



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101941939 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 12

(21) 申请号 201010233220. 0

(22) 申请日 2010. 07. 21

(71) 申请人 深圳市有为化学技术有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区科技路 1 号桑达科技大厦 1206-1210

(72) 发明人 王智刚 王衍超 王亚朋 张永波
赵新阳 张岩峰 胥楚晨 宋怀海

(74) 专利代理机构 深圳市康弘知识产权代理有限公司 44247
代理人 胡朝阳 孙洁敏

(51) Int. Cl.

C07D 209/88 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

C07D 403/14 (2006. 01)

C08F 2/48 (2006. 01)

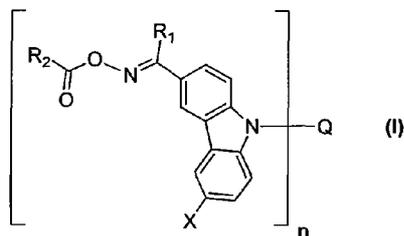
权利要求书 6 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

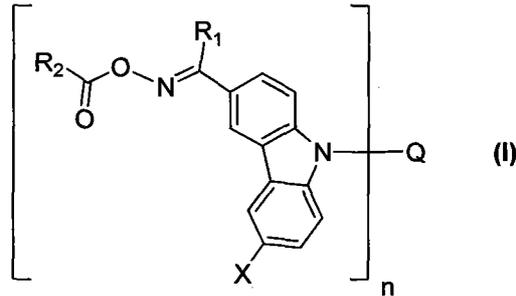
多官能团咪唑衍生脲酯类化合物、其制造方法及其光聚合引发剂

(57) 摘要

本发明公开一类如结构通式 I 所示的多官能团咪唑衍生脲酯类化合物、其制备方法以及该化合物作为光引发剂的用途。



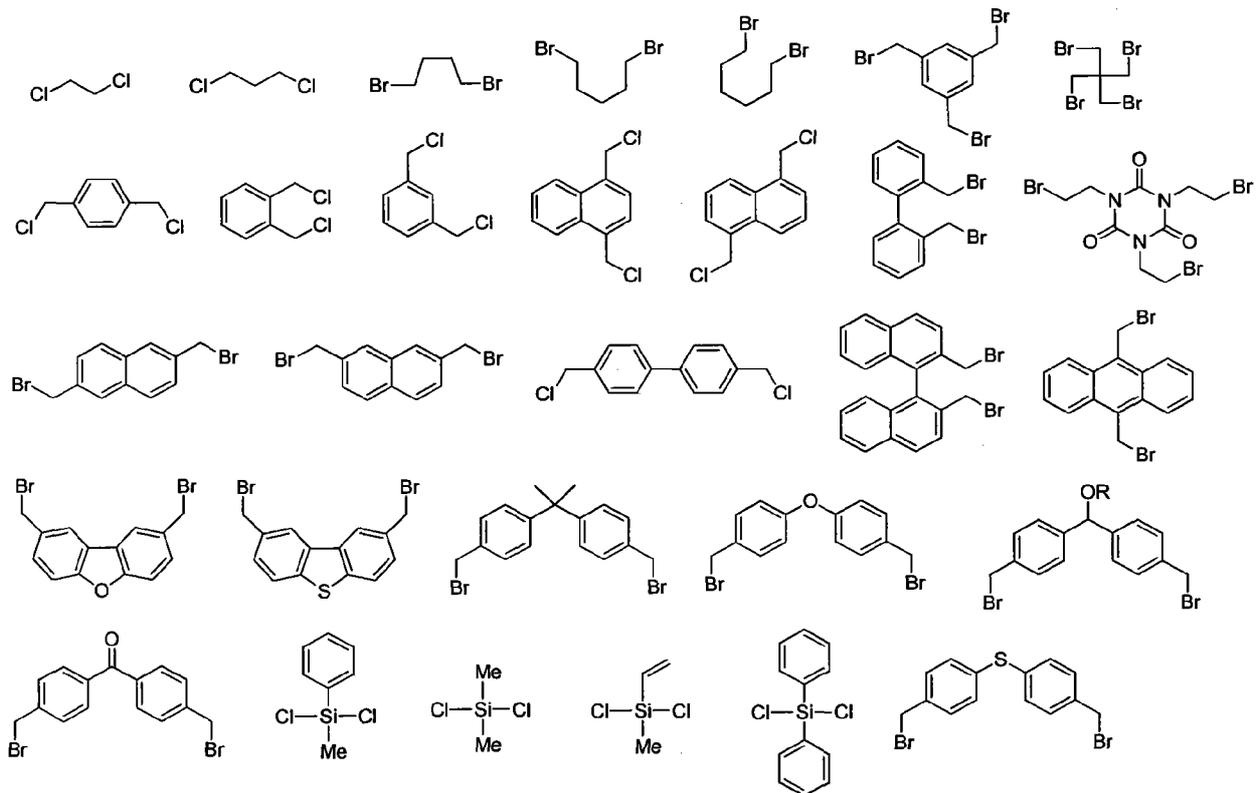
1. 结构为通式 (I) 的多官能团咪唑衍生脲酯类化合物,



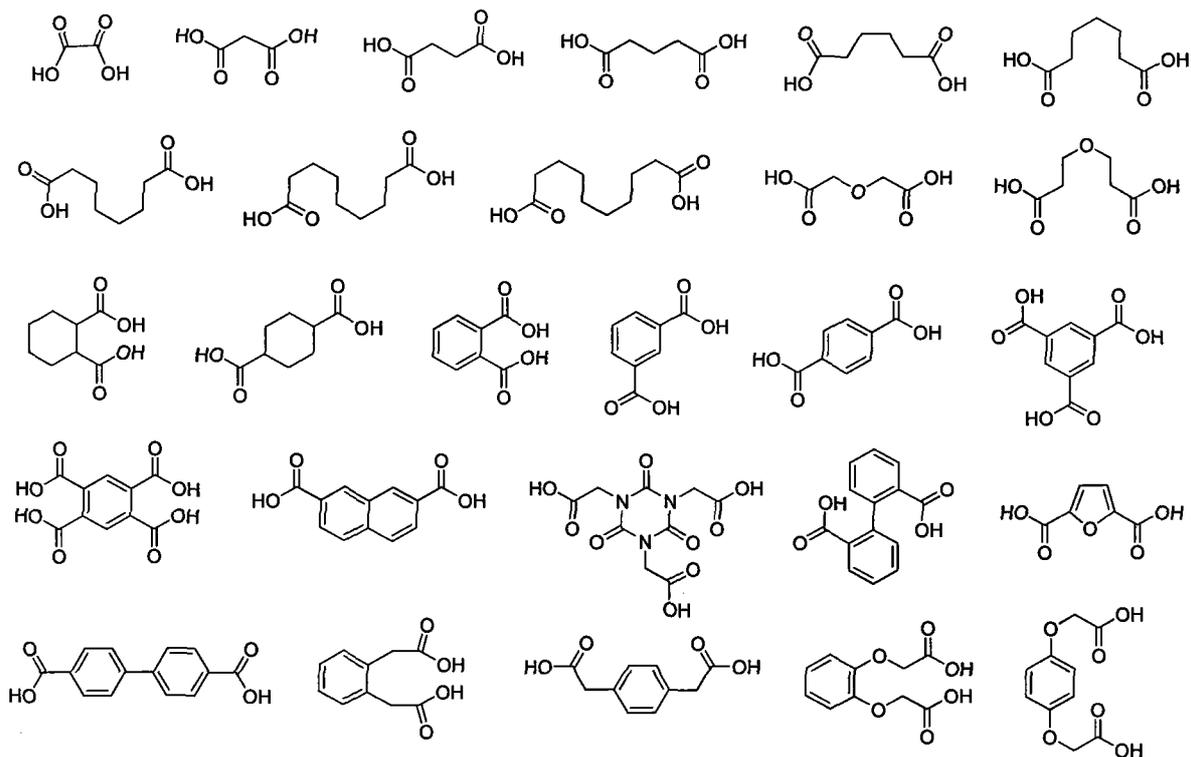
在通式 I 中, n 取值 2 至 6 的整数; X 是 NO₂, F, Cl, Br, I, PPh₂, O = PPh₂, SPh, SOPh, 或 SO₂Ph; R₁ 和 R₂ 彼此独立地是氢, 或 CN, 或 CF₃, 或 CF₂R₃, 或 CFR₃R₄; 或碳原子数为 1-24 的支链或直链, 含有或不含有环系结构的烷基, 该烷基可以为不超过 8 个的氮, 硫, 或氧原子间断; 或碳原子数为 6-36 的芳香基, 该芳香基可以含有 1-6 个彼此独立的取代基 R₅, R₅ 可以是 R₃, OR₃, SR₃, COR₃, Br, F, Cl, I, CN, 或 NO₂; 这里 R₃ 和 R₄ 彼此独立地是碳原子数为 1-16 的烷基, 芳香基, 或氮杂, 硫杂, 氧杂的杂芳香基; Q 是一个 n 价联结基团, 它可以经由多元卤代烷, 多元醇, 多元环氧, 或多元酸衍生而来。

