

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610145055.7

[51] Int. Cl.

C07F 17/02 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08K 5/56 (2006.01)

[43] 公开日 2008年6月4日

[11] 公开号 CN 101190931A

[22] 申请日 2006.11.30

[21] 申请号 200610145055.7

[71] 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

[72] 发明人 任晓玲 王涛 张影 李治权
马丽景

权利要求书2页 说明书5页

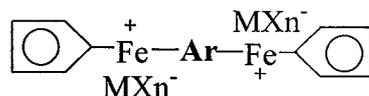
[54] 发明名称

新型阳离子光引发剂双茂铁芳烃盐的制备及其应用

[57] 摘要

新型阳离子光引发剂双茂铁芳烃盐的制备及其应用属于有机合成及阳离子光聚合技术领域。本发明提出总称为[二(环戊二烯-铁)芳烃]盐的一类双茂铁芳烃盐,在阳离子光聚合中作为光引发剂。该类化合物的制备以二茂铁和多环芳烃为原料,以Lewis酸为催化剂,制备简单方便。该类化合物在300nm以上仍有较强吸收,能与长波紫外光源相匹配,可有效地引发环氧类化合物和乙烯基醚类化合物的光聚合。

1、名称为[二(环戊二烯-铁)芳烃]盐的化合物，其通式为：

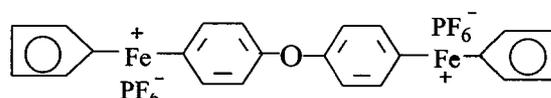


I

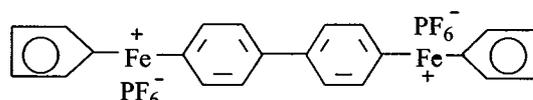
其中， $\text{MXn} = \text{BF}_4$ 、 PF_6 、 SbF_6 、 AsF_6 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}$ 、 ClO_4 、 CF_3SO_3 、 FSO_3 、 CH_3SO_3 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等；Ar 为稠环或多环芳烃；该化合物在阳离子光聚合中，用作光引发剂。

2、根据权利要求 1 所述的化合物：式中的 Ar 为二苯醚及其衍生物、联苯及其衍生物、二苯甲烷及其衍生物、咪唑及其衍生物、蒽及其衍生物和萘及其衍生物等稠环或多环芳烃。

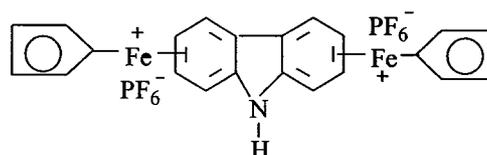
3、根据权利要求 1 所述的化合物：当芳烃为二苯醚时， MXn^- 为 PF_6^- ，该化合物为[二(环戊二烯-铁)-二苯醚]六氟磷酸盐，结构式为：



