



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110894191 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 20

(21) 申请号 201911174946.9

(22) 申请日 2019.11.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110894191 A

(43) 申请公布日 2020.03.20

(73) 专利权人 安庆北化大科技园有限公司
地址 246300 安徽省安庆市高新区皇冠路8号

(72) 发明人 王涛 付宏远 胡田雨

(74) 专利代理机构 合肥市浩智运专利代理事务所(普通合伙) 34124
专利代理师 叶濛濛

(51) Int. Cl.
C07D 279/22 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105669591 A, 2016.06.15
CN 109553568 A, 2019.04.02
CN 108440688 A, 2018.08.24
Khristiansen, M. G. et al..Cyanine

dyes from 10-methylphenothiazine-3-aldehyde.《Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal》.1971,第37卷(第11期),

Jacek Doskocz et al..Functionalized Phenothiazine and Carbazole Chromophores: Synthesis and Characterization.《Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements》.2009,第184卷(第5期),

Jacek Doskocz et al..Functionalized Phenothiazine and Carbazole Chromophores: Synthesis and Characterization.《Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements》.2009,第184卷(第5期),

Katsuhiko Yamashita et al..Synthesis of benzylideneketone dyes and their photochemical properties as a sensitizer for alkali-developable photopolymerization systems.《Dyes and Pigments》.2007,第76卷 (续)

审查员 郭美超

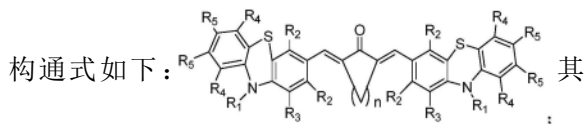
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂及其制备方法与应用

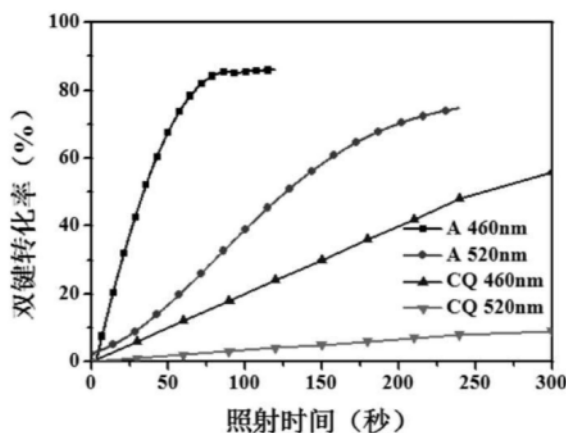
(57) 摘要

本发明公开一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂,涉及新材料有机化学品技术领域,其结构通式如下:



其中n=0-5;R₁分别选自C₁-C₂₄直链烷基、C₁-C₂₄支链烷基和C₆-C₂₄芳基中的一种;R₂、R₃、R₄和R₅分别选自氢、卤素原子、R、OR、OH、SR、SH、NH₂、NHR、SO₂R、CH₂OH、CH₂OR、CH₂OCOR、和NRR;R分别选自C₁-C₂₄直链烷基、C₁-C₂₄支链烷基和C₆-C₂₄芳基中的一种。本发明的有益效果在于:本发明的光敏

剂可以与二芳基碘鎓盐类化合物组成光敏引发体系,感光波段更长,吸光能力更强,分子结构简单,易于制备,成本低廉,具有工业化应用潜力。



[转续页]

CN 110894191 B

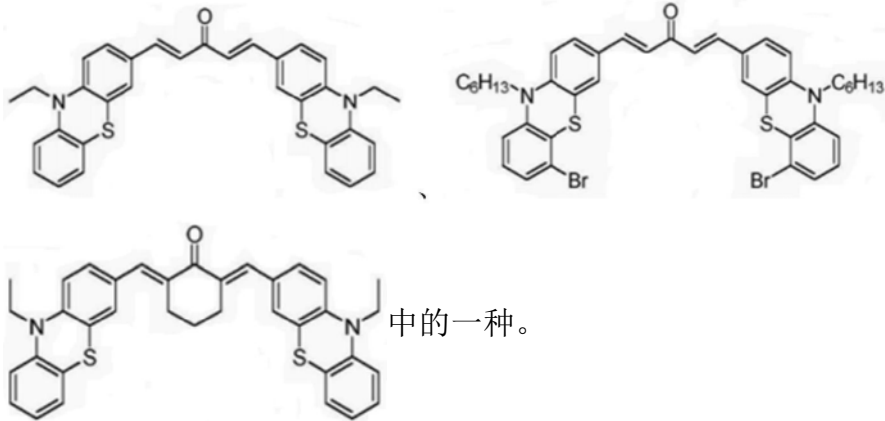
[接上页]