2. 权利要求 1 所述的多官能团咪唑衍生脲酯类化合物, 其中: n 取值优选 2、3, 或 4。

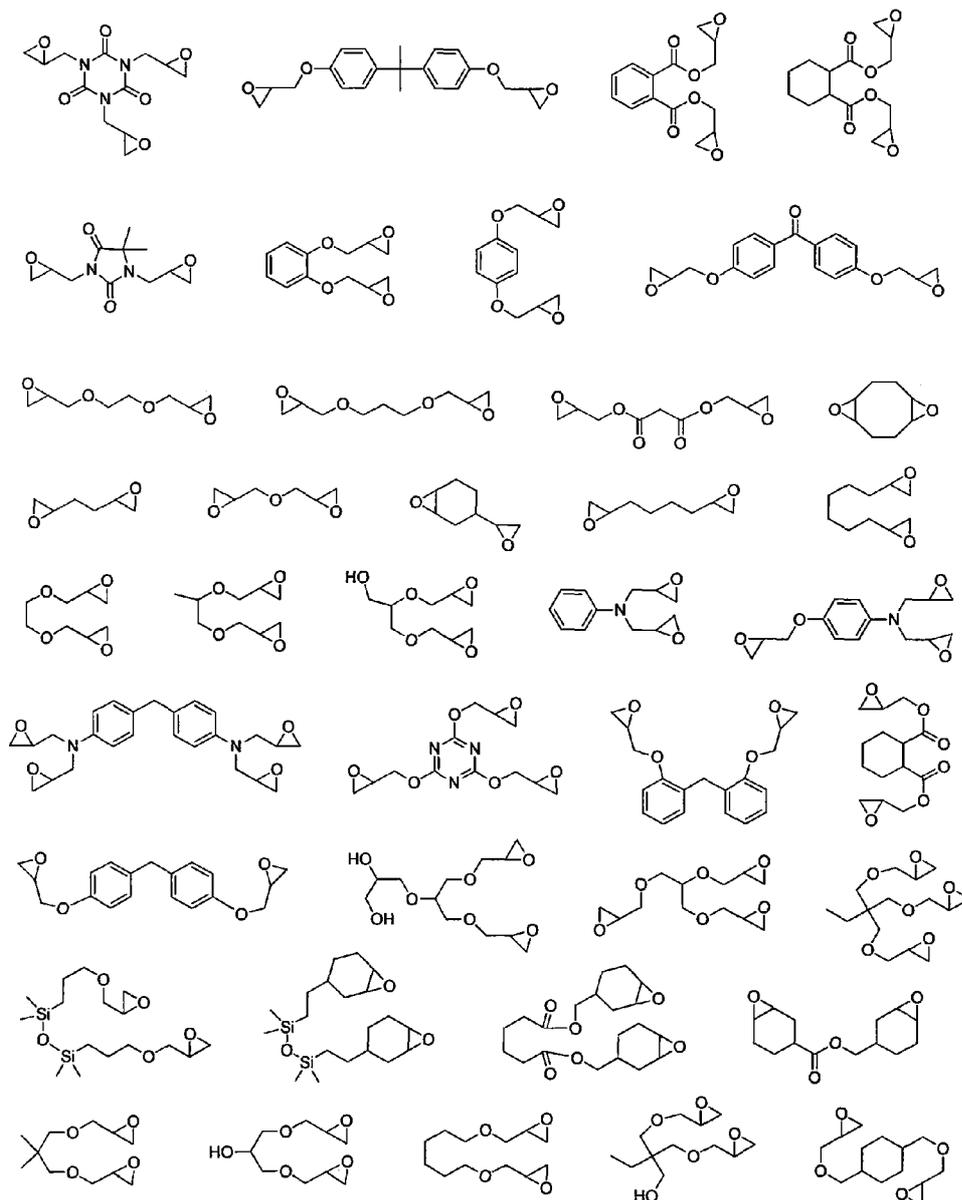
3. 权利要求 1 所述的多官能团咪唑衍生脲酯类化合物, 其中: 当 Q 经由多元卤代烷衍生而来时, 这些卤代烷优选如下结构的氯代烷或溴代烷:



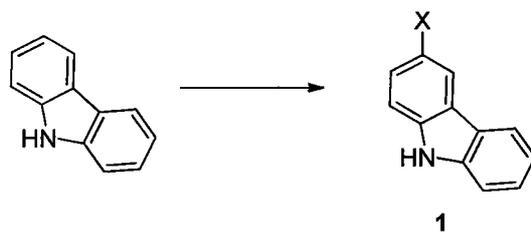
4. 权利要求 1 所述的多官能团咪唑衍生脲酯类化合物, 其中: 当 Q 是从多元醇衍生而来时, 这些醇优选如下结构:



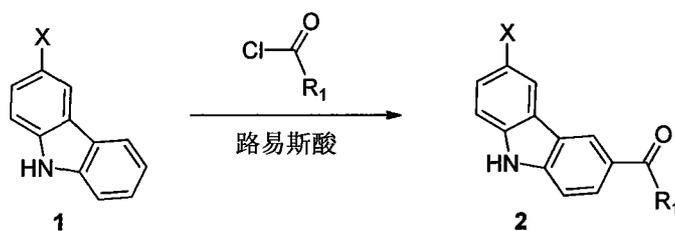
7. 权利要求 1 所述的多官能团咪唑衍生脲酯类化合物,其中 :当 Q 是从多元环氧乙烷衍生而来时,这些环氧乙烷优选如下结构 :



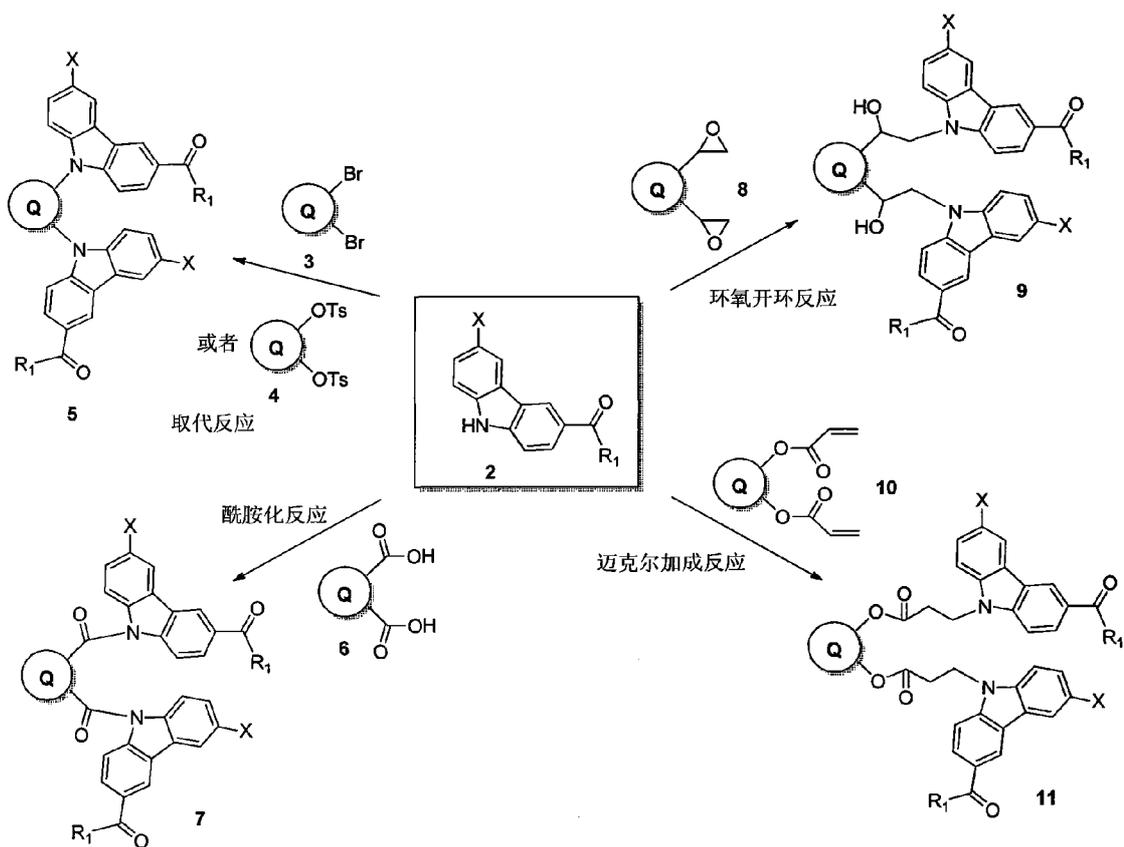
8. 权利要求 1 所述的咪唑衍生脲酯类化合物的制备方法,其包括下述五个步骤:
 第一步:咪唑母核官能团化;



