(IIIa)



(IIIb)

其中, 式(II)、(IIIa)和(IIIb)中的 R_1 - R_5 和 R_6 如第 1-6 项中任一项所定义; 以及

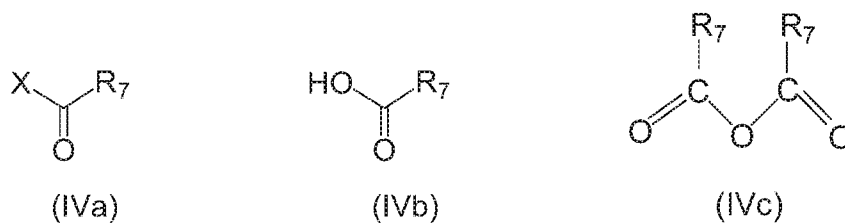
(2) 将式(IIIa)或(IIIb)化合物酯化, 得到式(I)化合物。

8. 根据第 7 项的方法, 其中

当 n 为 0 时: 脎化反应在乙酸钠、吡啶、哌啶、三乙胺或其混合物存在下进行; 和/或, 脎化反应在乙醇或含水的乙醇作为溶剂存在下进行; 和/或, 脎化反应的温度为 60-120°C; 和/或, 脎化反应时间为 0.1-20 小时, 优选 0.5-10 小时; 式(II)化合物与选自羟胺和/或盐酸羟胺的化合物的摩尔比为 1:1.5-1.5:1, 优选为 1:1.2-1.2:1;

当 n 为 1 时, 脎化反应在浓盐酸存在下进行; 和/或, 脎化反应在乙醇或含水的乙醇作为溶剂存在下进行; 和/或, 脎化反应的温度为 -30 至 20°C, 优选 5-20°C; 和/或, 脎化反应时间为 0.1-20 小时, 优选 0.5-10 小时; 式(II)化合物与选自亚硝酸、亚硝酸盐和/或亚硝酸烷基酯的化合物的摩尔比为 1:1.5-1.5:1, 优选为 1:1.2-1.2:1。

9. 根据第 7 或 8 项的方法, 其中亚硝酸烷基酯为亚硝酸 C_1 - C_6 烷基酯, 例如亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸异戊酯; 和/或, 步骤(2)的酯化采用选自下式(IVa)、(IVb)和(IVc)化合物的酯化试剂进行:



其中 X 为卤素，尤其是氯，和 R^7 如权利要求 1-6 中任一项所定义。

10. 根据第 7-9 项中任一项的方法，其中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，如三甲基胺和三乙胺。

11. 根据第 7-10 项中任一项的方法，其中酯化反应在选自四氢呋喃、苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷和丙酮的溶剂中进行；和/或，式(IIIa)或式(IIIb)化合物与选自(IVa)、(IVb)和(IVc)化合物的酯化试剂的摩尔比为 1:1.5-1.5:1，优选为 1:1.2-1.2:1。

12. 如第 1-6 项中任一项所要求的式(I)化合物作为光引发剂的用途，尤其是在 UV-LED 光固化体系中作为光引发剂的用途，特别是在辐射波长为 300-450nm、优选 350-420nm、尤其 365-405nm 的光固化体系中作为光引发剂的用途。

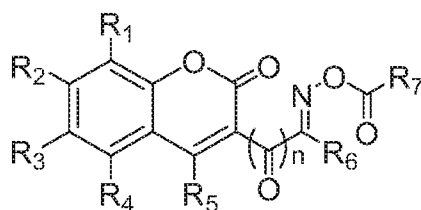
附图说明

图 1 是乌格拉(Ugra)晒版测试条的示意图，其中

- 1——连续密度梯尺段，
- 2——阴阳微米等线同心圆线圈段，
- 3——全阶调网点段，
- 4——重影控制段，和
- 5——高光、暗调控制段。

具体实施方式

根据本发明的第一个方面，提供了一种下(I)的香豆素(酮)脞酯化合物：



(I)

其中:

n 为 0 或 1;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 相互独立地表示氢、卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、 C_1 - C_8 羧酸酯基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯氧基、 C_2 - C_{20} 炔氧基、 C_3 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_2 - C_{20} 烯硫基、 C_2 - C_{20} 炔硫基、 C_3 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳氧基和 C_6 - C_{18} 芳硫基, 其中前述氨基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯氧基、 C_2 - C_{20} 炔氧基、 C_3 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_2 - C_{20} 烯硫基、 C_2 - C_{20} 炔硫基、 C_3 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳氧基和 C_6 - C_{18} 芳硫基基团可任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: 卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯基和 C_2 - C_6 炔基, 或者

R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起、 R_3 与 R_4 一起或者 R_1 与 R_2 一起且 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3-4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和的二价基团; 以及

R_6 、 R_7 相互独立地表示直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基烷基、 C_4 - C_{10} 烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基, 其中前述 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基烷基、 C_4 - C_{10} 烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_6 烷基)氨基、二(C_1 - C_6 烷基)氨基和巯基,

其中满足如下定义的化合物除外: n 为 0, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 均为 H, R_6

为甲基，并且 R_7 为正丙基。

式(I)化合物中既包含香豆素基结构部分，又包含(酮)脞酯类结构部分。该化合物在350-450nm范围内具有很强的紫外吸收，吸收光能后能够迅速发生能量转移，持续引发聚合，在感光性及图案完整性方面具有明显优势，非常适合于UV-LED光源且其安全无毒可被用于食品包装等领域。此外，式(I)化合物还具有良好的热稳定性。

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。

“卤素”是指氟、氯、溴和碘。在本发明中，优选的是，卤素包括F、Cl或其组合。

本文所用的术语“ C_n-C_m 烷基”是指具有 $n-m$ 个，例如1-20个，优选1-12个，更优选1-8个，特别优选1-6个，尤其优选1-4个碳原子的支化或未支化饱和烃基，例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、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、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、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、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及其异构体。 C_1-C_8 烷基可以是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基及其异构体。 C_1-C_6 烷基可以是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基及其异构体。 C_1-C_4 烷基可以是甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基及其异构体。

本文所用术语“ C_2-C_m 烯基”是指具有 $2-m$ 个，例如2-20个，优选2-6个，更优选2-4个碳原子并且具有一个或多个位于任何位置的双键的支化或未支化不饱和开链烃基，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、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基

-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基及其异构体。 C_2-C_6 烯基可以是乙烯基、丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、新戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、异己烯基、新己烯基及其异构体。 C_2-C_4 烯基可以是乙烯基、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。

本文所用术语“ C_2-C_m 炔基”是指具有 2-m 个，例如 2-20 个，优选 2-6 个，更优选 2-4 个碳原子并且具有一个或多个位于任何位置的叁键的支化或未支化不饱和开链烃基，如乙炔基、丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基及其异构体。 C_2-C_6 炔基可以是乙炔基、丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基及其异构体。 C_2-C_4 炔基可以是乙炔基、丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基及其异构体。

本文所用术语“ C_3-C_m 环烷基”是指具有 3-m 个，例如 3-20 个，优选 3-8 个，更优选 5-6 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、环辛基和环癸基。

术语“ C_4-C_m 环烷基烷基”表示被环烷基取代的烷基并且总共含有 4-m 个碳原子，例如 4-20 个碳原子，优选 4-10 个碳原子，更优选 4-6 个碳原子，其中烷基和环烷基适用本文所定义，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、

环己基丁基等。

术语“ C_4-C_{10} 烷基环烷基”表示被烷基取代的环烷基并且总共含有4-m个碳原子，例如4-10个碳原子，优选4-8个碳原子，更优选4-6个碳原子，其中烷基和环烷基适用本文所定义，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、丁基环己基等。

本文所用术语“ C_6-C_m 芳基”是指含有6-m个碳原子，例如6-18个，优选6-10个碳原子的单环、双环或三环芳族烃基。作为 C_6-C_m 芳基的实例，可提及苯基、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、甲基丙基苯基和萘基等；优选苯基或萘基，尤其是苯基(作为取代基也表示为 C_6H_5)。

术语“ C_7-C_{20} 芳烷基”表示被芳基取代的烷基并且总共含有7-20个碳原子，例如7-12个，优选7-10个碳原子，更优选7-8个碳原子，其中烷基和芳基适用本文所定义，例如苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基等。

术语“ C_7-C_{20} 烷基芳基”表示被烷基取代的芳基并且总共含有7-20个碳原子，例如7-12个，优选7-10个碳原子，更优选7-8个碳原子，其中烷基和芳基适用本文所定义，例如甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、三乙基苯基、甲基萘基、乙基萘基等。

术语“ 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，例如 C_1-C_{20} 烷氧(或硫)基，优选 C_1-C_{12} 烷氧(或硫)基，更优选 C_1-C_8 烷氧(或硫)基，特别优选 C_1-C_6 烷氧(或硫)基，尤其优选 C_1-C_4 烷氧(或硫)基。 C_1-C_8 烷氧基可以是甲氧基、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、庚氧基、辛氧基、异辛氧基及其异构体。 C_1-C_4 烷氧基可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基及其异构体。 C_1-C_8 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、庚硫基、辛硫基、异辛硫基及其异构体。 C_1-C_4 烷硫基可以是甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基及其异构体。

术语“ C_2-C_m 烯氧基”和“ C_2-C_m 烯硫基”是指在 C_2-C_m 烯基对应的 C_2-C_m 链烯

烃中的任何饱和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_2-C_m 烯基, 例如 C_2-C_{20} 烯氧(或硫)基, 优选 C_2-C_{12} 烯氧(或硫)基, 更优选 C_2-C_8 烯氧(或硫)基, 特别优选 C_2-C_6 烯氧(或硫)基, 尤其优选 C_2-C_4 烯氧(或硫)基, 例如乙烯氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基、正丁烯氧基、仲丁烯氧基、异丁烯氧基、叔丁烯氧基及其异构体、乙烯硫基、丙烯硫基、异丙烯硫基、正丁烯硫基及其异构体。

术语“ C_2-C_m 炔氧基”和“ C_2-C_m 炔硫基”是指在 C_2-C_m 炔基对应的 C_2-C_m 链炔烃中的任何饱和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_2-C_m 炔基, 例如 C_2-C_{20} 炔氧(或硫)基, 优选 C_2-C_{12} 炔氧(或硫)基, 更优选 C_2-C_8 炔氧(或硫)基, 特别优选 C_2-C_6 炔氧(或硫)基, 尤其优选 C_2-C_4 炔氧(或硫)基, 例如乙炔氧基、丙炔氧基、正丁炔氧基、仲丁炔氧基及其异构体、乙炔硫基、丙炔硫基、正丁炔硫基、仲丁炔硫基及其异构体。

术语“ C_3-C_m 环烷氧基”和“ C_3-C_m 环烷硫基”是指在 C_3-C_m 环烷基对应的 C_3-C_m 环烷烃中的任何环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_3-C_m 环烷基, 例如 C_3-C_{20} 环烷氧(或硫)基, 优选 C_3-C_8 环烷氧(或硫)基, 更优选 C_5-C_6 环烷氧(或硫)基, 例如环丙基氧基、环丁基氧基、环戊基氧基、环己基氧基、环庚基氧基、环辛基氧基、环癸基氧基及其异构体、环丙基硫基、环丁基硫基、环戊基硫基、环己基硫基、环庚基硫基、环辛基硫基、环癸基硫基及其异构体。

术语“ C_4-C_m 环烷基烷氧基”和“ C_4-C_m 环烷基烷硫基”是指被环烷基取代的烷氧(硫)基并且总共含有 $4-m$ 个碳原子, 例如 4-20 个碳原子, 优选 4-8 个碳原子, 其中环烷基和烷氧(硫)基适用本文所定义, 例如环丙基甲氧基、环丙基乙氧基、环丙基丙氧基、环丙基丁氧基、环丁基甲氧基、环丁基乙氧基、环丁基丙氧基、环丁基丁氧基、环戊基甲氧基、环戊基乙氧基、环戊基丙氧基、环戊基丁氧基、环己基甲氧基、环己基乙氧基、环己基丙氧基、环己基丁氧基、环丙基甲硫基、环丙基乙硫基、环丙基丙硫基、环丙基丁硫基、环丁基甲硫基、环丁基乙硫基、环丁基丙硫基、环丁基丁硫基、环戊基甲硫基、环戊基乙硫基、环戊基丙硫基、环戊基丁硫基、环己基甲硫基、环己基乙硫基、环己基丙硫基、环己基丁硫基等。