(56) 对比文件

赵希娟 等. 共轭吩噻嗪基烯酮染料敏化环

氧树脂光聚合研究.《辐射研究与辐射工艺学报》.2020,第38卷(第1期),

1. 一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂,其特征在于:其结构式为:



2. 一种如权利要求1所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将N,N-二甲基甲酰胺、三氯氧磷、吩噻嗪基类化合物溶于1,2-二氯乙烷,加热至80℃,TLC检测至原料点消失,将反应液倒入冰水中,用氢氧化钠调节pH至中性,用二氯甲烷多次萃取,浓缩得到N-乙基吩噻嗪醛或N-己基-6-溴吩噻嗪醛;所述吩噻嗪基类化合物为N-乙基吩噻嗪或N-己基-6-溴吩噻嗪;

(2) 将乙醇、N-乙基吩噻嗪醛或N-己基-6-溴吩噻嗪醛、氢氧化钠、酮类化合物混合后,加热至60℃,TLC检测,原料点消失后,用盐酸调节pH值至7,滴加水至两倍乙醇体积,抽滤得到粗产品,将粗产品用乙醇重结晶得到吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂。

3. 权利要求1所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂在可见LED光固化体系中的应用。

4. 根据权利要求3所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂在可见LED光固化体系中的应用,其特征在于:所述光固化体系分为阳离子光固化体系和自由基光固化体系。

5. 根据权利要求4所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂在可见LED光固化体系中的应用,其特征在于:所述光固化的激光光源波长的范围为460-530nm。

6. 根据权利要求5所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂在可见LED光固化体系中的应用,其特征在于:所述光固化的激光光源波长的范围为500-530nm。

7. 根据权利要求5所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂在可见LED光固化体系中的应用,其特征在于:所述自由基光固化体系包括以下重量份数的原料:0.01-2份吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂、0.1-10份二芳基碘鎓盐和100份含烯键化合物。

8. 根据权利要求5所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂在可见LED光固化体系中的应用,其特征在于:所述自由基光固化体系包括以下重量份数的原料:0.01-2份吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂、0.1-10份叔胺类化合物和100份含烯键化合物。

9. 根据权利要求5所述的吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂在可见LED光固化体系中的应用,其特征在于:所述阳离子型光固化体系包括以下重量份数的原料:0.01-2份吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂、0.1-10份二芳基碘鎓盐和100份含环氧基团化合物。

一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及新材料有机化学品技术领域,具体涉及一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 光固化技术已经被广泛应用于许多工业领域如:印刷、油墨、涂层、粘合剂、光学器件、电子电路等。近年来,在新兴的数字存储、三维精密加工等领域也有涉及。因具有固化速率快、少污染、固化产物性能优异等特点,是一种环境友好的绿色技术。但常用的紫外光固化存在许多弱点:①紫外辐射及易产生臭氧,污染环境,对人体有害,环保安全性差;②紫外光穿透力弱,光固化配方中一些具有共轭结构的组分或色素物质对紫外光有较强吸收,导致光强衰减严重、固化不彻底、光固化膜性能差。摒弃了紫外光固化技术缺点的可见光固化正以其广泛的适应性越来越多地得到大家的研究和关注。发光二极管(LED)的发展为广泛应用可见光光引发聚合技术提供了廉价易得的光源。