当芳烃为联苯时， MXn^- 为 PF_6^- ，该化合物为[二(环戊二烯-铁)-联苯]六氟磷酸盐，结构式为：



当芳烃为咪唑时， MXn^- 为 PF_6^- ，该化合物为[二(环戊二烯-铁)-咪唑]六氟磷酸盐，结构式为：



4、权利要求 1 所述化合物的制备方法：采用二茂铁和多环芳烃为原

- 料，以 Lewis 酸为催化剂，在 40-200℃温度下反应 5-40 小时；
反应完毕后，冷却，水解，过滤，分液；在水相中加入 NaMX_n 或 KMX_n 后，析出产品。
- 5、根据权利要求 2 所述化合物的制备方法：所使用的多环芳烃为二苯醚及其衍生物、联苯及其衍生物、咔唑及其衍生物、蒽及其衍生物和萘及其衍生物等。
- 6、根据权利要求 2 所述化合物的制备方法：所使用的 Lewis 酸为无水 AlCl₃ 或 BF₃ 等；所用的溶剂为环烷烃；反应中所用二茂铁、多环芳烃、Lewis 酸的摩尔比为 1-4:0.5-2:2-8。
- 7、根据权利要求 2 所述化合物的制备方法：所用的 NaMX_n 或 KMX_n 是 NaBF₄、NaPF₆、NaSbF₆、NaAsF₆、Na(C₆F₅)₄B、KClO₄、KCF₃SO₃、NaFSO₃、KCH₃SO₃ 和 KC₄F₉SO₃。
- 8、根据权利要求 1 所述化合物的用途：使用具有 I 式所示结构特征的化合物作为阳离子光聚合或光固化引发剂。
- 9、根据权利要求 1 所述化合物的用途：适用的光源为高压汞灯（石英冷凝管）、高压汞灯（耐热玻璃冷凝管）、中压汞灯、低压汞灯、镝灯和珊灯等；可用于固化的树脂为脂环族环氧预聚体-3，4-环氧基环己基甲酸-3，4-环氧基环己基甲酯（ERL4221）、脂环族环氧预聚体-4，5-环氧己烷-1，2 二甲酸二缩水甘油酯（TDE85）、脂肪族环氧预聚体-1，2，3-丙三醇缩水甘油醚（EPON812）和脂肪族环氧预聚体（E44）等。

新型阳离子光引发剂双茂铁芳烃盐的制备及其应用

技术领域

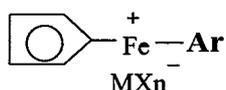
本发明涉及一种新型的阳离子光聚合引发剂，合成了一系列[二(环戊二烯-铁)芳烃]盐的一类双茂铁芳烃盐，属于有机合成及阳离子光聚合技术领域。

背景技术

紫外光(UV)固化具有固化速度快、节省能源、无环境污染、涂层性能优异、经济效益高等特点。最早研究的UV固化体系是自由基光固化体系，与其相比，阳离子光固化体系具有以下突出特点：①光引发阳离子单体和预聚体种类多；②不受氧阻聚；③阳离子光聚合是活性聚合。

自由基型光引发剂种类众多，且发展已比较成熟，而阳离子型的光引发剂种类较少，常用的为二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐，且大多数碘鎓盐和硫鎓盐在300nm以上很少或几乎没有吸收，不能与一些常用的光源相匹配，严重限制了阳离子光聚合的应用。

芳茂铁盐具有光引发活性是在1986年首次被提出的(Meier K and Zweifel H, J Image Sci, 1986, 30:174-176)。由于它们具有良好的热稳定性和在近紫外和可见光区的较强吸收，受到人们的重视。其结构如下：



其中，MXn=BF₄、PF₆、SbF₆、AsF₆、(C₆F₅)₄B、ClO₄、CF₃SO₃、FSO₃、CH₃SO₃和C₄F₉SO₃。常见芳烃如苯、甲苯、异丙苯、萘、蒽、菲、芘及其衍生物等。

芳茂铁盐由于配体结构可以改变，其种类很多，且随着配体芳环结构的改变，其紫外光谱的特征也可随之改变，如稠环取代的芳茂铁盐的紫外特征吸收峰随着环数的增加向长波方向移动。

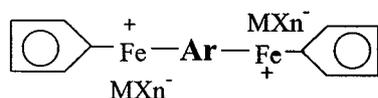
一取代芳茂铁盐在长波紫外和可见光区的吸收增强，因此其光敏活性增强，但是同自由基型光引发剂相比，其光敏活性仍然较低，另外这些芳茂铁盐对400nm以上的吸收较弱，摩尔消光系数小于1000 M⁻¹cm⁻¹，因此不能成为有效的以可见光为光源的光敏剂。本发明中的双茂铁芳烃盐同单取代芳茂铁盐相比，在300nm以上由d-d跃迁产生的吸收峰其摩尔消光系数提高了近10倍，是一类可应用于长波紫外和可见光源的新型阳离子光引发剂。