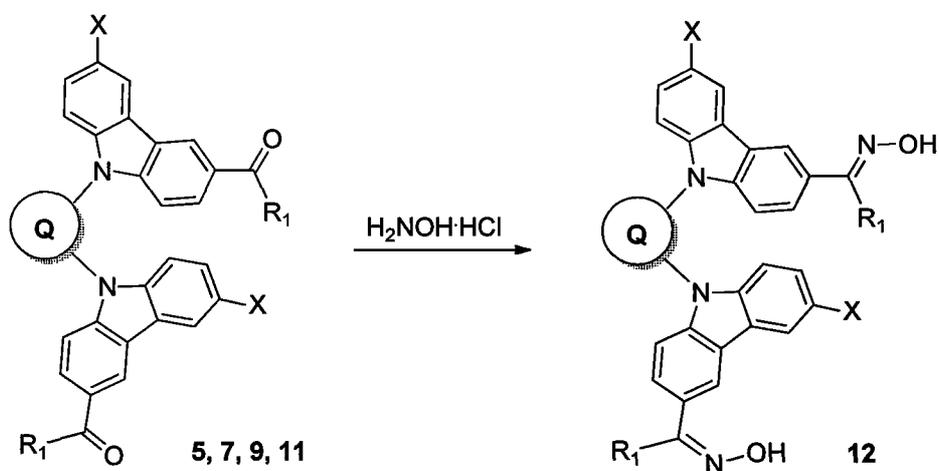
第二步:酰基化



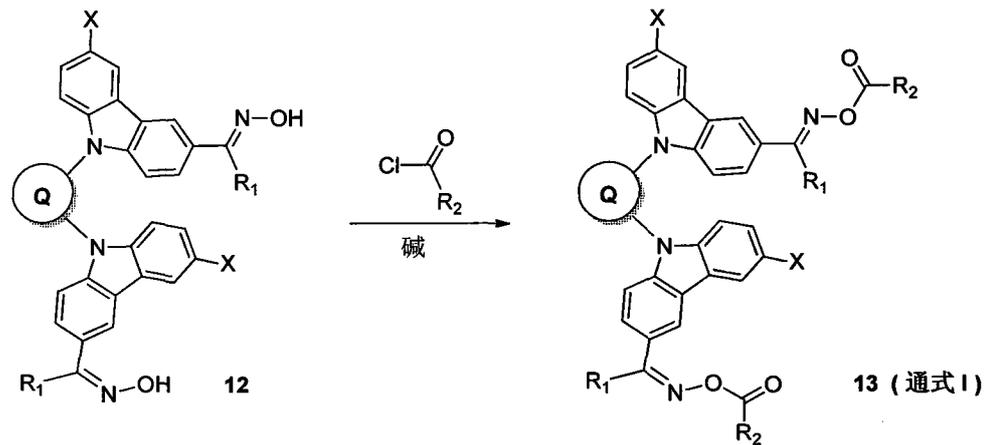
第三步:联结化



第四步：酰化



第五步：酯化

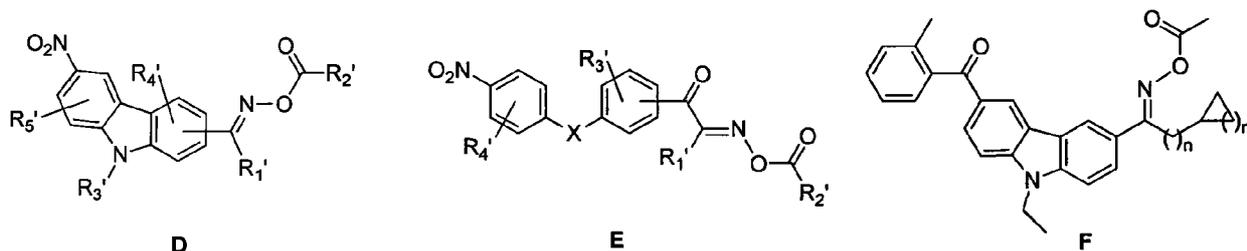


9. 权利要求 1 所述的咪唑衍生脲酯类化合物的制备方法,其中:对于 3-硝基 6-乙酰基-咪唑的合成而言,先在咪唑环上进行酰基化反应,再进行硝化反应。

10. 结构通式 (I) 的咪唑衍生脲酯类化合物作为光引发剂的用途。

类型 D 和 E 发现硝基在芳香环上的适当取代可以产生更高灵敏度的光聚合引发剂,而结构类型 F 通过修饰侧链得到了溶解性能和热稳定性更适宜应用的光聚合引发剂。

[0006]



[0007] 但是,研发新的兼具高灵敏度,优异溶解性和热稳定性的光引发剂仍然是需要解决的问题。

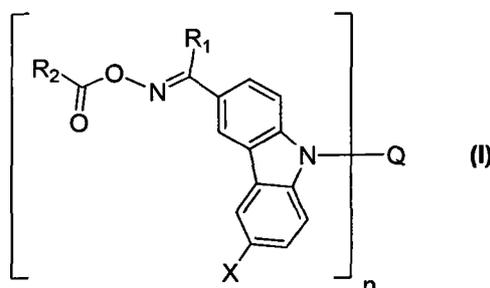
[0008] 值得特别注意的是,虽然以结构通式 A-F 化合物及相关衍生物为代表的光引发剂披露了在分子骨架上多个区域进行多种取代基变化的可能性,但已知的文献和专利没有探讨任何自咪唑氮原子侧链构建的二聚或多聚型多官能团脲酯类化合物,这些化合物是新型的结构,这些化合物对优化脲酯类化合物的感光灵敏度,增强其溶解性和热稳定性,提高光聚合过程的环境和健康友好性,特别是减少在显影后烘烤 (Post-development Baking) 过程中挥发性有机化合物残余,提供了新的技术解决途径。

【发明内容】

[0009] 本发明提供一类多官能团新型咪唑衍生脲酯类化合物,这类新的化合物

[0010] 具有以下的结构通式 I :

[0011]

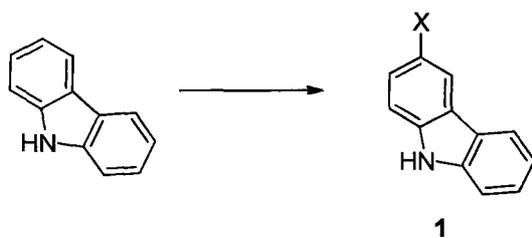


[0012] 在通式 I 中, n 取值 2 至 6 的整数, 优选 2, 3, 和 4 ; X 是 NO₂, F, Cl, Br, I, PPh₂, O = PPh₂, SPh, SPh, 或 SO₂Ph ; R₁ 和 R₂ 彼此独立地是氢, 或 CN, 或 CF₃, 或 CF₂R₃, 或 CFR₃R₄ ; 或碳原子数为 1-24 的支链或直链, 含有或不含有环系结构的烷基, 该烷基可以为不超过 8 个的氮, 硫, 或氧原子间断 ; 或碳原子数为 6-36 的芳香基, 该芳香基可以含有 1-6 个彼此独立的取代基 R₅, R₅ 可以是 R₃, OR₃, SR₃, COR₃, Br, F, Cl, I, CN, 或 NO₂ ; 这里 R₃ 和 R₄ 彼此独立地是碳原子数为 1-16 的烷基, 芳香基, 或氮杂, 硫杂, 氧杂的杂芳香基 ; Q 是一个 n 价联结基团, 它可以经由多元卤代烷, 多元醇, 多元环氧, 或多元酸衍生而来。

[0013] 本发明还提出了上述多官能团新型咪唑衍生脲酯类化合物的制备方法, 其通用的合成工艺包括下述五个步骤 :

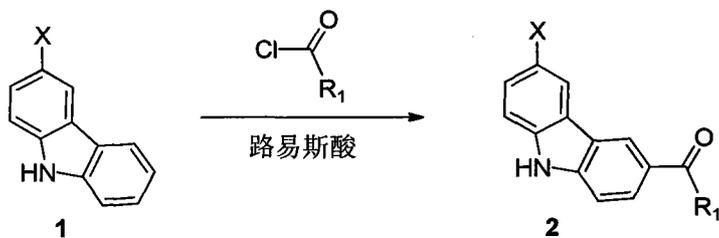
[0014] 第一步 : 咪唑母核官能团化 ;