[0003] 在可见光光源下的光聚合中,各种有效光敏剂的新型染料分子的开发起着至关重要的作用。常见的自由基引发剂(如ITX, TPO)一般仅适用于紫外光源,商业化的可见光引发剂只有CQ。CQ合成成本高,一般仅仅用于蓝光波段,ITX与TPO不可用于可见光光源光聚合。

[0004] 目前获取可见光引发剂有以下几种途径:①改造现有的紫外光引发剂,增加分子的共轭结构使其光吸收红移至可见光区;②利用可见光区有吸收的光敏染料作为光敏剂,配合共引发剂和增效剂组成可见光引发体系;③开发和发现新结构的可见光光敏剂;④现有可见光光敏剂的功能化改性,以提高应用性能。

[0005] 国外Jacques Lalev'ee课题组、Yagci课题组、Previtali课题组、Fouassier课题组和国内的聂俊课题组、肖朴课题组,分别基于这四种途径开发了许多结构新颖的可见光引发体系,许多其他的研究者们也在致力于此项工作的研究。但是现有的光敏剂使用时存在着溶解性不好、感光度提升效果不佳,光固化时间较长,光固化效率较低。

[0006] 专利CN201010300817.2公开了一种光敏剂,其分子结构为含氮芳杂环的季铵盐,结构通式可表示为 $R^{1-AR}N^+X^-$,其中, AR 为含氮芳杂环, X^- 为卤素阴离子,或 PF_6^- ,或 AsF_6^- ,或 ClO_4^- ,或 $(C_6H_5)_4B^-$,或 BF_4^- ,或 $CH_3(C_6H_4)SO_3^-$, R^1 为1-14个碳原子的烷基、或芳基、或含杂原子的烷基或芳基;含该光敏剂的光引发剂组合物,还包括有机酸、或含有羧基官能团的化合物或聚合物、或接有-COOH的材料表面,以及水和醇。

[0007] 目前,使光聚合有效地在蓝色下发生新的功能性染料已经取得进展,绿光LED光源下高效的光敏剂的应用还是光固化技术中的空白。绿光光聚合技术具有穿透力强,适合深层固化的显著优点,同时绿光较蓝光和紫光相比具有更小的伤害性,更适用于生物领域的光聚合技术。

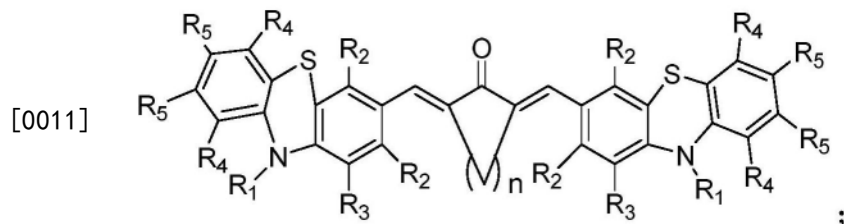
发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题之一在于提供一种能够适应绿光光固化的光敏剂,提

供一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂。

[0009] 本发明通过以下技术手段实现解决上述技术问题的：

[0010] 一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂，其结构通式如下：



[0012] 其中 $n=0-5$ ； R_1 分别选自 C_1-C_{24} 直链烷基、 C_1-C_{24} 支链烷基和 C_6-C_{24} 芳基中的一种； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 分别选自氢、卤素原子、 R 、 OR 、 OH 、 SR 、 SH 、 NH_2 、 NHR 、 SO_2R 、 CH_2OH 、 CH_2OR 、 CH_2OCOR 和 NRR 。

[0013] 有益效果：本发明的光敏剂可以与二芳基碘鎓盐类化合物组成光敏引发体系，感光波段更长，吸光能力更强，分子结构简单，易于制备，成本低廉，具有工业化应用潜力。

[0014] 优选的，所述吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂的制备方法包括以下步骤：

[0015] (1) 将 N,N -二甲基甲酰胺、三氯氧磷、吩噻嗪基类化合物溶于1,2-二氯乙烷，加热至 $80^\circ C$ ，TLC检测至原料点消失，将反应液倒入冰水中，用氢氧化钠调节pH至中性，用二氯甲烷多次萃取，浓缩得到 N -乙基吩噻嗪醛；