本文所用术语“ C_6-C_m 芳氧基”和“ C_6-C_m 芳硫基”是指在 C_6-C_m 芳基对应的 C_6-C_m 芳烃中的任何芳族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_6-C_m 芳基, 例如苯硫基、苯氧基、甲苯氧基、甲苯硫基、萘硫基、萘氧基等。

在本发明中, n 为 0 或 1。 n 为 0 时, 式(I)化合物称作香豆素脲酯化合物; 当 n 为 1 时, 式(I)化合物称作香豆素酮脲酯化合物。这两种化合物统称为香豆素(酮)脲酯化合物。

在本发明中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、 C_1-C_8 羧酸酯基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_4-C_{20} 环烷基烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯氧基、 C_2-C_{20} 炔氧基、 C_3-C_{20} 环烷氧基、 C_4-C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_2-C_{20} 烯硫基、 C_2-C_{20} 炔硫基、 C_3-C_{20} 环烷硫基、 C_4-C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_6-C_{18} 芳氧基和 C_6-C_{18} 芳硫基, 其中前述氨基、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_4-C_{20} 环烷基烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯氧基、 C_2-C_{20} 炔氧基、 C_3-C_{20} 环烷氧基、 C_4-C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_2-C_{20} 烯硫基、 C_2-C_{20} 炔硫基、 C_3-C_{20} 环烷硫基、 C_4-C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_6-C_{18} 芳氧基和 C_6-C_{18} 芳硫基基团可任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: 卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_2-C_6 烯基和 C_2-C_6 炔基。作为选择, R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起、 R_3 与 R_4 一起或者 R_1 与 R_2 一起且 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3-4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和的二价基团。

优选的是, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、 C_1-C_6 羧酸酯基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_3-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_2-C_6 烯氧基、 C_2-C_6 炔氧基、 C_3-C_8 环烷氧基、 C_4-C_8 环烷基烷氧基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_2-C_6 烯硫基、 C_2-C_6 炔硫基、 C_3-C_8 环烷硫基、 C_4-C_8 环烷基烷硫基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基和 C_6-C_{10} 芳硫基, 其中前述氨基、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 烯基、 C_2-C_6 炔基、 C_3-C_8 环烷基、 C_4-C_8 环烷基烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_2-C_6 烯氧基、 C_2-C_6 炔氧基、 C_3-C_8 环烷氧基、 C_4-C_8 环烷基烷氧基、 C_1-C_6 烷硫基、 C_2-C_6 烯硫基、 C_2-C_6 炔硫基、 C_3-C_8 环烷硫基、 C_4-C_8 环烷基烷硫基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基和 C_6-C_{10} 芳硫基基团可任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: 卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4

烷硫基、C₂-C₄烯基和 C₂-C₄炔基。作为选择，R₁ 与 R₂ 一起、R₂ 与 R₃ 一起或者 R₃ 与 R₄ 一起形成总共具有 3-4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和的二价基团。

特别优选的是，R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、C₁-C₄羧酸酯基、C₁-C₄烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷硫基、单(C₁-C₄烷基)氨基、二(C₁-C₄烷基)氨基、苯氧基和苯硫基。作为选择，R₁ 与 R₂ 一起、R₂ 与 R₃ 一起或者 R₃ 与 R₄ 一起形成总共具有 3 个或 4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团，例如 -O-CH₂-O-、-S-CH₂-S-、-N-CH₂-N-、-O-CH₂CH₂-O-、-S-CH₂CH₂-S-、-N-CH₂CH₂-N- 或 -CH=CH-CN=CH-。

在本发明中，R₆、R₇ 相互独立地表示直链或支化的 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₁₀ 环烷基、C₄-C₁₀ 环烷基烷基、C₄-C₁₀ 烷基环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基和 C₇-C₂₀ 烷基芳基，其中前述 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₁₀ 环烷基、C₄-C₁₀ 环烷基烷基、C₄-C₁₀ 烷基环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基和 C₇-C₂₀ 烷基芳基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₆ 烷硫基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₆ 烷基、卤素、硝基、氨基、单(C₁-C₆ 烷基)氨基、二(C₁-C₆ 烷基)氨基和巯基。

优选的是，R₆、R₇ 相互独立地表示直链或支化的 C₁-C₈ 烷基、C₃-C₈ 环烷基、C₄-C₈ 环烷基烷基、C₄-C₈ 烷基环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、C₇-C₁₁ 芳烷基和 C₇-C₁₁ 烷基芳基，其中前述 C₁-C₈ 烷基、C₃-C₈ 环烷基、C₄-C₈ 环烷基烷基、C₄-C₈ 烷基环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、C₇-C₁₁ 芳烷基和 C₇-C₁₁ 烷基芳基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷硫基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C₁-C₄ 烷基)氨基、二(C₁-C₄ 烷基)氨基和巯基。

特别优选的是，R₆、R₇ 彼此独立地选自直链或支化的 C₁-C₈ 烷基、C₅-C₆ 环烷基、被 C₅-C₆ 环烷基取代的 C₁-C₄ 烷基、被苯基取代的 C₁-C₄ 烷基和苯基，其中前述苯基各自任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷硫基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C₁-C₄ 烷基)氨基、二(C₁-C₄ 烷基)氨基和巯基。尤其是，R₆ 为直链或支化的 C₁-C₆ 烷基、C₅-C₆ 环烷基、被 C₅-C₆ 环烷基取代的 C₁-C₂ 烷基或者苯基，前述苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄ 烷基、卤素、硝基、氨基和巯基，以及 R₇ 为直链或支化的 C₁-C₇ 烷基或苯基，其中该苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷硫基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单

(C₁-C₄烷基)氨基、二(C₁-C₄烷基)氨基和巯基。

还优选的是，R₅为H。

尤其优选的是，当n为0时，

R₁、R₂、R₃和R₄彼此独立地选自氢、卤素、硝基、C₁-C₄羧酸酯基、C₁-C₆烷基、C₂-C₄烯基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷硫基、单(C₁-C₄烷基)氨基、二(C₁-C₄烷基)氨基、苯氧基和苯硫基；或者，R₁与R₂一起、R₂与R₃一起或者R₃与R₄一起形成总共具有3个或4个选自C、N、O和S的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团，例如-CH=CH-CN=CH-；

R₆为直链或支化的C₁-C₆烷基、卤代C₁-C₆烷基、C₅-C₆环烷基、被C₅-C₆环烷基取代的C₁-C₂烷基或者苯基，前述苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：氟、氯、溴、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷硫基和卤代C₁-C₄烷基，以及

R₇为直链或支化的C₁-C₇烷基或苯基，其中该苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：C₁-C₄烷基、卤素、硝基、氨基、单(C₁-C₄烷基)氨基和二(C₁-C₄烷基)氨基，或者

当n为1时，

R₁、R₂、R₃和R₄彼此独立地选自氢、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₄烷硫基、单(C₁-C₄烷基)氨基、二(C₁-C₄烷基)氨基、苯氧基和苯硫基；或者，R₁与R₂一起、R₂与R₃一起或者R₃与R₄一起形成总共具有3个或4个选自C、N、O和S的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团，例如-O-CH₂-O-、-S-CH₂-S-、-N-CH₂-N-、-O-CH₂CH₂-O-、-S-CH₂CH₂-S-或-N-CH₂CH₂-N；

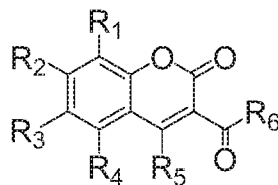
R₆为直链或支化的C₁-C₆烷基、卤代C₁-C₆烷基、C₅-C₆环烷基或被C₅-C₆环烷基取代的C₁-C₂烷基，以及

R₇为直链或支化的C₁-C₆烷基或任选被硝基取代的苯基。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，式(I)化合物选自化合物1-50。化合物1-50分别在实施例1-50中制备。

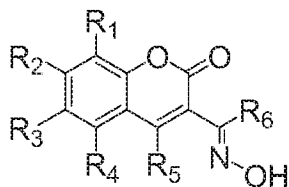
根据本发明的第二个方面，提供了一种制备本发明式(I)化合物的方法，包括以下步骤：

(1) 肟化反应：当 n 为 0 时，使式(II)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺进行肟化反应，得到式(IIIa)化合物

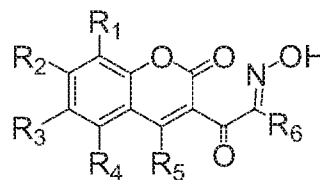


(II)

当 n 为 1 时，使式(II)化合物与选自亚硝酸、亚硝酸盐和亚硝酸烷基酯中的试剂进行肟化反应，得到式(IIIb)化合物：



(IIIa)



(IIIb)

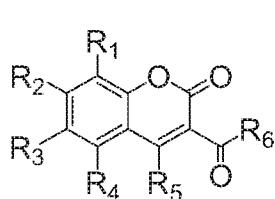
其中，式(II)、(IIIa)和(IIIb)中的 R_1 - R_5 和 R_6 如对式(I)所定义；以及

(2) 将式(IIIa)或(IIIb)化合物酯化，得到式(I)化合物。

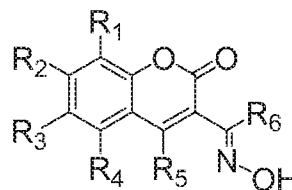
为了制备本发明的式(I)化合物，需要先进行肟化反应，以引入肟基，然后肟基中的羟基经酯化反应转变成相应的酯基，从而获得本发明的香豆素(酮)肟酯化合物。

肟化反应

肟化反应通常从羰基化合物开始。为此，当 n 为 0 时，使式(II)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺进行肟化反应，得到式(IIIa)化合物



(II)

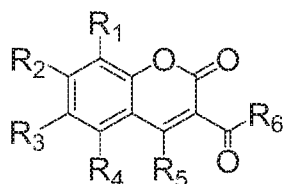


(IIIa)

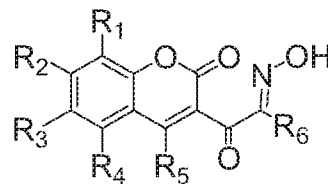
式(II)和(IIIa)中的 R_1 - R_5 和 R_6 如对式(I)所定义。为了将式(II)中的非环羰基转变为肟基，通常需要使用盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、羟胺(NH_2OH)或其混合物作为肟化试剂。该肟化反应通常在有机溶剂中进行，优选在有机极性溶剂中进行。可采用的溶剂例如有乙醇或含水的乙醇。为了促进肟化反应进行完全，一般需

加入乙酸钠、吡啶、哌啶、三乙胺之类的碱。这当中，吡啶、哌啶、三乙胺也可用作碱和/或溶剂或助溶剂。脎化反应的温度一般为溶剂的回流温度，温度范围通常在 60-120℃。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 0.5-10 小时。式(II)化合物与选自羟胺和/或盐酸羟胺的化合物的相对用量没有特别的限制，通常而言它们以大致等摩尔量使用，例如二者的摩尔比为 1:1.5-1.5:1，优选为 1:1.2-1.2:1。

当 n 为 1 时，使式(II)化合物与亚硝酸、亚硝酸盐和/或亚硝酸烷基酯进行脎化反应，得到式(IIIb)化合物：



(II)



(IIIb)