[0015]



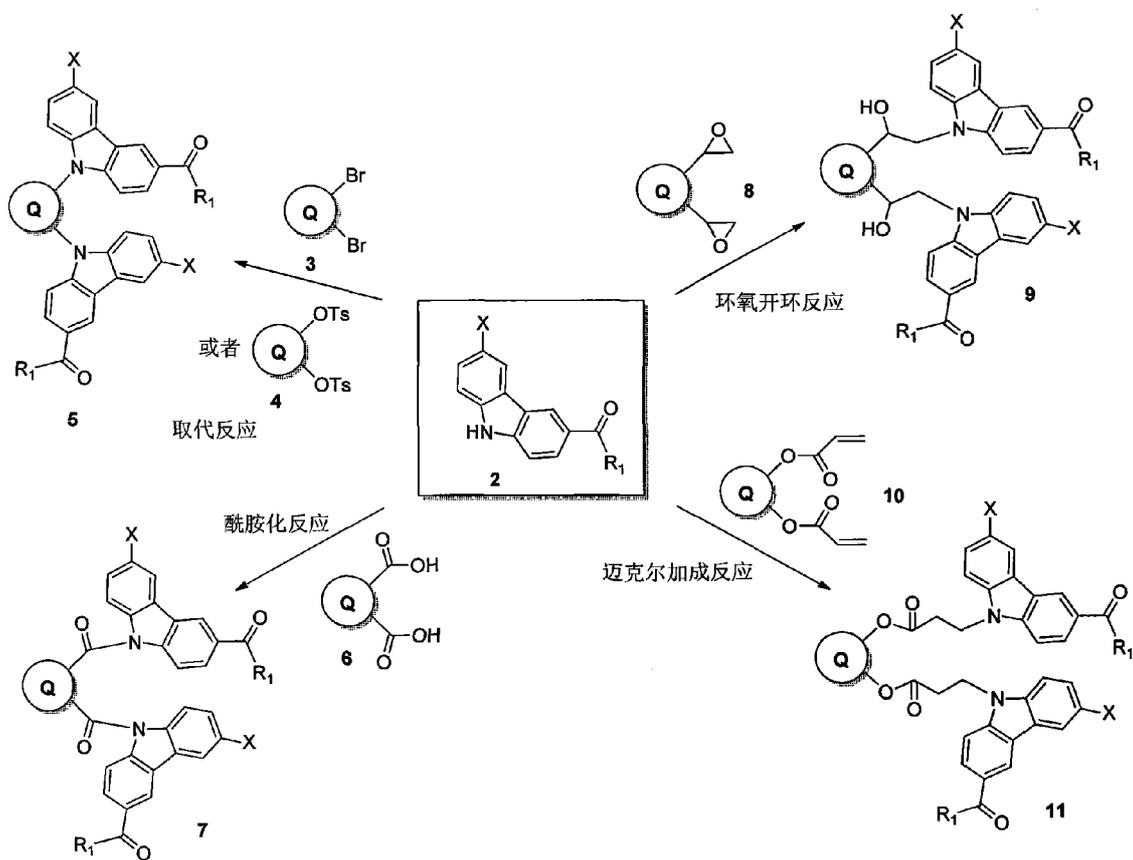
[0016] 第二步:酰基化

[0017]



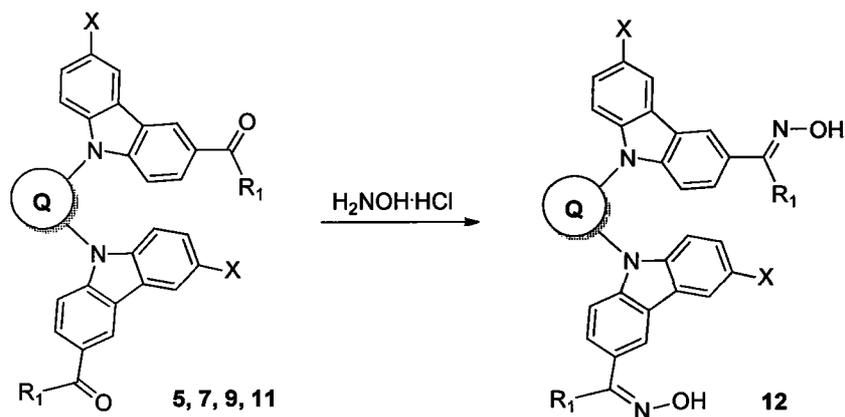
[0018] 第三步:联结化

[0019]



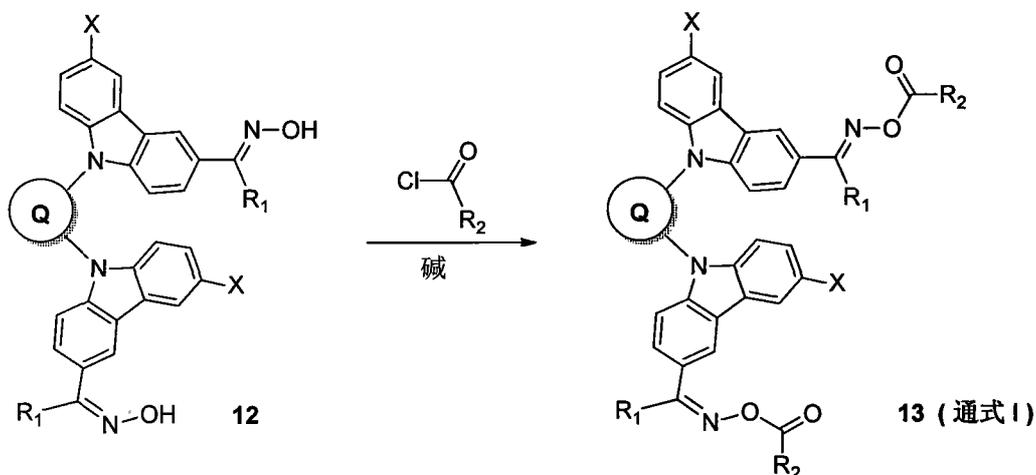
[0020] 第四步:脲化

[0021]



[0022] 第五步:酯化

[0023]

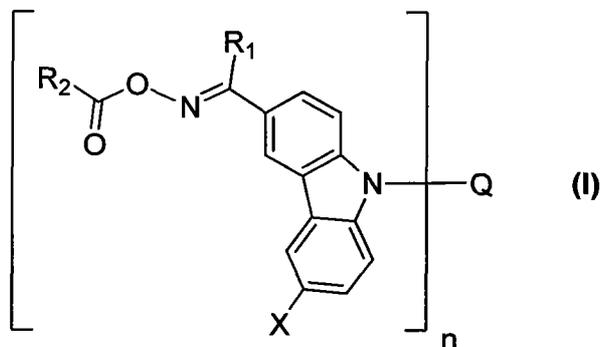


[0024] 本发明提出的新型化合物具有高的感光灵敏度,同时可以方便地经由含氮侧链联结基团对其溶解性和热稳定性进行系统地调控,因此,可以应用于制备与多种树脂体系性能兼容的“个性化”高感度光引发剂。此外,他们由于联结而具有较多的极性基团和较高的分子量,因而可以显著降低显影后烘烤过程中挥发性有机化合物的残余。

【具体实施方式】

[0025] 本发明提供了一类结构通式为 (I) 所示的多官能团新型咪唑衍生脲酯类化合物,这类新的化合物具有以下的结构通式 I:

[0026]