[0016] (2) 将乙醇、 N -乙基吩噻嗪醛、氢氧化钠、酮类化合物混合后，加热至 $60^\circ C$ ，TLC检测，原料点消失后，用盐酸调节pH值至7，滴加水至两倍乙醇体积，抽滤得到粗产品，将粗产品用乙醇重结晶得到吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂。

[0017] 有益效果：本发明的合成方法适用于大量生产合成。

[0018] 本发明所要解决的技术问题之二在于提供一种能够适应绿光光固化的光敏剂，提供一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂的制备方法。

[0019] 本发明通过以下技术手段实现解决上述技术问题的：

[0020] 一种吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂的制备方法，包括以下步骤：

[0021] (1) 将 N,N -二甲基甲酰胺、三氯氧磷、吩噻嗪基类化合物溶于1,2-二氯乙烷，加热至 $80^\circ C$ ，TLC检测至原料点消失，将反应液倒入冰水中，用氢氧化钠调节pH至中性，用二氯甲烷多次萃取，浓缩得到 N -乙基吩噻嗪醛；

[0022] (2) 将乙醇、 N -乙基吩噻嗪醛、氢氧化钠、酮类化合物混合后，加热至 $60^\circ C$ ，TLC检测，原料点消失后，用盐酸调节pH值至7，滴加水至两倍乙醇体积，抽滤得到粗产品。

[0023] 本发明所要解决的技术问题之三在于提供上述光敏剂在可见LED光固化体系的应用。

[0024] 有益效果：本发明的光引发体系经可见光蓝色和绿色波段辐照，可有效引发自由基单体/低聚体，阳离子单体/低聚体的有效光固化。

[0025] 优选的，所述光固化体系分为阳离子光固化体系和自由基光固化体系。

[0026] 优选的，所述光固化的激光光源波长的范围为460-530nm。

[0027] 优选的，所述光固化的激光光源波长的范围为500-530nm。

[0028] 优选的，所述自由基光固化体系包括以下重量份数的原料：0.01-2份吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂、0.1-10份二芳基碘鎓盐和100份含烯键化合物。

[0029] 优选的,所述自由基光固化体系包括以下重量份数的原料:0.01-2份吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂、0.1-10份叔胺类化合物和100份含烯键化合物。

[0030] 优选的,所述阳离子型光固化体系包括以下重量份数的原料:0.01-2份吩噻嗪基共轭亚苄基酮类光敏剂、0.1-10份二芳基碘鎓盐和100份含环氧基团化合物。

[0031] 有益效果:可以与胺类化合物或者与二芳基碘鎓盐类化合物组成两类高效的光敏引发体系,二芳基碘鎓盐和胺类化合物均是常规的光引发体系组分,因此具备工业化应用潜力。

[0032] 本发明的优点在于:

[0033] (1) 本发明的光敏剂可以与二芳基碘鎓盐类化合物组成光敏引发体系,在460nm和520nm光源下均能引发自由基和阳离子体系光固化,转化率也能达到80%以上,光敏剂感光波段更长,吸光能力更强,分子结构简单,易于制备,成本低廉;

[0034] (2) 本发明制备的光敏剂可以与胺类化合物或者与二芳基碘鎓盐类化合物组成两类高效的光敏引发体系,二芳基碘鎓盐和胺类化合物均是常规的光引发体系组分,因此具备工业化应用潜力。

附图说明

[0035] 图1为本发明实施例5和对比例中的光引发体系在可见光下引发TPGDA的双键转化率随光照时间的变化曲线;

[0036] 图2为本发明实施例6中的光引发体系在可见光下引发E51的环氧转化率随光照时间的变化曲线。

具体实施方式

[0037] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

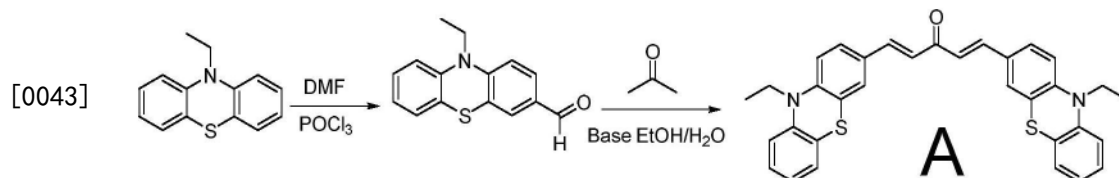
[0038] 下述实施例中所用的试验材料和试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0039] 实施例中未注明具体技术或条件者,均可以按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。