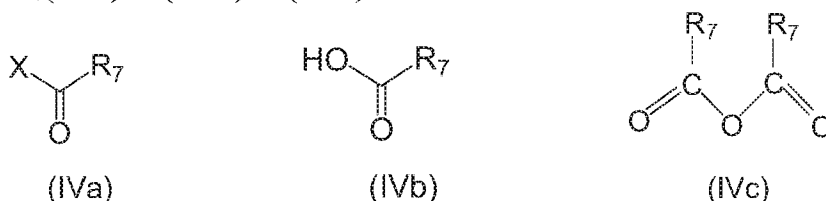
其中，式(II)和(IIIb)中的 R_1 - R_5 和 R_6 如对式(I)所定义。为了将式(II)中的非环羰基转变为脎基，通常需要使用亚硝酸、亚硝酸盐和/或亚硝酸烷基酯作为脎化试剂。该试剂将“活性”(亚)甲基(α -(亚)甲基，即紧挨着非环羰基的(亚)甲基)进行亚硝化。作为亚硝酸盐，通常使用亚硝酸钠。亚硝酸烷基酯可以是亚硝酸 C_1 - C_6 烷基酯，例如亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸异戊酯。该脎化反应通常在有机溶剂中进行，优选在有机极性溶剂中进行。可采用的溶剂例如有乙醇或含水的乙醇。为了促进脎化反应进行完全，一般需加入浓盐酸。浓盐酸也可用作酸和/或溶剂或助溶剂。脎化反应的温度为低温，温度范围通常在 -30 至 20℃，优选 5-20℃。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 0.5-10 小时。式(II)化合物与选自亚硝酸、亚硝酸盐和/或亚硝酸烷基酯的化合物的相对用量没有特别的限制，通常而言它们以大致等摩尔量使用，例如二者的摩尔比为 1:1.5-1.5:1，优选为 1:1.2-1.2:1。

每个脎酯基可能存在两种构型，(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)化合物的构型异构体的混合物。

酯化反应

式(IIIa)和(IIIb)化合物的酯化是常规的，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，只要能将式(IIIa)和(IIIb)化合物羟基中的羟基转变为酯基即可。作为酯化试剂，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(IVa)、(IVb)和(IVc)：



其中 X 为卤素，尤其是氯，和 R^7 如对式(I)所定义。

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。作为催化剂，可以使用选自下组的一种或多种：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，如三甲基胺和三乙胺。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。

为了提高式(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。

上述酯化反应通常在溶剂中，优选在有机溶剂中进行。作为溶剂的类型选择，没有特别的限制，只要能够将式(IIIa)或式(IIIb)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。溶剂可以使用单一种，也可以使用两种或更多种溶剂的混合物。

式(IIIa)或式(IIIb)化合物与选自(IVa)、(IVb)和(IVc)化合物的酯化试剂的相对用量没有特别的限制，通常而言它们以大致等摩尔量使用，例如二者的摩尔比为 1:1.5-1.5:1，优选为 1:1.2-1.2:1。

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°C 至 150°C ，优选 0°C 至 100°C 的温度下进行，优选常温下进行。酯化反应时间也没有特别的限制，通常进行 1-24 小时，优选 1-12 小时。

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，可使用单一一种洗液，也可依次使用不同的洗液。根据本发明有利的是，将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用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，采用甲醇对式(I)化合物的粗产物进行重结晶。

本发明式(I)化合物的共轭体系较大，吸收波长较长，在 300-450nm、特别是 350-420nm、尤其是在 365-405nm 的波长范围内有较强吸收，故可应用于 UV-LED 光固化体系中。本发明式(I)化合物的制备原料都是毒性较小的香豆素酮类化合物，相比传统的光引发剂，对人体和环境的危害程度降低。

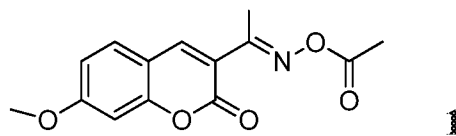
因此，根据本发明的第三个方面，提供了本发明式(I)化合物作为光引发剂的用途。本发明式(I)化合物在 UV-LED 光固化体系中作为光引发剂，可以有效地引发固化反应。

式(I)化合物可在涂料、油墨、微电子、印刷等领域用作光引发剂或光敏剂。当式(I)化合物用作光引发剂或光敏剂时，其用量是常规的，或者通过例行的预备试验即可确定。

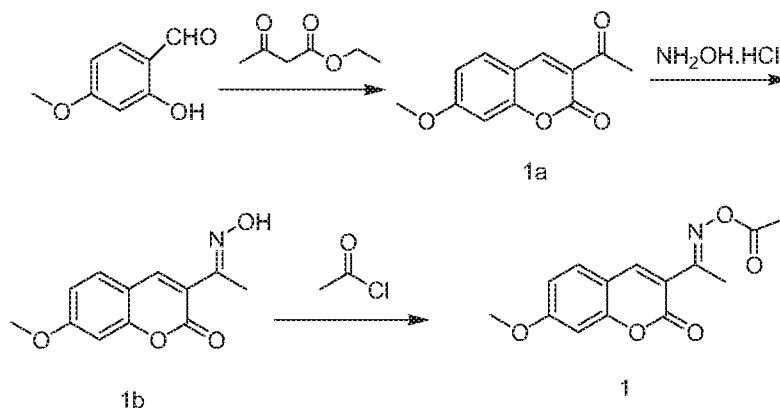
实施例

以下将结合具体实施例对本发明作进一步说明，但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。

实施例 1：化合物 1 的制备



化合物 1 的合成路线如下:



中间产物 1a 的合成

将 4-甲氧基水杨醛(0.0293 mol, 4.45 g)加入盛有 15mL 乙醇的 50mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌均匀后, 将混合液加热至 35℃ 使反应物全部溶于乙醇中。然后加入六氢吡啶(0.01 mol, 1 mL)和乙酰乙酸乙酯(0.036 mol, 4.68 g), 再将反应混合物加热至回流, 搅拌反应 1h。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 6.2g 产品, 产率 97%, 经鉴定为化合物 1a。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 2.70(s, 3H), 3.91(s, 3H), 6.82 (d, 1H), 6.88 (d, 1H), 7.55(d, 1H), 8.48(s, 1H)。

中间产物 1b 的合成

将中间产物 1a(4.66 g, 0.021 mol)和 50mL 乙醇和水的混合溶液($V_{\text{乙醇}}: V_{\text{水}}=2:1$)倒入 100 mL 三口圆底烧瓶中, 再加入盐酸羟胺(1.45 g, 0.021 mol)和醋酸钠(1.72 g, 0.021mol)。70℃ 下搅拌反应 0.5 h 后, 过滤反应液, 然后将滤液真空旋蒸后得淡黄色固体, 乙醇重结晶, 得 4.47 g 产品, 产率为 90 %, 经鉴定为化合物 1b。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-D_6) δ 2.05(s, 3H), 3.86(s, 3H), 6.95 (d, 1H), 7.01(d, 1H), 7.70(d, 1H), 8.03(s, 1H), 11.30(s, 1H)。

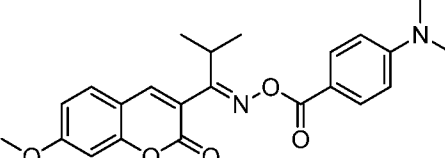
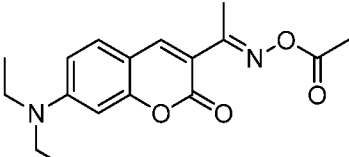
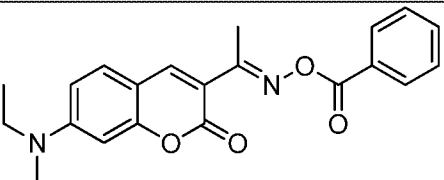
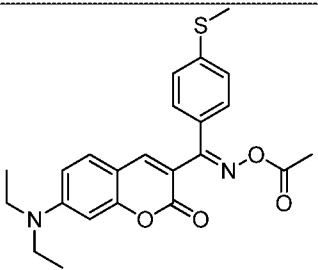
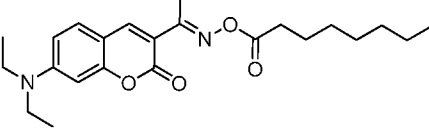
目标产物 1 的合成

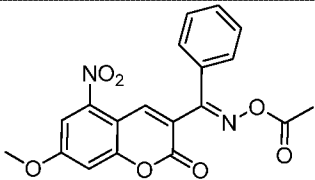
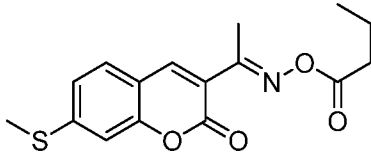
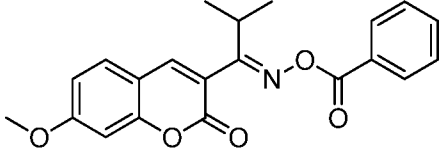
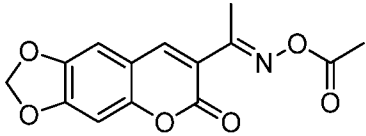
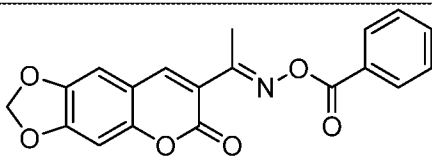
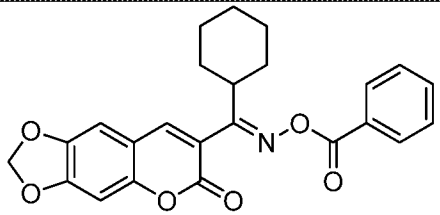
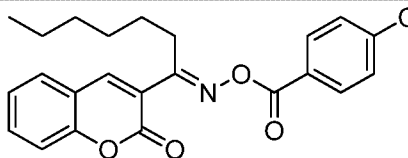
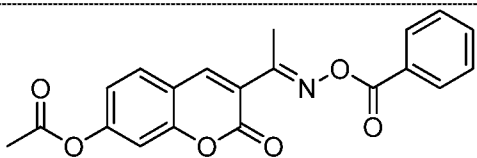
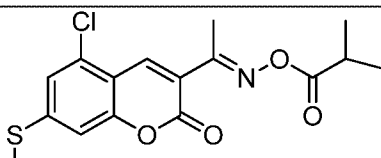
将上述中间产物 1b(2.08 g, 0.009 mol)和 30ml 四氢呋喃加入到 100 mL 三口圆底烧瓶中, 然后加入乙酰氯(0.78 g, 0.01 mol)和三乙胺(1.35 g, 0.013 mol), 常温搅拌反应 1 h。终止反应, 将反应液过滤后, 滤液倒入水中, 用乙酸乙酯萃取, 收集有机相后依次用稀盐酸溶液、饱和碳酸钠溶液、蒸馏水洗涤, 然后收

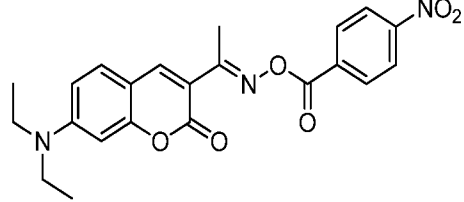
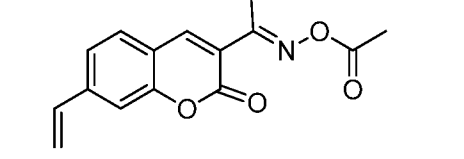
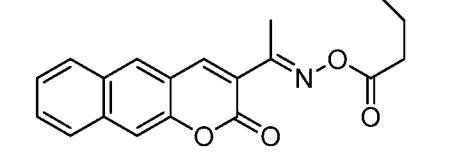
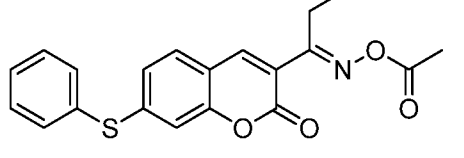
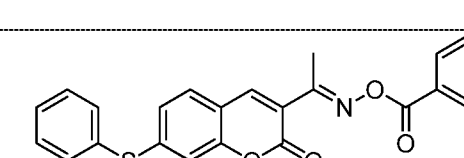
集有机相，并用 MgSO_4 干燥过夜。过滤后减压蒸馏蒸掉有机相后得白色固体 2.37 g, 产率 97.0 %, 经鉴定为化合物 1。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 2.25(s, 3H), 2.40(s, 3H), 3.89(s, 3H), 6.82(d, 1H), 6.87 (d, 1H), 7.44(d, 1H), 8.04(s, 1H)。