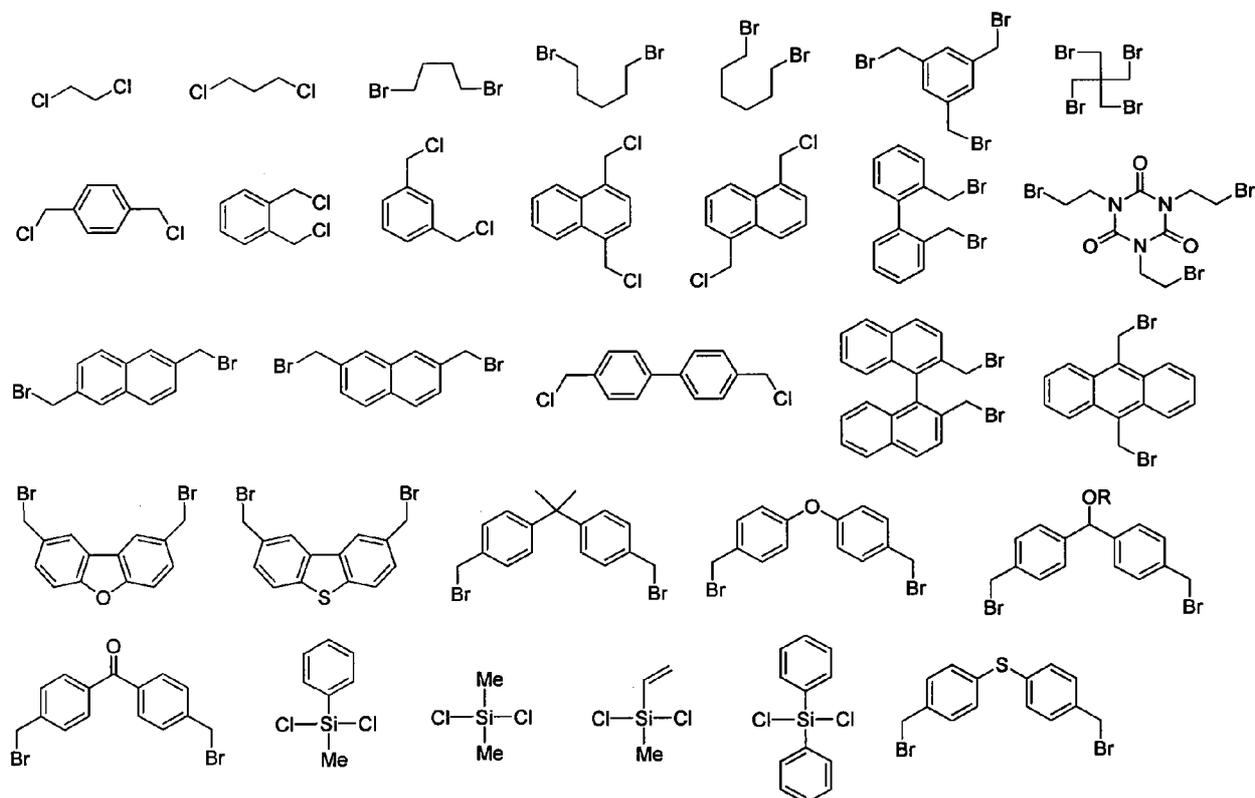


[0027] 在通式 I 中, n 取值 2 至 6 的整数, 优选 2, 3, 和 4; X 是 NO_2 , F , Cl , Br , I , PPh_2 , $\text{O} = \text{PPh}_2$, SPh , SOPh , 或 SO_2Ph ; R_1 和 R_2 彼此独立地是氢, 或 CN , 或 CF_3 , 或 CF_2R_3 , 或 CFR_3R_4 ; 或碳原

子数为 1-24 的支链或直链,含有或不含有环系结构的烷基,该烷基可以为不超过 8 个的氮,硫,或氧原子间断;或碳原子数为 6-36 的芳香基,该芳香基可以含有 1-6 个彼此独立的取代基 R_5 , R_5 可以是 R_3 , OR_3 , SR_3 , COR_3 , Br, F, Cl, I, CN, 或 NO_2 ; 这里 R_3 和 R_4 彼此独立地是碳原子数为 1-16 的烷基,芳香基,或氮杂,硫杂,氧杂的杂芳香基;Q 是一个 n 价联结基团,它可以经由多元卤代烷,多元醇,多元环氧,或多元酸衍生而来。

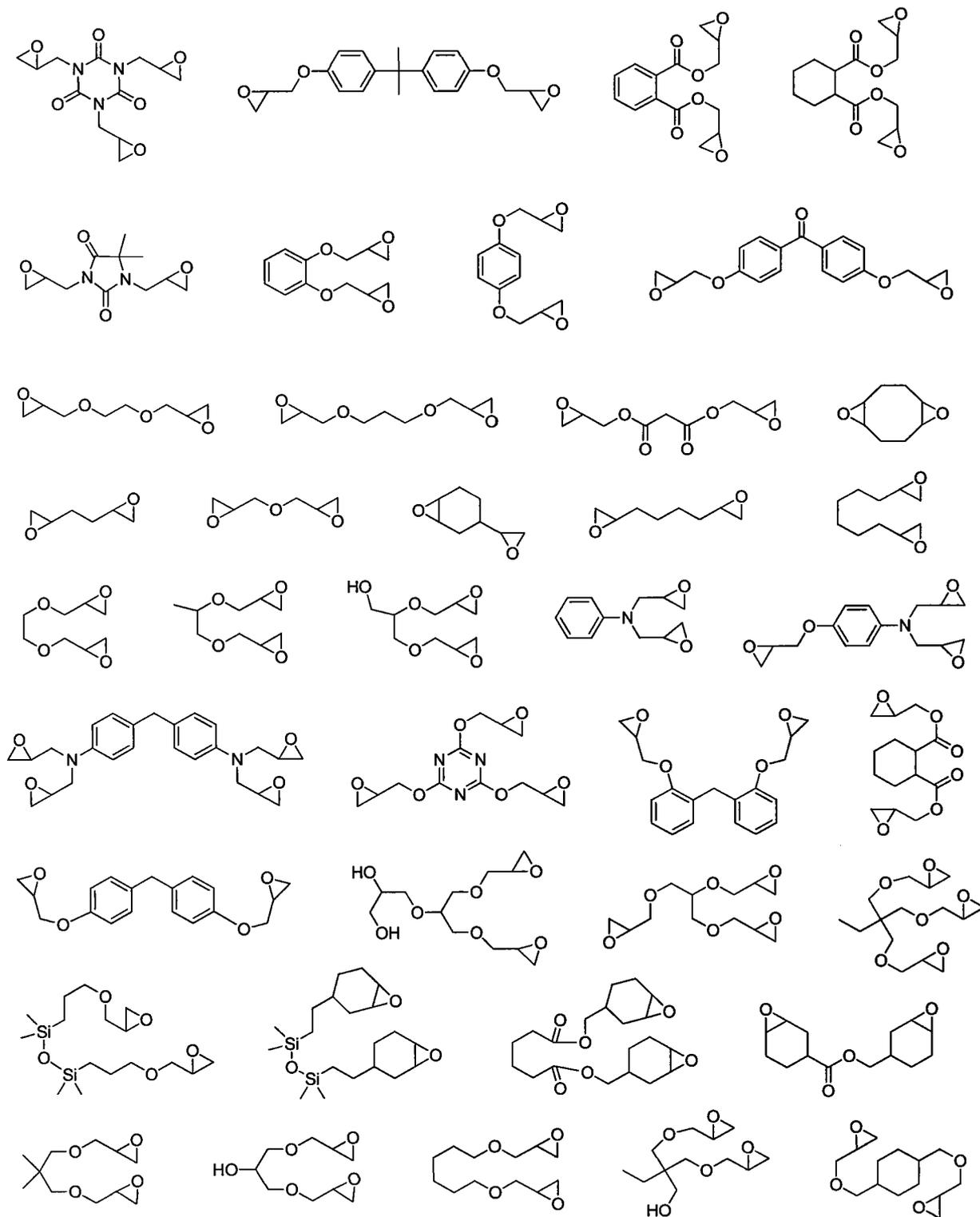
[0028] 当 Q 经由多元卤代烷衍生而来时,这些卤代烷优选如下结构的氯代烷或溴代烷:

[0029]



[0030] 当 Q 是从多元醇衍生而来时,这些醇优选如下结构:

[0031]



[0038] 结构通式 I 的脲酯化合物在制备过程中由于 C = N 双键的存在可能产生顺反异构体,他们常常不经分离可以直接使用。

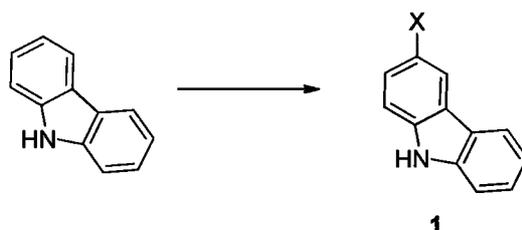
[0039] 本发明还提出了上述化合物的制备方法,其通用的合成工艺包括下述的五个步骤:

[0040] 第一步:咪唑母核官能团化

[0041] 许多咪唑 3-位被 X 基团取代的咪唑官能团化化合物 1 是文献已知的,是市售产品或可以方便地经由已知技术制备,例如 3-硝基咪唑 [SupramolecularChemistry,

20(4),357-361;2008],3-氯代咔唑 [Journal of the Chemical SocietySection C: Organic, (16),2775-7;1971],3-溴代咔唑 [Synthesis, (10),1619-1624;2005],3-氟代咔唑 [Journal of Organic Chemistry,73(13),5022-5028;2008],3-碘代咔唑 [Journal of the American Chemical Society,131(47),17452-17463;2009],3-氰基咔唑 [Journal of the Chemical Society,500-4;1942],3-三氟甲基咔唑 [Journal of Organic Chemistry,74(13),4720-4726;2009],3-苯砜基咔唑 [Tetrahedron,45(16),5059-64;1989],3-二苯膦基咔唑 [Advanced Synthesis&Catalysis,346(7),743-754;2004]。