[0040] 实施例1

[0041] 光敏剂A(1E,4E)-1,5-双(10-乙基10H-吩噻嗪-3-基)戊-1,4-二烯-3-酮的合成

[0042] 合成过程如下:



[0044] 其制备方法包括以下步骤:

[0045] (1) 在500mL单口瓶内加入38.6mL DMF、37.3mL三氯氧磷、23g N-乙基吩噻嗪溶于1,2-二氯乙烷,加热至80℃,TLC检测至原料点消失,将反应液倒入100mL冰水中,用氢氧化

钠调节pH值至中性,用二氯甲烷多次萃取,萃取次数根据实际需要设置,浓缩得到N-乙基吩噻嗪醛;

[0046] (2)将51g N-乙基吩噻嗪醛溶解于300mL乙醇、2g氢氧化钠、5.8g丙酮混合均匀,加热至60℃,TLC检测,原料点消失后,用0.1M稀盐酸调节pH值至7,滴加水至两倍乙醇体积,抽滤得到粗产品,乙醇重结晶得到产品红色固体43g,产率85%。

[0047] 光敏剂A(1E,4E)-1,5-双(10-乙基10H-吩噻嗪-3-基)戊-1,4-二烯-3-酮经¹H NMR和¹³C NMR得到确认,其¹H NMR和¹³C NMR数据如下所示:

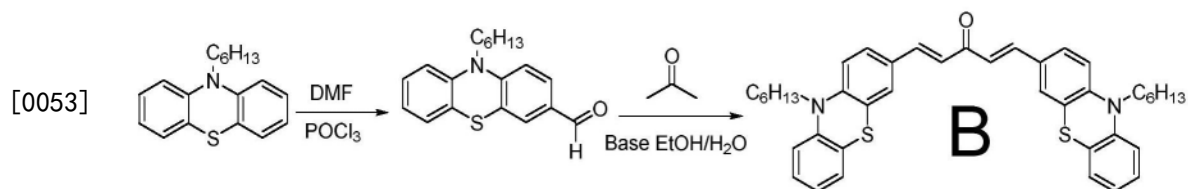
[0048] ¹H NMR (400MHz, CDC13) δ7.61 (d, J=15.8Hz, 1H), 7.37 (d, J=6.7Hz, 2H), 7.21-7.11 (m, 2H), 7.00-6.84 (m, 4H), 3.97 (q, J=6.9Hz, 2H), 1.46 (t, J=7.0Hz, 3H) .

[0049] ¹³C NMR (100MHz, CDC13) δ188.44, 146.80, 143.78, 141.80, 129.16, 128.60, 127.43, 126.48, 124.55, 123.62, 123.37, 122.92, 115.24, 114.85, 42.14, 12.90.

[0050] 实施例2

[0051] 光敏剂B(1E,4E)-1,5-双(10-己基-10H-吩噻嗪-3-基)戊-1,4-二烯-3-酮的合成

[0052] 合成过程如下:



[0054] 其制备方法包括以下步骤:

[0055] (1)在500mL单口瓶内加入38.6mL DMF、37.3mL三氯氧磷、28g N-己基吩噻嗪溶于1,2-二氯乙烷,加热至80℃,TLC检测至原料点消失,将反应液倒入100mL冰水中,用氢氧化钠调节pH值至中性,用二氯甲烷多次萃取,萃取次数根据实际需要设置,浓缩得到N-己基吩噻嗪醛;