实施例 2-20

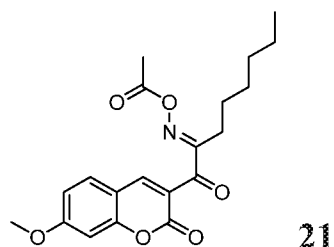
重复实施例 1 的方法，适当改变反应原料，分别获得下表化合物 2-20 及其核磁数据。

实施例	化合物	H-NMR δ (ppm)
2		δ 1.04(d,6H), 1.76(m,1H), 3.06(s,6H), 3.83(s, 3H), 6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s,1H), 7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
3		δ 1.20-1.24(t, 6H), 2.23(s, 3H), 2.39(s,3H), 3.40-3.45(q,4H), 6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s, 1H)
4		δ 1.20-1.24(t, 6H), 2.39(s, 3H), 3.40-3.45(q,4H), 6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s,1H), 7.79(m,1H)7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
5		δ 1.20-1.24(t, 6H), 2.23(s, 3H), 2.52(s,3H), 3.40-3.45(q,4H), 6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s,1H), 7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
6		δ 0.88(t,3H), 1.31(m,2H), 1.29(m,6H), 1.52(m,2H), 2.30(t,2H), 1.20-1.24(t,6H), 2.39(s,3H), 3.40-3.45(q,4H), 6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s, 1H)

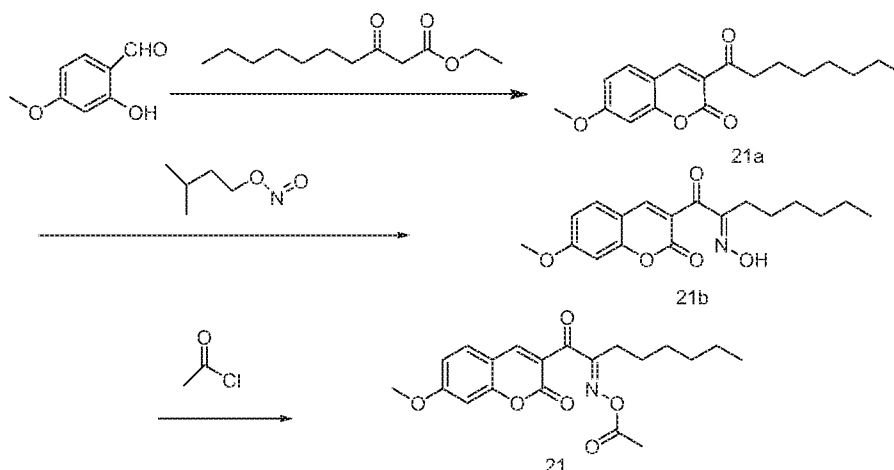
7		δ 2.25(s, 3H), 3.89(s,3H), 6.82(d,1H), 7.44(d,1H), 8.04(s,1H), 7.79(m,1H)7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
8		δ 0.88(t,3H), 1.52(m,2H), 2.30(t,2H), 2.53(s,3H), 3.11(s,3H), 7.74 (d,1H), 7.34(d,1H), 7.32(s,1H)7.54(s,1H)
9		δ 1.20-1.24(t, 6H), 2.39(s, 3H), ,6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s,1H), 7.79(m,1H)7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
10		δ 2.23(s,3H), 2.39(s,3H) ,6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s, 1H)
11		δ 2.39(s,3H), 6.471 (s,1H), 6.58 (s,1H), 7.30(s,1H), 7.98(s,1H), 7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
12		δ 1.43-1.75(m,10), 2.42(m,1H), 6.471 (s,1H), 6.58 (s,1H), 7.30(s,1H), 7.98(s,1H), 7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
13		δ 0.90(t,3H), 1.31(m,2H), 1.29(m,4H), 1.47(m,2H)1.53(t,2H), 7.42(d,2H), 7.65(m,1H), 7.84(s,1H), 7.54(s,1H), 7.66(m,2H), ,8.21(m,2H)
14		δ 1.20(s,3H), 2.39(s,3H), ,6.471-6.477(d,1H), 6.58-6.61(d,1H), 7.30-7.32(d,1H), 7.98(s,1H), 7.79(m,1H)7.66(m,2H), 8.21(m,2H)
15		δ 1.09(t,6H), 2.67(m,2H), 2.39(s,3H), 3.11(s,3H), 7.74 (d,1H), 7.34(d,1H), 7.32(s,1H)

16		δ 1.20-1.24(t, 6H), 2.39(s, 3H), 3.40-3.45(q, 4H), 6.471-6.477(d, 1H), 6.58-6.61(d, 1H), 7.30-7.32(d, 1H), 7.98(s, 1H), 7.66(d, 2H), 8.21(d, 2H)
17		δ 2.23(s, 3H), 2.39(s, 3H), 5.61(d, 2H), 6.53(t, 1H), 6.471(d, 1H), 6.58(d, 1H), 7.30(s, 1H), 7.98(s, 1H)
18		δ 0.88(t, 3H), 1.52(m, 2H), 2.30(t, 2H), 2.53(s, 3H), 7.74(d, 2H), 7.34(d, 2H), 7.32(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.63(s, 1H)
19		δ 1.04(t, 3H), 1.57(p, 2H), 2.53(s, 3H), 6.471-6.477(d, 1H), 6.58-6.61(d, 1H), 7.25-7.28(m, 2H), 7.30-7.32(d, 1H), 7.41-7.43(d, 2H), 7.19(m, 1H), 7.98(s, 1H)
20		δ 2.39(s, 3H), 6.471-6.477(d, 1H), 6.58-6.61(d, 1H), 7.25-7.28(m, 2H), 7.30-7.32(d, 1H), 7.41-7.43(d, 2H), 7.19(m, 1H), 7.98(s, 1H), 7.79(m, 1H), 7.66(m, 2H), 8.21(m, 2H)

实施例 21: 化合物 21 的制备



化合物 21 的合成路线如下:



中间产物 21a 的合成

将 4-甲氧基水杨醛(0.0293 mol, 4.45 g)加入盛有 15mL 乙醇的 50mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌均匀后, 将混合液加热至 35℃使反应物全部溶于乙醇中。然后加入六氢吡啶(0.01 mol, 1 mL), 辛酰乙酸乙酯(0.029 mol, 6.21 g), 再将反应混合物加热至回流, 搅拌反应 1h。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 6.3g 产品, 产率 90%, 经鉴定为化合物 21a。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 0.88(t, 3H), 1.30(m, 10H), 2.94(t, 2H), 3.91(s, 3H), 6.88 (d, 2H), 7.55(d, 1H), 8.48(s, 1H)。

中间产物 21b 的合成

将中间产物 21a(6.04g, 0.02mol)加入盛有 30ml 四氢呋喃的 100ml 三口瓶中, 加入 15g 浓盐酸(35%), 搅拌 0.5h 后, 控制温度在 5℃下滴加亚硝酸异戊酯(2.36g, 0.02mol), 滴加完毕后继续在 10℃下反应 3h。反应完毕后, 将反应液倒入水中, 乙酸乙酯萃取, 收集有机相, 水洗有机相至中性。干燥有机相, 旋蒸除去有机溶剂, 用 10g 石油醚重结晶, 低温下抽滤, 得白色固体 3.31g, 产率 50%, 经鉴定为化合物 21b。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 0.88(t, 3H), 1.30(m, 8H), 2.94(t, 2H), 3.91(s, 3H), 6.88 (d, 2H), 7.55(d, 1H), 8.48(s, 1H), 11.31(s, 1H)

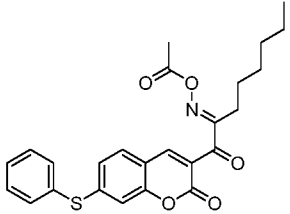
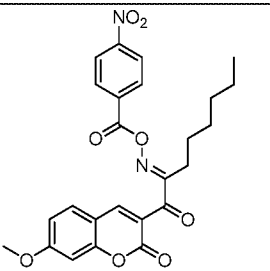
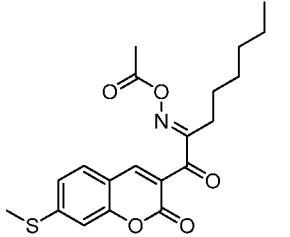
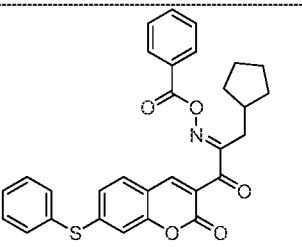
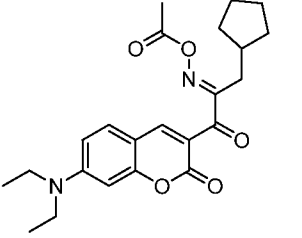
终产物 21 的合成

将上述中间产物 21b(3.31 g, 0.01 mol)和 30ml 四氢呋喃加入到 100 mL 三口圆底烧瓶中, 然后加入乙酰氯(0.78 g, 0.01 mol)和三乙胺(1.35 g, 0.013 mol), 常温搅拌反应 1 h。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、饱和碳酸钠溶液、蒸馏水洗涤, 然后收集有机相, 并用 MgSO_4 干燥过夜。过滤后减压蒸馏蒸掉有机相后得白色固体 3.58 g, 产率 96.0 %, 经鉴定为化合物 21。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 0.88(t, 3H),

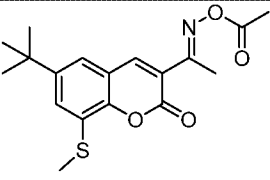
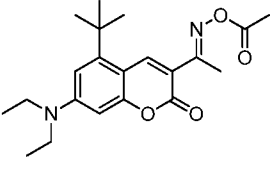
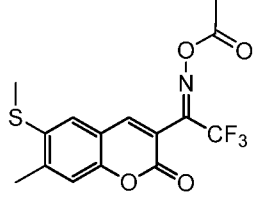
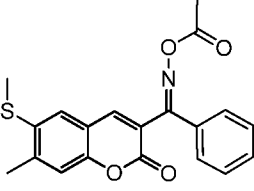
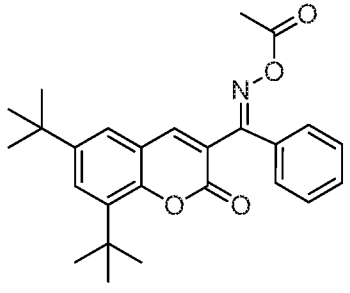
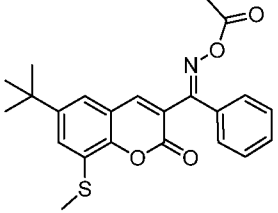
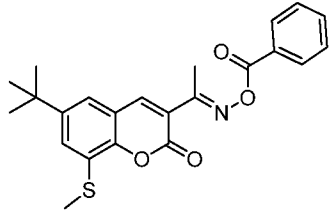
1.30(m,8H), 2.94(t,2H), 2.23(s, 3H), 2.39(s,3H), 6.88 (d, 2H), 7.55(d, 1H), 8.48(s, 1H)。