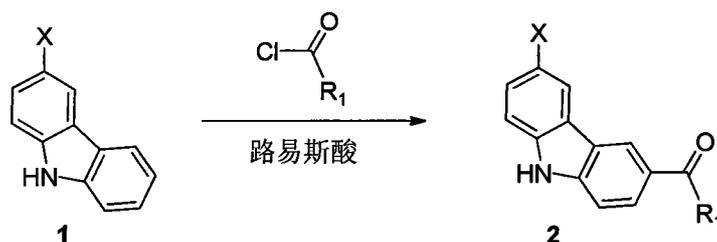
[0042]



[0043] 第二步:酰基化

[0044] X取代的咔唑化合物1和适当的酰氯 $R_1C(O)Cl$ 在路易斯酸型试剂促进下进行傅-克酰基化反应即可制得中间体2,可以选用的路易斯酸包括 $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $InCl_3$,稀土三氟甲磺酸盐 $La(OTf)_3$, $Sc(OTf)_3$,或 $In(OTf)_3$ 等。

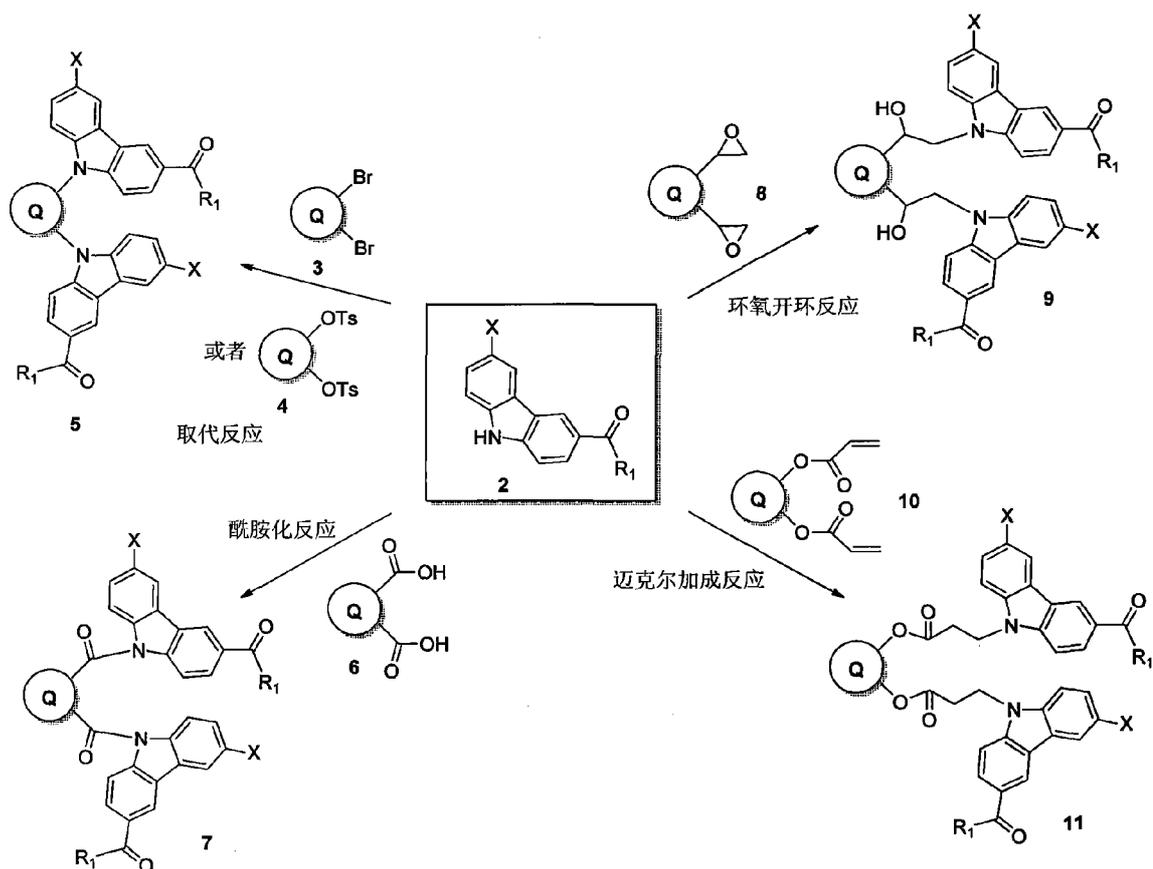
[0045]



[0046] 第三步:联结化

[0047] 中间体2可以和多元联结单元Q经由多种反应键和。以二价的联结体Q为例,二元卤代物3或者二元醇衍生的对甲基苯磺酸4与2在碱促进下进行亲核取代反应可以制得5,可以选用的碱包括 K_2CO_3 , $CsCO_3$, $MeONa$, $EtONa$, NaH 等;二元羧酸6与2发生酰胺化缩合可以制得7;二元环氧8与2发生环氧开环反应可以制得9;二元丙烯酸酯10和2在有机或无机碱促进下发生迈克尔加成反应可以制得11。

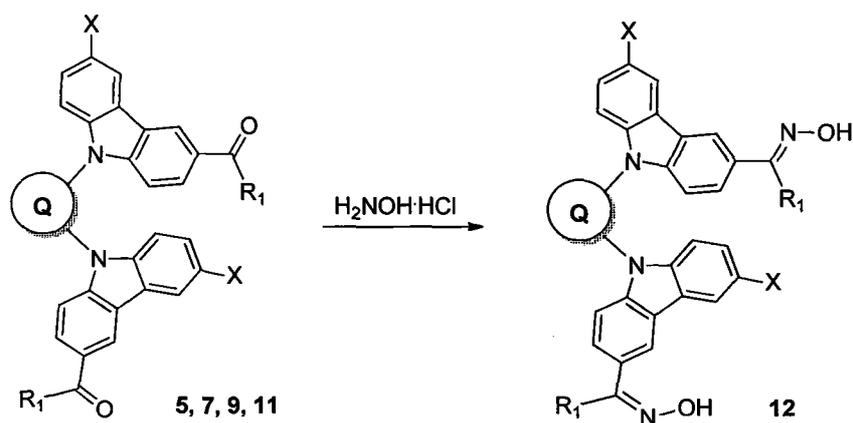
[0048]



[0049] 第四步：脎化

[0050] Q 联结化后的高级中间体 5, 7, 9, 11 和盐酸羟胺在强极性溶剂中缩合可制得脎化合物 12, 反应溶剂优选 N, N- 二甲基甲酰胺, 甲酰胺, 二氧六环, 乙醇, 甲醇, 乙二醇, 或这些溶剂与水的适当比例混合物。

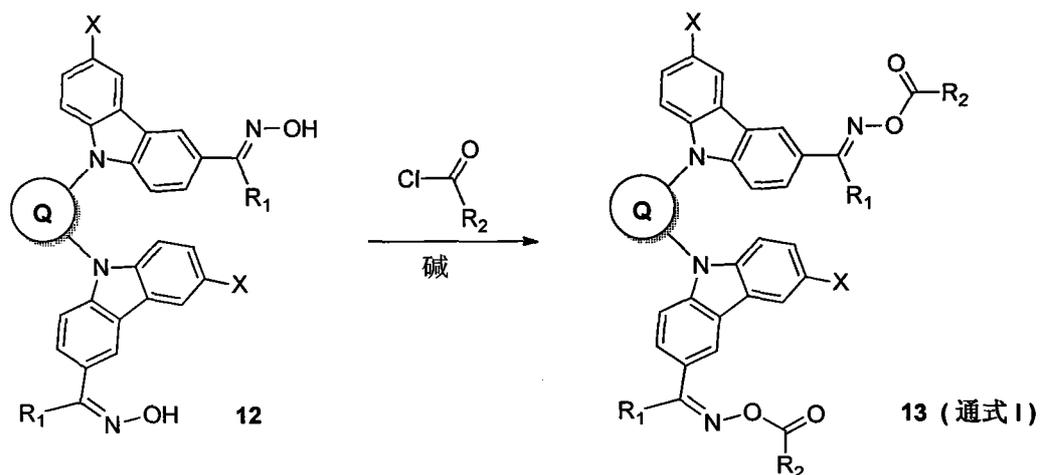
[0051]