[0056] (2)将63g N-己基吩噻嗪醛溶解于200mL乙醇、2g氢氧化钠、5.8g丙酮混合均匀,加热至60℃,TLC检测,原料点消失后,用0.1M稀盐酸调节pH值至7,滴加水至两倍乙醇体积,抽滤得到粗产品,乙醇重结晶得到产品红色固体54g,产率84%。

[0057] 光敏剂B(1E,4E)-1,5-双(10-己基-10H-吩噻嗪-3-基)戊-1,4-二烯-3-酮经¹H NMR和¹³C NMR得到确认,其¹H NMR和¹³C NMR数据如下所示:

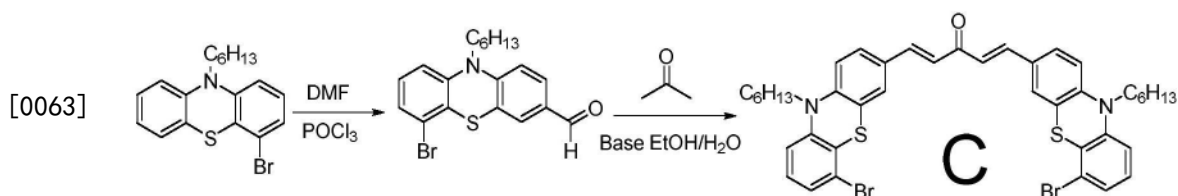
[0058] ¹H NMR (400MHz, CDC13) δ7.62 (d, J=15.8Hz, 1H), 7.38 (d, J=6.7Hz, 2H), 7.23-7.12 (m, 2H), 7.05-6.90 (m, 4H), 3.92 (t, J=6.9Hz, 2H), 1.57 (m, J=6.9Hz, 2H), 1.25 (m, J=6.9Hz, 6H), 0.95 (t, J=7.0Hz, 3H) .

[0059] ¹³C NMR (100MHz, CDC13) δ189.30, 147.31, 142.38, 140.55, 127.94, 126.70, 126.42, 125.86, 124.34, 122.55, 122.02, 121.92, 114.34, 112.87, 43.55, 36.78, 26.54, 25.71, 21.29 12.50.

[0060] 实施例3

[0061] 光敏剂C(1E,4E)-1,5-双(6-溴-10-己基-10H-吩噻嗪-3-基)戊-1,4-二烯-3-酮的合成

[0062] 合成过程如下:



[0064] 其制备方法包括以下步骤:

[0065] (1) 在500mL单口瓶内加入38.6mL DMF、37.3mL三氯氧磷、36g N-己基-6-溴吩噻嗪溶于1,2-二氯乙烷,加热至80℃,TLC检测至原料点消失,将反应液倒入100mL冰水中,用氢氧化钠调节pH值至中性,用二氯甲烷多次萃取,萃取次数根据实际需要设置,浓缩得到N-己基-6-溴吩噻嗪醛;

[0066] (2) 将72g N-己基-6-溴吩噻嗪醛溶解于500mL乙醇、2g氢氧化钠、5.8g丙酮混合均匀,加热至60℃,TLC检测,原料点消失后,用0.1M稀盐酸调节pH值至7,滴加水至两倍乙醇体积,抽滤得到粗产品,乙醇重结晶得到产品红色固体64g,产率87%。

[0067] 光敏剂C(1E,4E)-1,5-双(6-溴-10-己基-10H-吩噻嗪-3-基)戊-1,4-二烯-3-酮经¹H NMR和¹³C NMR得到确认,其¹H NMR和¹³C NMR数据如下所示:

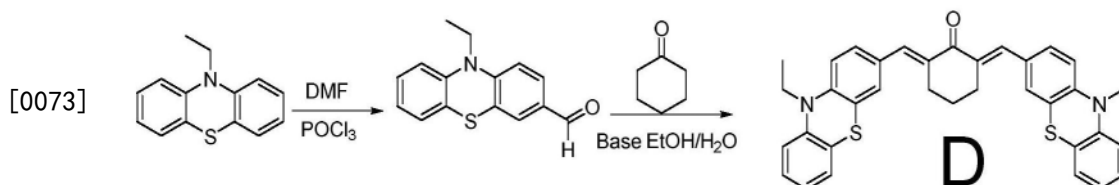
[0068] ¹H NMR(400MHz,CDC13) δ7.52(d,J=15.8Hz,1H),7.41(d,J=6.7Hz,2H),7.19-7.08(m,2H),6.95-6.80(m,3H),3.87(t,J=6.9Hz,2H),1.53(m,J=6.9Hz,2H),1.22(m,J=6.9Hz,6H),0.94(t,J=7.0Hz,3H)。