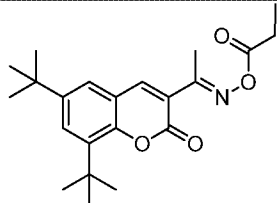
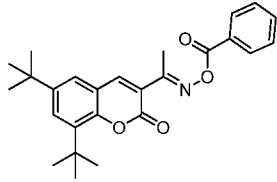
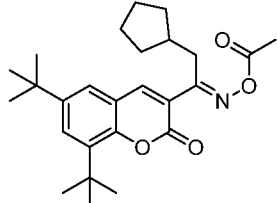
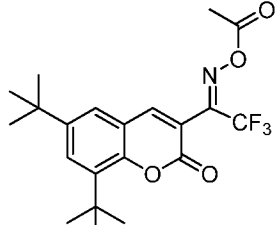
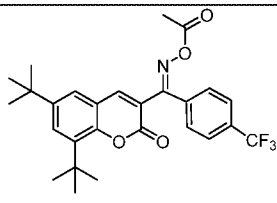
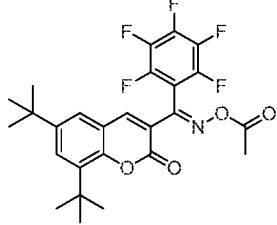
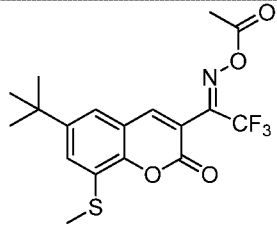
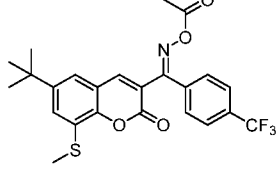
实施例 22-30

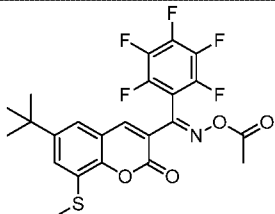
重复实施例 21 的方法, 适当改变反应原料, 分别获得下表化合物 22-30 及其核磁数据。重复实施例 1 的方法, 适当改变反应原料, 分别获得下表化合物 31-50 及其核磁数据。

实施例	化学式	核磁数据
22		δ 0.88(t,3H), 1.30-1.35(m,8H), 1.53-1.56(t,2H), 2.28(s,3H), 6.88 (d, 2H), 7.55(d,1H), 7.19(d,1H), 7.25-7.27(m,2H), 7.41-7.42(m,2H), 8.45(s,1H)
23		δ 0.88(t,3H), 1.30-1.35(m,8H), 1.53-1.56(t,2H), 3.83(s,3H), 6.88 (d,1H), 7.55(d,1H), 8.48(s,1H), 7.25-7.27(d,2H), 7.41-7.42(d,2H), 8.45(s,1H)
24		δ 0.88(t,3H), 1.30-1.35(m,8H), 1.53-1.56(t,2H), 2.28(s,3H), 2.53(s,3H), 6.88 (d,2H), 7.55(d,1H), 7.19(d,1H)
25		δ ,1.4-1.6(m,11H), 6.88(d,2H), 7.55(d,1H), 7.19(s,1H), 8.45(s,1H), 7.19(d,1H), 7.22(d,1H), 7.25-7.27(m,4H), 7.41-7.42(m,4H)
26		δ ,1.15(t,6H), 1.4-1.6(m,11H), 2.28(s,3H), 3.41(p,4H), 7.19(s,1H), 8.45(s,1H), 7.19(d,1H), 7.22(d,1H)

27	 27	δ ,1.15(t,6H), 0.88(t,3H), 1.30-1.35(m,8H), 1.53-1.56(t,2H), 2.28(s,3H), 3.41(p,4H), 7.19(s,1H), 8.45(s,1H), 7.19(d,1H), 7.22(d,1H)
28	 28	δ ,1.43-1.80(m,11H),3.42(m,1H),2.28(s,3H), 7.19(s,1H), 8.45(s,1H), 7.19(d,1H), 7.22(d,1H), 7.22(d,1H), 7.25-7.27(m,2H), 7.41-7.42(m,2H)
29	 29	δ ,0.88(t,3H), 1.30-1.35(m,8H), 1.53-1.56(t,2H), 2.28(s,3H), 7.19(s,1H), 8.45(s,1H), 7.19(s,1H)
30	 30	δ ,1.4-1.6(m,11H), 2.28(s,3H), 7.19(s,1H), 8.45(s,1H), 7.19(s,1H)
31	 31	δ ,2.28(s,3H), 2.34(s,3H), 2.53(s,3H), 3.11(s,3H), 7.19(s,1H), 7.54(s,1H), 7.63(s,1H)
32	 32	δ ,1.33(s,9H), 1.50(s,9H), 2.28(s,3H), 2.41(s,3H),7.19(s,1H), 7.60(s,1H), 8.06(s,1H)
33	 33	δ ,1.33(s,9H), 2.28(s,3H),2.41(s,3H), 7.19(s,1H), 7.50 (s,1H) ,8.10(d,1H), 8.45(d,1H)
34	 34	δ ,1.33(s,9H), 2.28(s,3H),2.41(s,3H), 7.19-7.25(m,4H), 7.41 (d,2H) ,8.10(d,1H)

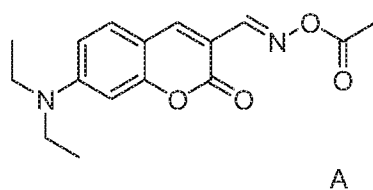
35		δ , 1.33(s, 9H), 2.28(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.53(s, 3H), 7.19(s, 1H), 7.50 (s, 1H), 8.10(d, 1H)
36		δ , 1.15(s, 6H), 1.33(s, 9H), 2.28(s, 3H), 2.41(s, 3H), 7.19(s, 1H), 7.50 (s, 1H), 8.10(d, 1H)
37		δ , 2.28(s, 3H), 2.34(s, 3H), 2.53(s, 3H), 7.19(s, 1H), 7.54(s, 1H), 7.63(s, 1H)
38		δ , 2.28(s, 3H), 2.34(s, 3H), 2.53(s, 3H), 7.19(m, 4H), 7.41(d, 2H), 7.54(s, 1H), 7.63(s, 1H)
39		δ , 1.33(s, 9H), 1.50(s, 9H), 2.28(s, 3H), 7.19(m, 4H), 7.41(d, 2H), 7.60(s, 1H), 8.06(s, 1H)
40		δ , 1.33(s, 9H), 2.28(s, 3H), 2.53(s, 3H), 7.19(m, 4H), 7.41(d, 2H), 7.50 (s, 1H), 8.10(d, 1H)
41		δ , 1.33(s, 9H), 2.41(s, 3H), 2.53(s, 3H), 7.19(m, 4H), 7.41(d, 2H), 7.50 (s, 1H), 8.10(d, 1H)

42	 42	δ , 1.09 (s, 3H), 1.33 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.07 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 8.06 (s, 1H)
43	 43	δ , 1.33 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.41 (s, 3H), 7.19 (m, 4H), 7.25 (d, 2H), 7.60 (s, 1H), 8.06 (s, 1H)
44	 44	δ , 1.33 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 1.4-1.6 (m, 9H), 2.07 (d, 2H), 2.41 (s, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.22 (d, 1H), 8.45 (s, 1H)
45	 45	δ , 1.33 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 8.06 (s, 1H)
46	 46	δ , 1.33 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.41 (d, 4H), 7.60 (s, 1H), 8.06 (s, 1H)
47	 47	δ , 1.33 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 8.06 (s, 1H)
48	 48	δ , 1.33 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 8.10 (d, 1H)
49	 49	δ , 1.33 (s, 9H), 2.28 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.25 (d, 4H), 7.50 (s, 1H), 8.10 (d, 1H)

50		δ , 1.33(s, 9H), 2.28(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.53(s, 3H), 7.19(s, 1H), 7.50 (s, 1H), 8.10(d, 1H)
----	---	---

热稳定性测试:

专利申请公开 CN104817653A 披露了如下化合物 A。该化合物和本发明化合物 1、3、21、28、31 和 32 的初始分解温度见下表:



化合物	初始分解温度 (°C)	化合物	初始分解温度 (°C)
化合物 1	187	化合物 31	170
化合物 3	190	化合物 32	200
化合物 21	165	化合物 A	150
化合物 28	175		

由上表可见, 根据本发明的化合物 1、3、21、28、31 和 32 的初始分解温度显著地高于化合物 A, 因此具有更佳的热稳定性。感光性能测试:

采用乌格拉(Ugra)晒版测试条作掩膜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段: 由 12 个阴阳微米等线组成的同心圆线图, 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%的评网组成, 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、打样和印刷网店变化曲线图。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。将包含光引发剂的感光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，从而评价感光组合物配方的优劣。

具体地，按照以下步骤对式(I)化合物的感光性能进行测试。

(1) 按照如下组成配制含有光引发剂的感光性组合物：

丙烯酸酯树脂	200	质量份
二季戊四醇六丙烯酸酯	100	质量份
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

上述组合物中光引发剂选自本发明的式(I)所示的香豆素酮肟酯类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。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。

感光性能测试

(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：

铝板基尺寸： 1030mm×800mm

铝板基厚度： 0.28-0.3mm

砂目规格： Ra=0.5-0.6 μ m

Rh=0.3-0.35 μ m

阳极氧化膜重量： 3-3.5g/m²

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 1.0-2.5 g/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 测试条做掩膜测试版材的感光性能，曝光一段时间后用 1%NaOH 水溶液显影。

在曝光区，可光聚合化合物在引发剂存在下发生聚合反应，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)

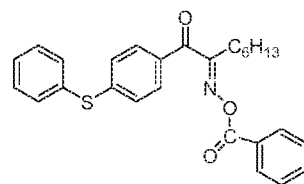
最高灰阶数。灰阶数越高，表明测试体系灵敏度越高。结果示于表 3 中。

表 3

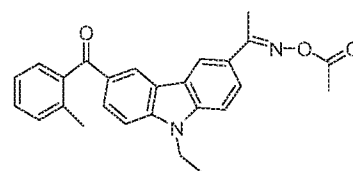
实施例/对比例	光引发剂	感光度(梯度数)			
		365nm	385nm	395nm	405nm
51	实施例 1 化合物	9	8	7	5
52	实施例 2 化合物	10	9	9	8
53	实施例 3 化合物	11	10	9	8
54	实施例 4 化合物	9	8	8	7
55	实施例 5 化合物	10	9	11	10
56	实施例 6 化合物	11	10	9	10
57	实施例 7 化合物	8	10	9	11
58	实施例 8 化合物	9	9	8	10
59	实施例 9 化合物	10	9	8	7
60	实施例 10 化合物	9	10	9	11
61	实施例 11 化合物	8	8	9	10
62	实施例 12 化合物	9	8	9	10
63	实施例 13 化合物	9	8	8	9
64	实施例 14 化合物	10	9	8	7
65	实施例 15 化合物	8	9	7	9
66	实施例 16 化合物	8	10	9	8
67	实施例 17 化合物	8	10	11	10
68	实施例 18 化合物	9	8	8	9
69	实施例 19 化合物	8	9	9	10
70	实施例 20 化合物	8	7	9	8
71	实施例 21 化合物	9	11	10	9
72	实施例 22 化合物	8	10	9	9
73	实施例 23 化合物	8	8	9	7
74	实施例 24 化合物	8	9	10	11
75	实施例 25 化合物	9	9	8	10
76	实施例 26 化合物	8	9	10	11
77	实施例 27 化合物	10	8	9	10
78	实施例 28 化合物	9	8	10	9
79	实施例 29 化合物	10	8	9	10
80	实施例 30 化合物	11	8	8	7
81	实施例 31 化合物	8	8	9	10
82	实施例 32 化合物	9	8	9	10
83	实施例 33 化合物	9	8	8	9

84	实施例 34 化合物	10	9	8	7
85	实施例 35 化合物	8	9	7	9
86	实施例 36 化合物	8	10	9	8
87	实施例 37 化合物	8	10	11	10
88	实施例 38 化合物	9	8	8	9
89	实施例 39 化合物	8	9	9	10
90	实施例 40 化合物	8	8	9	10
91	实施例 41 化合物	9	8	9	10
92	实施例 42 化合物	8	10	9	9
93	实施例 43 化合物	8	8	9	7
94	实施例 44 化合物	8	9	10	11
95	实施例 45 化合物	9	9	8	10
96	实施例 46 化合物	8	9	10	11
97	实施例 47 化合物	10	8	9	10
98	实施例 48 化合物	9	8	10	9
99	实施例 49 化合物	8	10	9	9
100	实施例 50 化合物	8	10	9	9
对比例 1	OXE-01	8	7	5	3
对比例 2	OXE-02	9	7	6	3