[0052] 第五步：酯化

[0053] 上步制得的脎化合物 12 和酰氯 $\text{R}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 在碱促进下发生酯化反应即制得最终产物脎酯 13 (即通式 I 目标化合物), 所使用的碱可以是有机碱或无机碱, 优选三乙胺, 吡啶, 环氧丙烷, 或 K_2CO_3 。

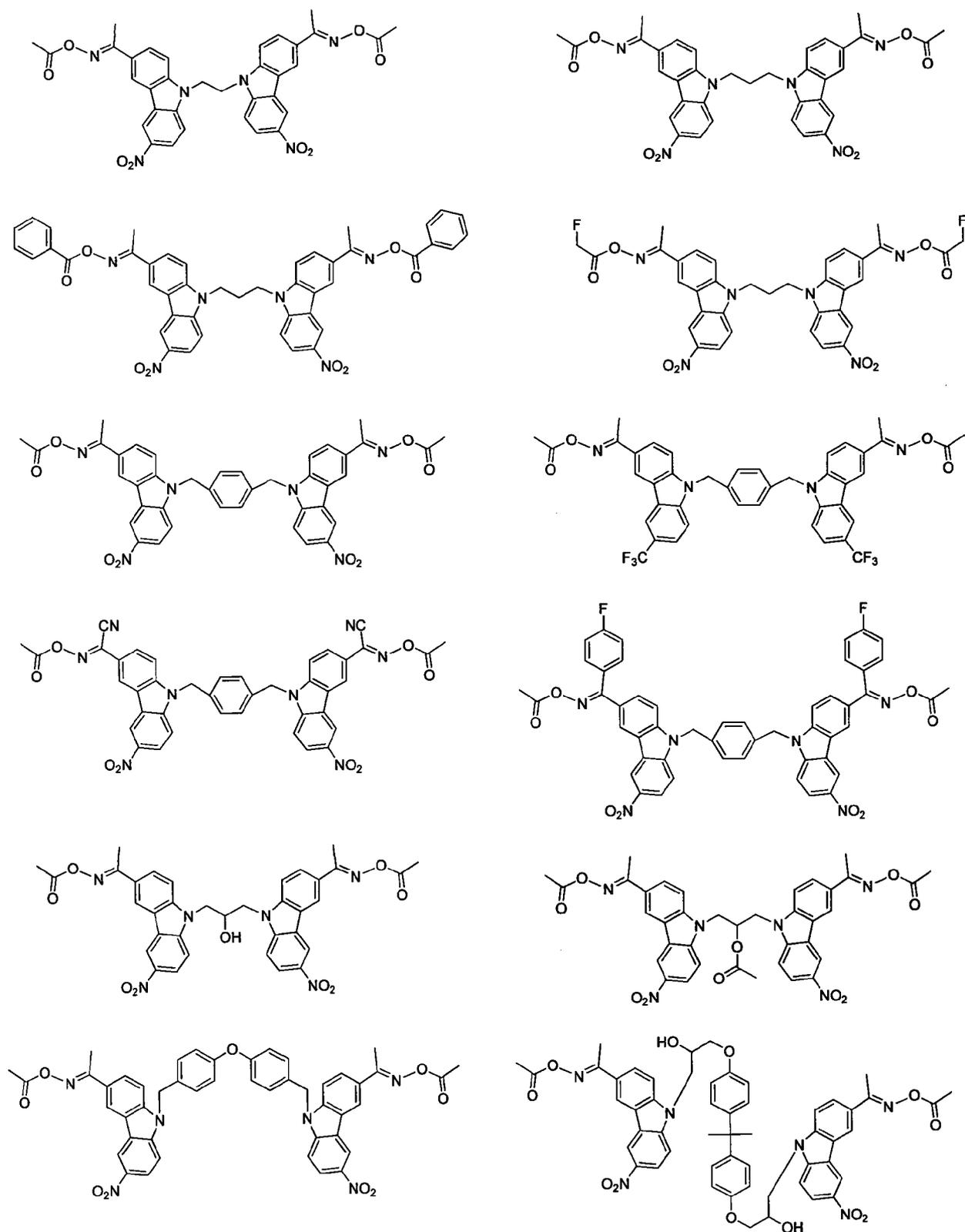
[0054]



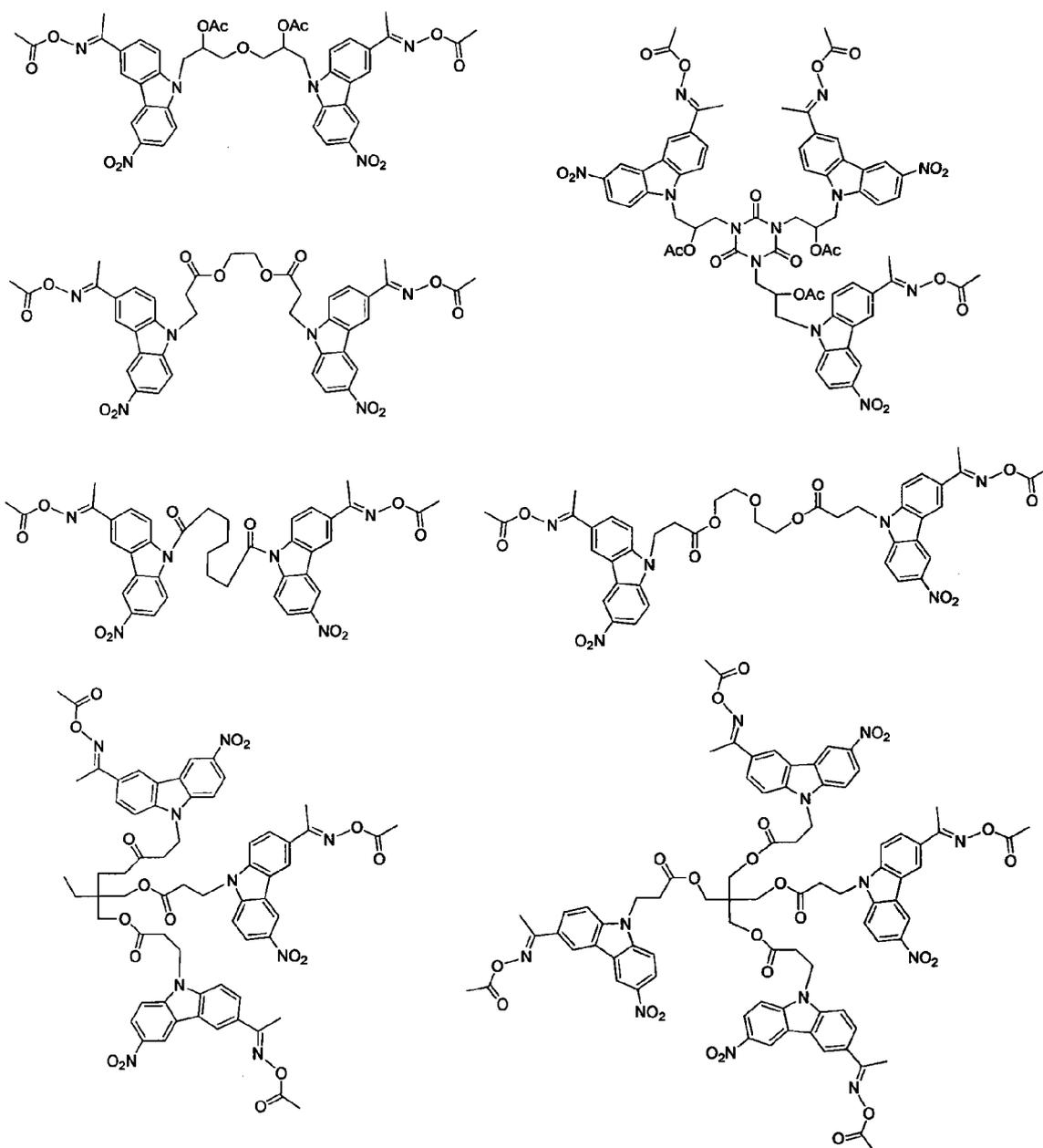
[0055] 值得注意的是,这些步骤的执行次序可以根据所合成化合物的具体情况做适当调整。例如,对于3-硝基6-乙酰基-咪唑的合成而言,由于硝基是比乙酰基更强的钝化芳环的基团,为取得较好的收率,宜先在咪唑环上进行酰基化反应,再进行硝化反应,从而得到目标产物。

[0056] 作为上述通式 I 表示的脎酯化合物的优选实施例,可以列举出以下的化合物结构:

[0057]