[0069] ¹³C NMR(100MHz,CDC13) δ189.34,147.54,144.38,142.63,130.46,129.40,128.73,127.88,125.23,124.82,124.37,123.92,114.24,112.85,45.54,35.28,27.54,25.41,20.69,12.90。

[0070] 实施例4

[0071] 光敏剂D(2E,6E)-2,6-双((10-乙基-10H-吩噻嗪-3-基)亚甲基)环己-1-酮的合成

[0072] 合成过程如下:



[0074] (1) 在500mL单口瓶内加入38.6mL DMF、37.3mL三氯氧磷、23g N-乙基吩噻嗪溶于1,2-二氯乙烷,加热至80℃,TLC检测至原料点消失,将反应液倒入100mL冰水中,用氢氧化钠调节pH值至中性,用二氯甲烷多次萃取,萃取次数根据实际需要设置,浓缩得到N-乙基吩噻嗪醛;

[0075] (2) 将51g N-乙基吩噻嗪醛溶解于300mL乙醇、2g氢氧化钠、9.8g环己酮混合均匀,加热至60℃,TLC检测,原料点消失后,用0.1M稀盐酸调节pH值至7,滴加水至两倍乙醇体积,抽滤得到粗产品,乙醇重结晶得到产品红色固体47g,产率88%。

[0076] 光敏剂D(2E,6E)-2,6-双((10-乙基-10H-吩噻嗪-3-基)亚甲基)环己-1-酮经¹H NMR和¹³C NMR得到确认,其¹H NMR和¹³C NMR数据如下所示:

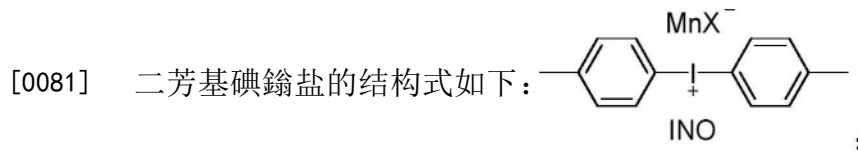
[0077] ¹H NMR(400MHz,CDC13) δ7.61(d,J=15.8Hz,1H),7.37(d,J=6.7Hz,2H),7.31-7.26(m,2H),7.10-6.94(m,4H),3.87(q,J=6.9Hz,2H),2.63(t,J=6.7Hz,4H),1.85(m,J=

6.7Hz, 2H), 1.46 (t, J=7.0Hz, 3H).

[0078] ^{13}C NMR (100MHz, CDCl₃) δ 187.44, 145.20, 144.33, 142.19, 128.67, 127.65, 126.29, 125.39, 124.22, 122.97, 121.30, 120.29, 114.86, 113.76, 45.41, 28.4, 27.6, 10.11.

[0079] 实施例5

[0080] 将实施例1中制备的光敏剂A应用于自由基型光固化体系

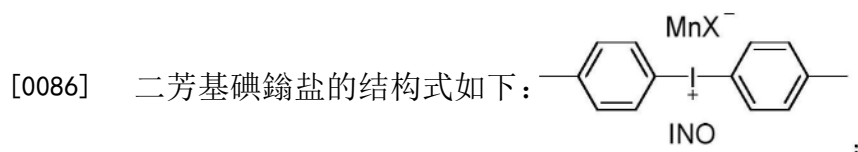


[0082] (1) 按照0.2wt%光敏剂A和2wt%二芳基碘鎓盐(INO)的配比配制可见光引发体系,以自由基聚合单体的重量为100%计,将可见光引发体系加入自由基聚合单体二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)中,混合得到透明澄清的光固化反应液;