表 3 中, OXE-01 表示 1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮 2-(O-苯甲酰肼), OXE-02 表示 1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基呋唑-3-基)-(3-乙酮)-1-肼乙酸酯, 结构式分别如下:



OXE-01



OXE-02

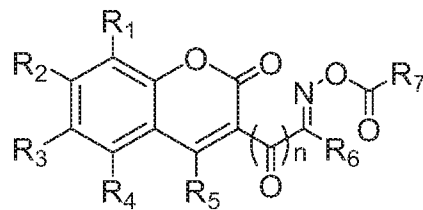
由表 3 中的实验结果可以明显看出, 本发明光引发剂 1-50 在 365nm、385nm、395nm 和 405nm 处灰阶数均高于商购的光引发剂 OXE-01 和 OXE-02。也就是说, 本发明的香豆素(酮)肼酯类光引发剂, 其在 365nm、385nm、395nm 和 405nm 波长处感光性能更为优异, 适合用于 365nm、385nm、395nm、405nm 的 UV-LED 光源。

综上所述, 本发明式(I)所示的香豆素(酮)肼酯类光引发剂在 365nm、385nm、395nm 和 405nm 波长处具有较好的感光性能, 优于现阶段可商购的 OXE-01 和

OXE-02 等酮肟酯类光引发剂。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 365nm、385nm、395nm、405nm 的 UV-LED 光源匹配性良好,且可广泛应用于 UV-LED 光固化所涉及的领域例如涂料、油墨、微电子、印刷等领域用作光引发剂。此类物质具有很好的市场前景。鉴于目前可应用于 UV-LED 的光引发剂品种较少,从一定程度上限制了 UV-LED 光源在紫外光固化领域的推广应用,故本发明光引发剂可为推动绿色环保的 UV-LED 光源在 UV 光固化行业的广泛应用做出贡献。

权利要求书

1. 式(I)的香豆素(酮)肟酯化合物:



(I)

其中:

n 为 0 或 1;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 相互独立地表示氢、卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、 C_1 - C_8 羧酸酯基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯氧基、 C_2 - C_{20} 炔氧基、 C_3 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_2 - C_{20} 烯硫基、 C_2 - C_{20} 炔硫基、 C_3 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳氧基和 C_6 - C_{18} 芳硫基, 其中前述氨基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯氧基、 C_2 - C_{20} 炔氧基、 C_3 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_2 - C_{20} 烯硫基、 C_2 - C_{20} 炔硫基、 C_3 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_6 - C_{18} 芳氧基和 C_6 - C_{18} 芳硫基基团可任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代: 卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯基和 C_2 - C_6 炔基, 或者

R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起、 R_3 与 R_4 一起或者 R_1 与 R_2 一起且 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3-4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和的二价基团; 以及

R_6 、 R_7 相互独立地表示直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基烷基、 C_4 - C_{10} 烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基, 其中前述 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基烷基、 C_4 - C_{10} 烷基环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷基芳基任选地被一个或多个独立

地选自下组的基团取代： C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_1 - C_6 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_6 烷基)氨基、二(C_1 - C_6 烷基)氨基和巯基，

其中满足如下定义的化合物除外： n 为 0， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 均为 H， R_6 为甲基，并且 R_7 为正丙基。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、 C_1 - C_6 羧酸酯基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯氧基、 C_2 - C_6 炔氧基、 C_3 - C_8 环烷氧基、 C_4 - C_8 环烷基烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯硫基、 C_2 - C_6 炔硫基、 C_3 - C_8 环烷硫基、 C_4 - C_8 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基和 C_6 - C_{10} 芳硫基，其中前述氨基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_2 - C_6 烯氧基、 C_2 - C_6 炔氧基、 C_3 - C_8 环烷氧基、 C_4 - C_8 环烷基烷氧基、 C_1 - C_6 烷硫基、 C_2 - C_6 烯硫基、 C_2 - C_6 炔硫基、 C_3 - C_8 环烷硫基、 C_4 - C_8 环烷基烷硫基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基和 C_6 - C_{10} 芳硫基基团可任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：卤素、硝基、羟基、巯基、羧基、磺酸基、氨基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_2 - C_4 烯基和 C_2 - C_4 炔基；或者， R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起或者 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3-4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和的二价基团，

优选的是， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、 C_1 - C_4 羧酸酯基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基、苯氧基和苯硫基；或者， R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起或者 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3 个或 4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团，例如 $-O-CH_2-O-$ 、 $-S-CH_2-S-$ 、 $-N-CH_2-N-$ 、 $-O-CH_2CH_2-O-$ 、 $-S-CH_2CH_2-S-$ 、 $-N-CH_2CH_2-N-$ 或 $-CH=CH-CN=CH-$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中 R_6 、 R_7 相互独立地表示直链或支化的 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基烷基、 C_4 - C_8 烷基环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{11} 芳烷基和 C_7 - C_{11} 烷基芳基，其中前述 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环烷基烷基、 C_4 - C_8 烷基环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{11} 芳烷基和 C_7 - C_{11} 烷

基芳基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代： C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基和巯基，

优选的是， R_6 、 R_7 彼此独立地选自直链或支化的 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、被 C_5 - C_6 环烷基取代的 C_1 - C_4 烷基、被苯基取代的 C_1 - C_4 烷基和苯基，其中前述苯基各自任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代： C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基和巯基；

更优选的是， R_6 为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、被 C_5 - C_6 环烷基取代的 C_1 - C_2 烷基或者苯基，前述苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代： C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、硝基、氨基和巯基，以及 R_7 为直链或支化的 C_1 - C_7 烷基或苯基，其中该苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代： C_1 - C_4 烷基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基和巯基。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的化合物，其中 R_5 为 H。

5. 根据权利要求 1 或 4 的化合物，其中

n 为 0，

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自氢、卤素、硝基、 C_1 - C_4 羧酸酯基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基、苯氧基和苯硫基；或者， R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起或者 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3 个或 4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团，例如 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}=\text{CH}-$ ；

R_6 为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、被 C_5 - C_6 环烷基取代的 C_1 - C_2 烷基或者苯基，前述苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代：氟、氯、溴、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基和卤代 C_1 - C_4 烷基，以及

R_7 为直链或支化的 C_1 - C_7 烷基或苯基，其中该苯基任选地被一个或多个独立地选自下组的基团取代： C_1 - C_4 烷基、卤素、硝基、氨基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基和二(C_1 - C_4 烷基)氨基，或者

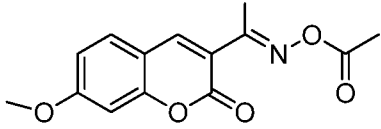
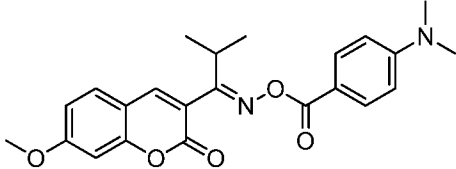
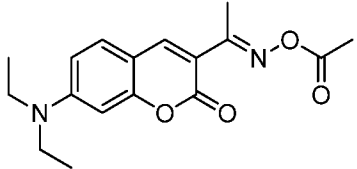
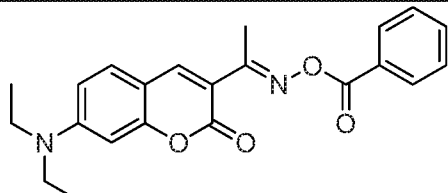
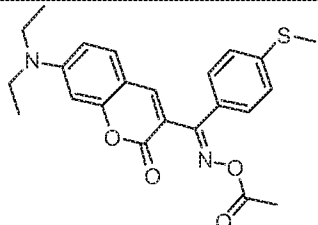
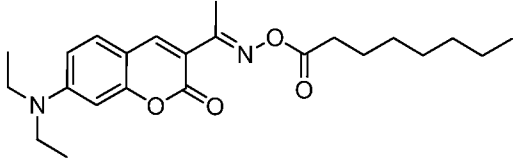
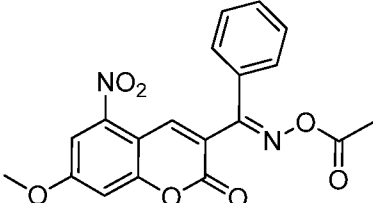
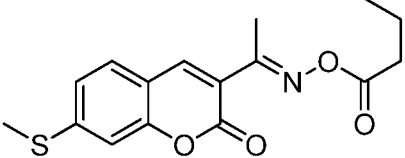
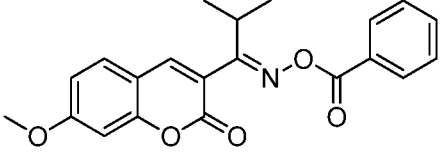
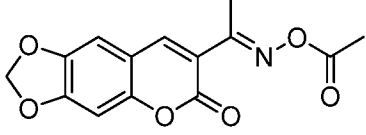
n 为 1,

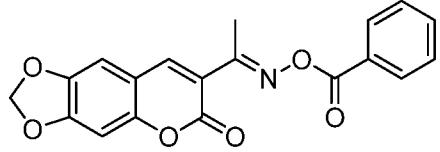
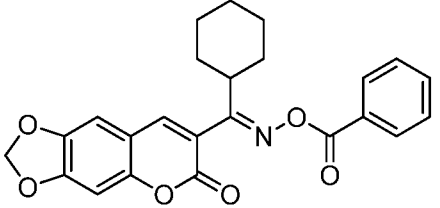
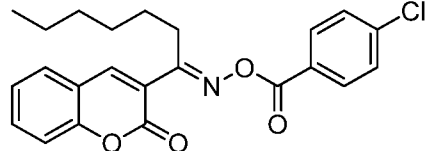
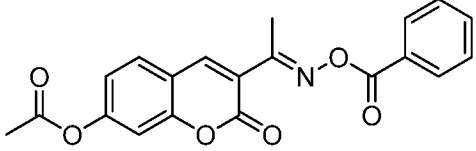
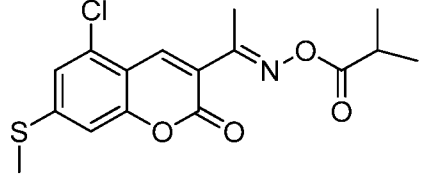
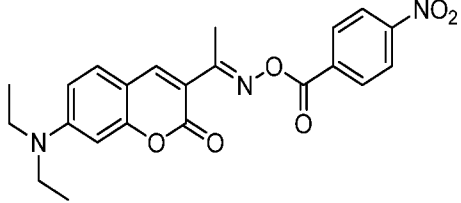
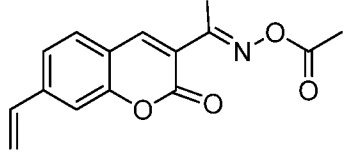
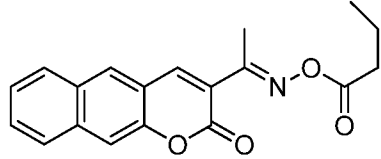
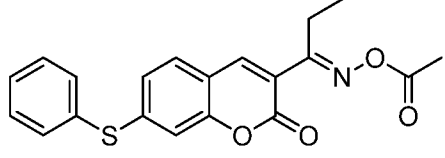
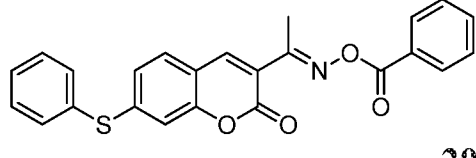
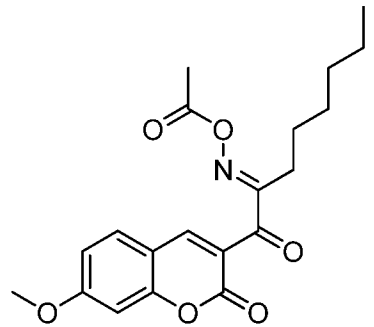
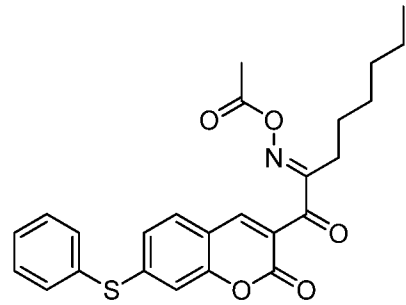
R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、单(C_1 - C_4 烷基)氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基、苯氧基和苯硫基；或者， R_1 与 R_2 一起、 R_2 与 R_3 一起或者 R_3 与 R_4 一起形成总共具有 3 个或 4 个选自 C、N、O 和 S 的原子并且其中至少一个原子为碳原子的饱和或不饱和二价基团，例如 $-O-CH_2-O-$ 、 $-S-CH_2-S-$ 、 $-N-CH_2-N-$ 、 $-O-CH_2CH_2-O-$ 、 $-S-CH_2CH_2-S-$ 或 $-N-CH_2CH_2-N-$ ；