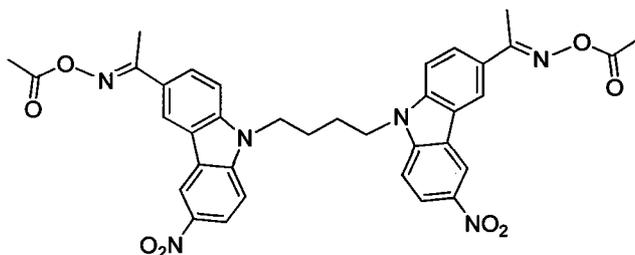
[0058]



[0059] 本发明提出的新化合物可用做烯不饱和化合物或含有烯不饱和化合物的混合物的光聚合作用的光引发剂。以下是用做光引发剂的具体实例：

[0060] 实施例：(1E,1'E)-1-(9-(2-(3-((E)-1-(乙酰氧亚胺)乙基)-6-硝基-9H-咪唑-9-基)乙基)-6-硝基-9H-咪唑-3-基)乙酮-氧-乙基脞

[0061]



[0062] 第一步：3,9-双乙酰基咪唑和3-乙酰基咪唑的合成：

[0063] 取 55.2 克咪唑置于 1 升干燥的二硫化碳中，加入 88.0 克无水三氯化铝，在强力机

械搅拌下,将 62.2 克乙酰氯分批加入。加毕反应体系回流 6 小时,倒入冰水和稀盐酸中,分离出有机相,水相再用等体积乙酸乙酯萃取 2 次,合并有机相,水洗 2 次,硫酸镁干燥,溶剂旋干,残余物在一个装填有硅胶的漏斗上用二氯甲烷洗脱得到 44.8 克,54%收率的产物 3,9- 双乙酰基咪唑,灰绿色固体。

[0064] 核磁共振氢谱 ^1H MR(CDCl_3 , ppm 单位) :

[0065] 8.87(s, 1H), 8.18(d, 1H, $J = 8.4\text{Hz}$), 8.04-8.00(m, 3H), 7.58-7.52(t, 1H), 7.45-7.40(m, 1H), 2.92(s, 3H), 2.76(s, 3H) ;

[0066] 3- 乙酰基咪唑的合成 :3,9- 双乙酰基咪唑在 2N 的稀硫酸中水解即可以快速转化为 3- 乙酰基咪唑,无色块状固体,熔点 226-228 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0067] 第二步 :3- 乙酰基 -6- 硝基咪唑的合成 :

[0068] 取 62.8 克 3- 乙酰基咪唑置于 1 升的乙酸中,在强力机械搅拌下,将等当量的硝酸尿素 [$\text{HNO}_3 \cdot \text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$] 缓缓加入,混合液继续搅拌,用薄层色谱法跟踪监测反应进程,约 4 小时反应后,反应液倾倒入大量水中,析出大量沉淀,过滤,水洗,干燥,粗产品在乙酸中重结晶得到纯品。

[0069] ^1H NMR(d^6 -DMSO, ppm) :12.27(br, 1H), 10.08(dd, 2H), 9.13(s, 1H), 8.81-8.20(m, 1H), 7.66-7.46(m, 1H), 7.44-7.26(m, 1H), 2.77(s, 3H)。

[0070] 高分辨质谱 HRMS(M+H) : $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$, 理论值 255.0770, 实测值 255.0775。

[0071] 第三步 :1,1'-(9,9'-(丁烷 -1,4- 二基) 双(6- 硝基 -9H- 咪唑 -9,3- 二基)) 二乙酮的合成 :

[0072] 在氮气保护下,取 13.9 克 3- 乙酰基 -6- 硝基咪唑置于 160 毫升干燥的 DMF 中,分批加入 2.7 克氢化钠(60%矿物油分散物),搅拌反应半小时,滴加 5.8 克 1,4- 二溴丁烷在 15 毫升干燥 DMF 中的溶液,混合物搅拌反应过夜。反应液倒入 600 毫升水中,用 400 毫升乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相,用饱和食盐水和水各洗涤 1 次,硫酸镁干燥,溶剂旋干,残余物在硅胶柱色谱上以乙酸乙酯/己烷为淋洗剂洗脱纯化得到 7.8 克二聚化产物,51%收率。

[0073] 高分辨质谱 HRMS(M+H) : $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6$, 理论值 563.1931, 实测值 563.1936。

[0074] 第四步 :在氮气保护下,取 7.4 克上述二聚体 1,1'-(9,9'-(丁烷 -1,4- 二基) 双(6- 硝基 -9H- 咪唑 -9,3- 二基)) 二乙酮置于 40 毫升二甲基甲酰胺中,加入 2.8 克盐酸羟胺和 2.0 克预先热活化的 4 埃分子筛,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 3 小时,冷却至室温后倒入 200 毫升水中,用等体积乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相,用饱和食盐水和水各洗涤 1 次,硫酸镁干燥,溶剂旋干,残余固体直接和 3.3 克乙酸酐混合于 60 毫升乙酸丁酯中,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 2 小时。反应体系冷却至室温,用 5% 稀氢氧化钠水溶液调节体系至中性,同上用 200 毫升水稀释,乙酸乙酯萃取分离得到的粗产品在乙酸乙酯中结晶分离得到 5.5 克纯化合物,62% 收率。

[0075] ^1H NMR(d^6 -DMSO, ppm 单位) :9.04(d, 2H), 8.50(d, 2H), 8.38(dd, 2H), 8.10(dd, 2H), 7.52(d, 2H), 7.42(d, 2H), 4.46(t, 4H), 2.52(s, 6H), 2.36(t, 6H), 1.61(t, 4H)。

[0076] 高分辨质谱 HRMS(M+H) : $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_8$, 理论值 677.2360, 实测值 677.2363。

[0077] C/H 元素分析 : $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_8$:

[0078] 理论值 :C 63.90%, H 4.77% ;实测值 :C 63.94%, H 4.85%。

[0079] 感光度和残余气味测试 :

[0080] 感光度试验样品制作 :将 20 重量百分比(下同)甲基丙烯酸,15 份甲基丙烯酸羟乙酯,10 份甲基丙烯酸甲酯,以及 55 份甲基丙烯酸丁酯和 300 份乙基溶纤剂混合,加入 1 份 AIBN 在 70 摄氏度反应 5 小时,得到上述丙烯酸体系的共聚物。下一步,取 65 份此丙烯酸系共聚物和 5 份二季戊四醇六丙烯酸酯和 30 份丙酮混合。在黄光保护下,向此混合物中加入 2 份的光引发剂,搅拌溶解,取少许此样品涂敷于铝板上,在 65 摄氏度缓缓烘干 40 分钟除去溶剂,覆盖醋酸纤维素薄膜,设置不同光密度的 21 灰阶标准试验底片,使用金属卤灯在 60 厘米处以锁定的时间曝光(40 秒和 80 秒),其后用 1%碳酸钠碱液显影,观测显影后因聚合固化保留的最高灰阶数判定引发体系的感光灵敏度。

[0081] 残余气味评价 :将显影后的样品板置于密闭的玻璃瓶中,在 100 摄氏度烘箱中烘烤该玻璃瓶 1 分钟,7 个人分别独立地评价气味级别,评估的标准以数字标示如下 :

[0082] 0 级 :没有气味 ;

[0083] 1 级 :非常轻微的气味 ;

[0084] 2 级 :轻微的气味 ;

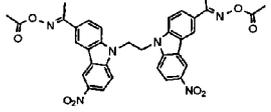
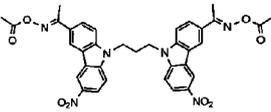
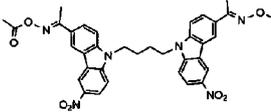
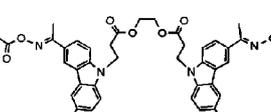
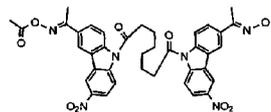
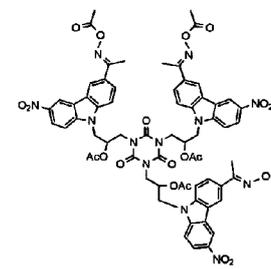
[0085] 3 级 :明显的气味 ;

[0086] 4 级 :强烈的气味 ;

[0087] 5 级 :非常强烈的气味。

[0088] 按实施例合成的 5 个双官能团引发剂给出的结果如下 :

[0089]

实施例光引发剂化合物	一定曝光时间后再产生的灰阶数	气味等级
	<p>17 (40秒) 18 (80秒)</p>	<p>1</p>
	<p>17 (40秒) 18 (80秒)</p>	<p>0</p>
	<p>19 (40秒) 21 (80秒)</p>	<p>0</p>
	<p>19 (40秒) 20 (80秒)</p>	<p>0</p>
	<p>12 (40秒) 14 (80秒)</p>	<p>0</p>
	<p>17 (40秒) 19 (80秒)</p>	<p>0</p>