发明内容

本发明的目的是制备出性能高效的以长波紫外为光源的阳离子光固化引发剂。

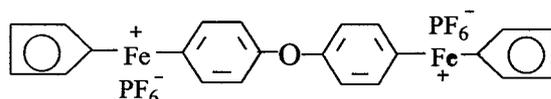
本发明的目的是通过如下技术方案实现的：

本发明提出一种名称为[二(环戊二烯-铁)芳烃]盐的化合物，其通式为：

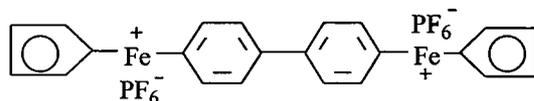


其中， $\text{MXn} = \text{BF}_4^-$ 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、 CH_3SO_3^- 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 等；常见的芳烃为多苯芳烃和稠环芳烃，如联苯及其衍生物、二苯甲烷及其衍生物、二苯醚及其衍生物、喹唑及其衍生物、萘及其衍生物和蒽及其衍生物；该类化合物在阳离子光聚合中，用作光引发剂。

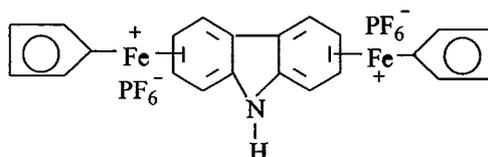
当芳烃为二苯醚时， MXn^- 为 PF_6^- ，该化合物为[二(环戊二烯-铁)-二苯醚]六氟磷酸盐，结构式为：



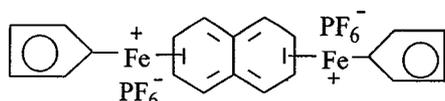
当芳烃为联苯时， MXn^- 为 PF_6^- ，该化合物为[二(环戊二烯-铁)-联苯]六氟磷酸盐，结构式为：



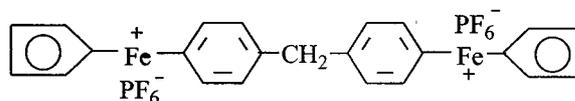
当芳烃为喹唑时， MXn^- 为 PF_6^- ，该化合物为[二(环戊二烯-铁)-喹唑]六氟磷酸盐，结构式为：



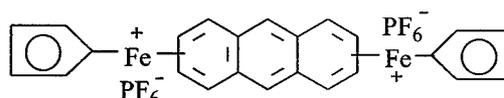
当芳烃为萘时， MXn^- 为 PF_6^- ，该化合物为[二(环戊二烯-铁)-萘]六氟磷酸盐，结构式为：



当芳烃为二苯甲烷时, MXn^- 为 PF_6^- , 该化合物为[二(环戊二烯-铁)-二苯甲烷]六氟磷酸盐, 结构式为:

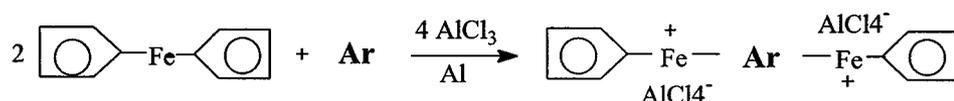


当芳烃为蒽时, MXn^- 为 PF_6^- , 该化合物为[二(环戊二烯-铁)-蒽]六氟磷酸盐, 结构式为:



化合物[二(环戊二烯-铁)芳烃]盐的制备方法如下:

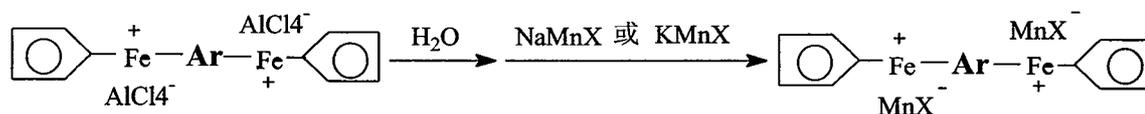
(1) 由二茂铁、多苯芳烃和 Lewis 酸反应制得[二(环戊二烯-铁)芳烃]盐。反应式为:



(I)

反应条件为: 将 0.05-0.3mol 二茂铁、0.02-0.1mol 芳烃、0.1-0.6mol 无水 AlCl_3 、0.05-0.3mol Al 粉和 50-300ml 环烷烃倒入三口烧瓶中, 搅拌均匀后, 将反应混合液缓慢加热到 40-200 $^\circ\text{C}$, 维持回流 5-40h, 待反应冷却后即得产物 (I)。

(2) 由产物 (I) 水解后和 NaMXn 或 KMnX 反应制得产物 (II) [二(环戊二烯-铁)芳烃]盐, 反应式为:



反应条件为: 向产物 (I) 中缓慢地加入甲醇, 再将反应混合物倒入装有冰水的烧杯中, 充分搅拌, 过滤, 分液。有机相用少量水萃取, 合并水相, 然后向其中加入过量的 KPF_6 水溶液, 析出的固体即为粗产品。固体干燥后, 经提纯即得产物[二(环戊二烯-铁)芳烃]六氟磷酸盐。

本发明的有益效果: [二(环戊二烯-铁)芳烃]盐是一种制备简单方便的阳离子光固化引发剂, 在 300nm 以上仍有较强吸收, 能与长波紫外光源相匹配,

可有效地引发环氧类化合物和乙烯基醚类化合物的光聚合。

具体实施方式

实施例 1 制备[二(环戊二烯-铁)-二苯醚]六氟磷酸盐

向三口烧瓶中投入 0.15mol 二茂铁、7.83ml 二苯醚、0.3mol 无水 AlCl_3 、0.15mol Al 粉和 200ml 环己烷使其搅拌溶解，然后缓慢升温至 80°C ，维持回流状态 24h。

待反应液冷却，向其中倒入 5%甲醇溶液，搅拌水解，过滤，分液，将有机相用水洗，与水相合并后，用环己烷反复洗涤，然后加入过量的 KPF_6 水溶液即有土黄色沉淀析出。将固体干燥，经柱层析提纯即得产物[二(环戊二烯-铁)-二苯醚]六氟磷酸盐，产率 38.58%。

实施例 2 制备[二(环戊二烯-铁)-咪唑]六氟磷酸盐

向三口烧瓶中投入 0.135mol 二茂铁、0.045mol 咪唑、0.27mol 无水 AlCl_3 、0.135mol Al 粉和 250ml 环己烷使其搅拌溶解，然后缓慢升温至 84°C ，维持回流状态 18h。

待反应液冷却，向其中倒入 10%甲醇溶液，搅拌水解，过滤，分液，将有机相用水洗，与水相合并后，用环己烷反复洗涤，然后加入过量的 KPF_6 水溶液即有黄色沉淀析出。将固体干燥，经柱层析提纯即得产物[二(环戊二烯-铁)-咪唑]六氟磷酸盐，产率 66.7%。

实施例 3 制备[二(环戊二烯-铁)-联苯]六氟磷酸盐

向三口烧瓶中投入 0.1125mol 二茂铁、0.0375mol 联苯、0.225mol 无水 AlCl_3 、0.1125mol Al 粉和 210ml 十氢萘使其搅拌溶解，然后缓慢升温至 160°C ，维持回流状态 24h。

待反应液冷却，向其中倒入 12%甲醇溶液，搅拌水解，过滤，分液，将有机相用水洗，与水相合并后，用环己烷反复洗涤，然后加入过量的 KPF_6 水溶液即有淡黄色沉淀析出。将固体干燥，经柱层析提纯即得产物[二(环戊二烯-铁)-联苯]六氟磷酸盐，产率 49.12%。

实施例 4 制备[二(环戊二烯-铁)-萘]六氟磷酸盐

向三口烧瓶中投入 0.1125mol 二茂铁、0.0375mol 萘、0.225mol 无水 AlCl_3 、0.1125mol Al 粉和 260ml 十氢萘使其搅拌溶解，然后缓慢升温至 165°C ，维持回流状态 20h。

待反应液冷却，向其中倒入 20%甲醇溶液，搅拌水解，过滤，分液，将有机相用水洗，与水相合并后，用环己烷反复洗涤，然后加入过量的 KPF_6 水溶液

即有淡黄色沉淀析出。将固体干燥，经柱层析提纯即得产物[二(环戊二烯-铁)-萘]六氟磷酸盐，产率 62.32%。

实施例 5 将 1 份制得的光固化引发剂，50 份 3,4-环氧基环己基甲酸-3,4-环氧基环己基甲酯 (ERL4221)，6 份乙腈混合搅拌，制成树脂，将此树脂涂在载玻片上，然后于 $5.5\mu\text{W}/\text{cm}$ 的镝灯下照射，即在片上形成牢固的固化薄膜。