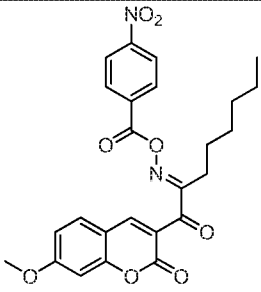
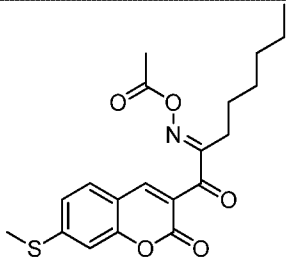
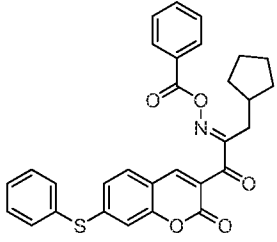
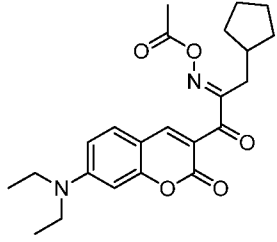
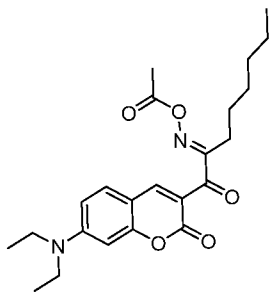
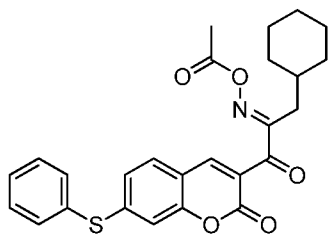
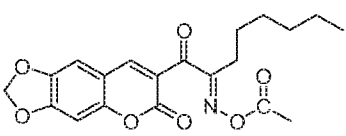
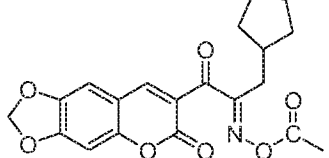
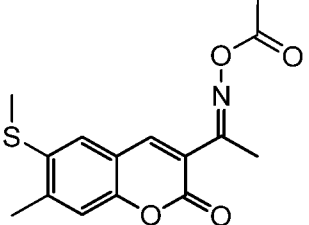
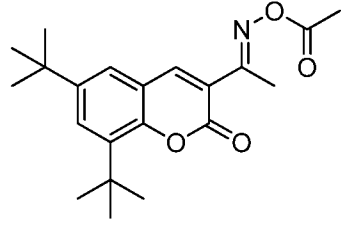
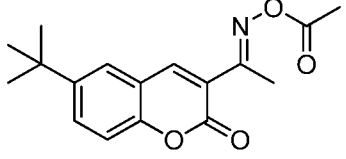
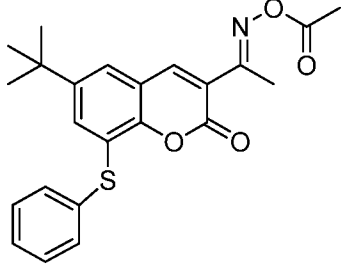
R_6 为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、卤代 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 环烷基或被 C_5 - C_6 环烷基取代的 C_1 - C_2 烷基，以及

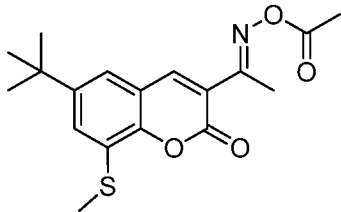
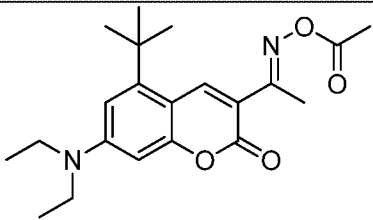
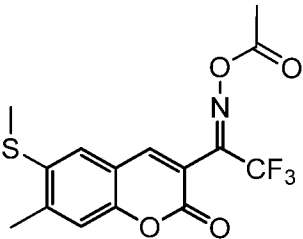
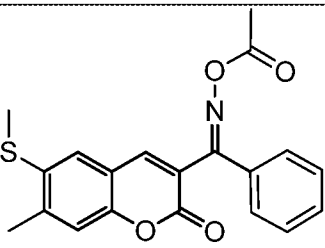
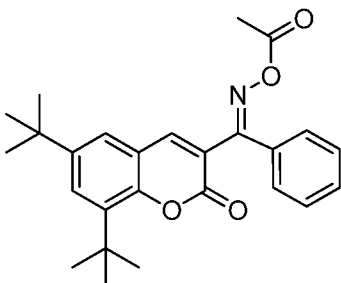
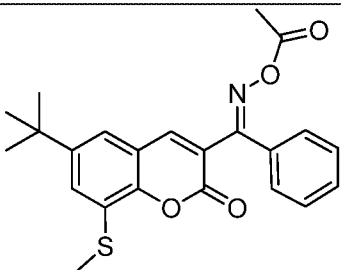
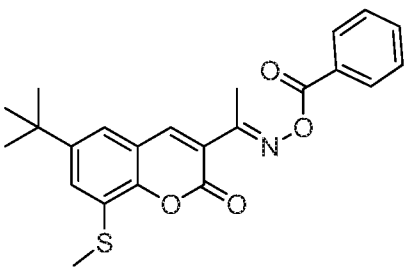
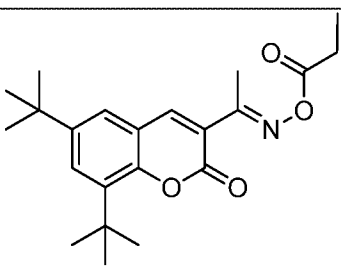
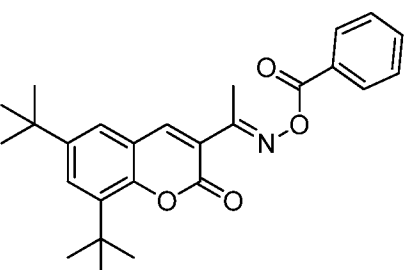
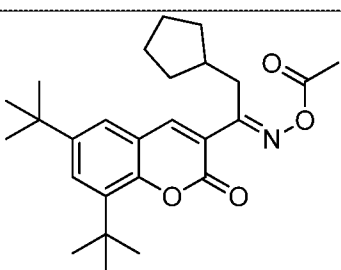
R_7 为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基或任选被硝基取代的苯基。

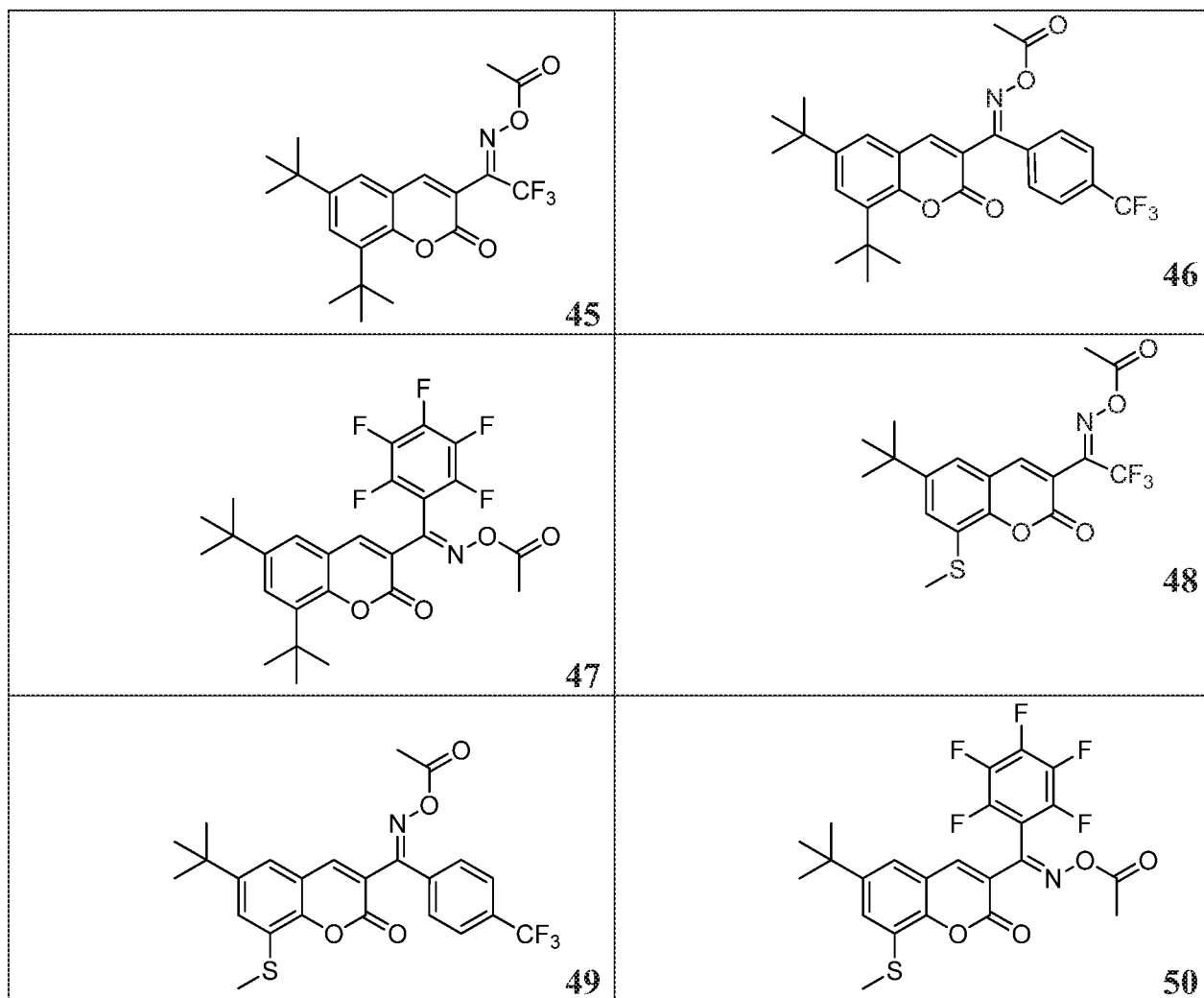
6. 根据权利要求 1 的化合物，其中式(I)化合物选自下组：

 11	 12
 13	 14
 15	 16
 17	 18
 19	 20
 21	 22

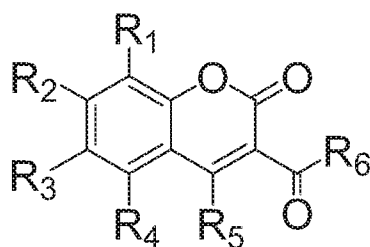
 23	 24
 25	 26
 27	 28
 29	 30
 31	 32
 33	 34

 35	 36
 37	 38
 39	 40
 41	 42
 43	 44



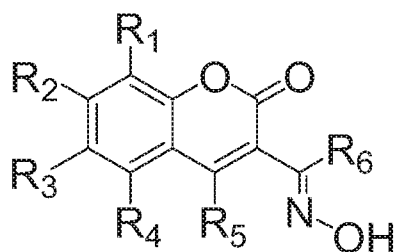
7. 一种制备如权利要求 1-6 中任一项所要求的化合物的方法, 包括以下步骤:

(1) 脞化反应: 当 n 为 0 时, 使式(II)化合物与羟胺和/或盐酸羟胺进行脞化反应, 得到式(IIIa)化合物

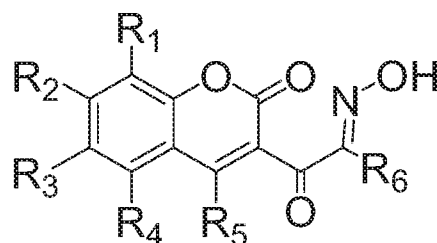


(II)

当 n 为 1 时, 使式(II)化合物与选自亚硝酸、亚硝酸盐和亚硝酸烷基酯中的试剂进行脞化反应, 得到式(IIIb)化合物:



(IIIa)



(IIIb)

其中, 式(II)、(IIIa)和(IIIb)中的 R_1 - R_5 和 R_6 如权利要求 1-6 中任一项所定义;
以及

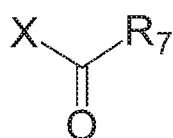
(2) 将式(IIIa)或(IIIb)化合物酯化, 得到式(I)化合物。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中

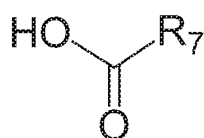
当 n 为 0 时: 脞化反应在乙酸钠、吡啶、哌啶、三乙胺或其混合物存在下进行; 和/或, 脞化反应在乙醇或含水的乙醇作为溶剂存在下进行; 和/或, 脞化反应的温度为 60 - 120°C ; 和/或, 脞化反应时间为 0.1 - 20 小时, 优选 0.5 - 10 小时; 式(II)化合物与选自羟胺和/或盐酸羟胺的化合物的摩尔比为 $1:1.5$ - $1.5:1$, 优选为 $1:1.2$ - $1.2:1$;

当 n 为 1 时, 脞化反应在浓盐酸存在下进行; 和/或, 脞化反应在乙醇或含水的乙醇作为溶剂存在下进行; 和/或, 脞化反应的温度为 -30 至 20°C , 优选 5 - 20°C ; 和/或, 脞化反应时间为 0.1 - 20 小时, 优选 0.5 - 10 小时; 式(II)化合物与选自亚硝酸、亚硝酸盐和/或亚硝酸烷基酯的化合物的摩尔比为 $1:1.5$ - $1.5:1$, 优选为 $1:1.2$ - $1.2:1$ 。

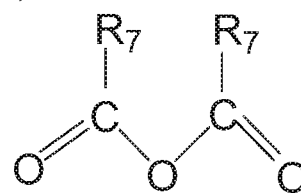
9. 根据权利要求 7 或 8 的方法, 其中亚硝酸烷基酯为亚硝酸 C_1 - C_6 烷基酯, 例如亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸异戊酯; 和/或, 步骤(2)的酯化采用选自下式(IVa)、(IVb)和(IVc)化合物的酯化试剂进行:



(IVa)



(IVb)



(IVc)

其中 X 为卤素, 尤其是氯, 和 R^7 如权利要求 1-6 中任一项所定义。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项的方法，其中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，如三甲基胺和三乙胺。

11. 根据权利要求 7-10 中任一项的方法，其中酯化反应在选自四氢呋喃、苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷和丙酮的溶剂中进行；和/或，式(IIIa)或式(IIIb)化合物与选自(IVa)、(IVb)和(IVc)化合物的酯化试剂的摩尔比为 1:1.5-1.5:1，优选为 1:1.2-1.2:1。

12. 如权利要求 1-6 中任一项所要求的式(I)化合物作为光引发剂的用途，尤其是在 UV-LED 光固化体系中作为光引发剂的用途，优选在辐射波长为 300-450nm、特别 350-420nm、尤其是 365-405nm 的光固化体系中作为光引发剂或光敏剂的用途。

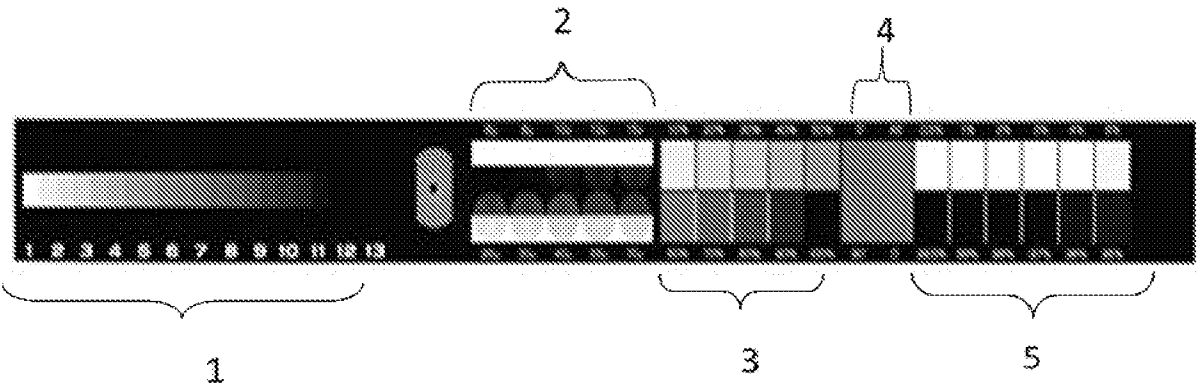


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/088830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 311/08(2006.01)i; C07D 311/78(2006.01)i; C07D 311/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D311

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, CAPLUS (STN), REGISTRY (STN): 香豆素, 苯并吡喃酮, 脲, 酯, 光敏, 光引发, 基于权利要求1的结构式检索, search according to the structure of claim 1, oxime, ester, coumarin, benzopyrone, photoinitiator, photosensitizer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1889960 A (IMTM G.M.B.H. ET AL.) 03 January 2007 (2007-01-03) claim 6	1-5
X	CN 104817653 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 05 August 2015 (2015-08-05) claims 1, 2, 8 and 9, and description, page 5, fomular A2-1 and page, paragraph [0067]	1-12
X	MERCHANT, J.R. et al. "An interesting reaction of 4H-1-benzopyrano (3, 4-d) oxazol- and isoxazol-4-ones" <i>Current Science</i> , Vol. 47, No. (7), 05 April 1978 (1978-04-05), pages 228-229	1-5
X	"RN: 1193324-99-0" <i>REGISTRY, STN</i> , 23 November 2009 (2009-11-23),	1-5
X	"RN: 1045578-17-3" <i>REGISTRY, STN</i> , 01 September 2008 (2008-09-01),	1-5
X	"RN: 861977-24-4" <i>REGISTRY, STN</i> , 29 August 2005 (2005-08-29),	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2018

Date of mailing of the international search report

12 September 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/088830

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1889960	A	03 January 2007	AU	2004281959	B2	23 July 2009
				US	2007037785	A1	15 February 2007
				CA	2542807	A1	28 April 2005
				AU	2004281959	A1	28 April 2005
				WO	2005037779	A3	07 July 2005
				JP	2008500270	A	10 January 2008
				DE	10348022	A1	25 May 2005
				EP	1675594	A2	05 July 2006
				WO	2005037779	A2	28 April 2005
				AU	2004281959	B9	26 November 2009
CN	104817653	A	05 August 2015	CN	104817653	B	24 August 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/088830

A. 主题的分类 C07D 311/08(2006.01)i; C07D 311/78(2006.01)i; C07D 311/12(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D311 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, CAPLUS (STN), REGISTRY (STN): 香豆素, 苯并吡喃酮, 脞, 酯, 光敏, 光引发, 基于权利要求1的结构式检索, oxime, ester, coumarin, benzopyrone, photoinitiator, photosensitizer																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 1889960 A (ITM股份有限公司等) 2007年 1月 3日 (2007 - 01 - 03) 权利要求6</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104817653 A (江南大学) 2015年 8月 5日 (2015 - 08 - 05) 权利要求1, 2, 8, 9, 说明书第5页式A2-1, 第6页第[0067]段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Merchant, J. R. 等. "An interesting reaction of 4H-1-benzopyra- no(3, 4-d)oxazol- and isoxazol-4-ones" Current Science, 第47卷, 第7期, 1978年 4月 5日 (1978 - 04 - 05), 第228-229页</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>"RN: 1193324-99-0" REGISTRY, STN, 2009年 11月 23日 (2009 - 11 - 23),</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>"RN: 1045578-17-3" REGISTRY, STN, 2008年 9月 1日 (2008 - 09 - 01),</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>"RN: 861977-24-4" REGISTRY, STN, 2005年 8月 29日 (2005 - 08 - 29),</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 1889960 A (ITM股份有限公司等) 2007年 1月 3日 (2007 - 01 - 03) 权利要求6	1-5	X	CN 104817653 A (江南大学) 2015年 8月 5日 (2015 - 08 - 05) 权利要求1, 2, 8, 9, 说明书第5页式A2-1, 第6页第[0067]段	1-12	X	Merchant, J. R. 等. "An interesting reaction of 4H-1-benzopyra- no(3, 4-d)oxazol- and isoxazol-4-ones" Current Science, 第47卷, 第7期, 1978年 4月 5日 (1978 - 04 - 05), 第228-229页	1-5	X	"RN: 1193324-99-0" REGISTRY, STN, 2009年 11月 23日 (2009 - 11 - 23),	1-5	X	"RN: 1045578-17-3" REGISTRY, STN, 2008年 9月 1日 (2008 - 09 - 01),	1-5	X	"RN: 861977-24-4" REGISTRY, STN, 2005年 8月 29日 (2005 - 08 - 29),	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 1889960 A (ITM股份有限公司等) 2007年 1月 3日 (2007 - 01 - 03) 权利要求6	1-5																					
X	CN 104817653 A (江南大学) 2015年 8月 5日 (2015 - 08 - 05) 权利要求1, 2, 8, 9, 说明书第5页式A2-1, 第6页第[0067]段	1-12																					
X	Merchant, J. R. 等. "An interesting reaction of 4H-1-benzopyra- no(3, 4-d)oxazol- and isoxazol-4-ones" Current Science, 第47卷, 第7期, 1978年 4月 5日 (1978 - 04 - 05), 第228-229页	1-5																					
X	"RN: 1193324-99-0" REGISTRY, STN, 2009年 11月 23日 (2009 - 11 - 23),	1-5																					
X	"RN: 1045578-17-3" REGISTRY, STN, 2008年 9月 1日 (2008 - 09 - 01),	1-5																					
X	"RN: 861977-24-4" REGISTRY, STN, 2005年 8月 29日 (2005 - 08 - 29),	1-5																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2018年 8月 15日		国际检索报告邮寄日期 2018年 9月 12日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 王影 电话号码 62084463																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/088830

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	1889960	A	2007年 1月 3日	AU	2004281959	B2	2009年 7月 23日
				US	2007037785	A1	2007年 2月 15日
				CA	2542807	A1	2005年 4月 28日
				AU	2004281959	A1	2005年 4月 28日
				WO	2005037779	A3	2005年 7月 7日
				JP	2008500270	A	2008年 1月 10日
				DE	10348022	A1	2005年 5月 25日
				EP	1675594	A2	2006年 7月 5日
				WO	2005037779	A2	2005年 4月 28日
				AU	2004281959	B9	2009年 11月 26日
CN	104817653	A	2015年 8月 5日	CN	104817653	B	2016年 8月 24日