[0083] (2)将配好的光固化反应液加入到1.8mm厚,直径为1.5mm的橡胶圈模具中,用两片洁净的玻璃片将其固定,分别用460nm和520nm的激光二极管照射,保证样品和激发光源的距离为5cm,光源选用30W的LED灯:蓝色LED(JH-100B14G30-Z1C,460nm),绿色LED(JH-100G14G30-Z1C,520nm)。(LEDGUHON/巨宏光电)。为了保证实验结果的可信性,对每个光固化体系样品进行三次NIR测试,以平均结果作为最后的结果。

[0084] 实施例6

[0085] 将实施例2中制备的光敏剂B应用于阳离子型光固化体系



[0087] (1) 按照0.2wt%光敏剂B和2wt%二芳基碘鎓盐(INO)的配比配制可见光引发体系,以自由基聚合单体的重量为100%计,将可见光引发体系加入阳离子聚合单体环氧树脂E51中,混合得到透明澄清的光固化反应液;

[0088] (2)将配好的光固化反应液加入到1.8mm厚,直径为1.5mm的橡胶圈模具中,用两片洁净的玻璃片将其固定,分别用460nm和520nm的激光二极管照射,保证样品和激发光源的距离为5cm,光源选用30W的LED灯:蓝色LED(JH-100B14G30-Z1C,460nm),绿色LED(JH-100G14G30-Z1C,520nm)。(LEDGUHON/巨宏光电)。为了保证实验结果的可信性,对每个光固化体系样品进行三次NIR测试,以平均结果作为最后的结果。

[0089] 对比例

[0090] 光敏剂樟脑醌(CQ)应用于自由基型光固化体系

[0091] (1) 按照0.2wt%光敏剂樟脑醌(CQ)和2wt%二芳基碘鎓盐(INO)的配比配制可见光引发体系,以自由基聚合单体的重量为100%计,将可见光引发体系加入自由基聚合单体二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)中,混合得到透明澄清的光固化反应液;

[0092] (2)将配好的光固化反应液加入到1.8mm厚,直径为1.5mm的橡胶圈模具中,用两片洁净的玻璃片将其固定,分别用460nm和520nm的激光二极管照射,保证样品和激发光源的距离为5cm,光源选用30W的LED灯:蓝色LED(JH-100B14G30-Z1C,460nm),绿色LED(JH-

100G14G30-Z1C, 520nm)。(LEDGUHON/巨宏光电)。为了保证实验结果的可信性,对每个光固化体系样品进行三次NIR测试,以平均结果作为最后的结果。

[0093] 实施例7

[0094] 对实施例5和实施例6中的可见光引发体系引发自由基和阳离子体系光固化的转化率进行测定

[0095] 采用近红外光谱来监测TPGDA双键和E51环氧树脂特征峰随光照时间的变化来计算光固化转化率。

[0096] 通过NIR光谱监测 6165cm^{-1} 处TPGDA双键特征峰随光照时间的变化,根据公式1-1,计算出不同光照时间的双键转化率。

[0097] 公式1-1 双键转化率= $\left[1 - \frac{S_t}{S_0}\right] \times 100\%$

[0098] 式中 S_t 代表光照时间为 t 时双键特征吸收峰 6165cm^{-1} 处峰面积, S_0 为光照之前特征峰的峰面积。

[0099] 通过NIR光谱监测 6075cm^{-1} 处E51环氧基团特征峰随光照时间的变化,并且以 4680cm^{-1} 左右的特征吸收峰作为参比峰,根据公式1-2,计算出不同光照时间的环氧基团的转化率。

[0100] 公式1-2 双键转化率= $\left[1 - \left(\frac{S_t}{R_t}\right) / \left(\frac{S_0}{R_0}\right)\right] \times 100\%$

[0101] 式中 S_t 代表光照时间为 t 时E51特征吸收峰 6075cm^{-1} 处峰面积, S_0 为光照之前特征峰的峰面积, R_t 为 t 时刻 4680cm^{-1} 参比峰的峰面积, R_0 为光照前参比峰的峰面积。

[0102] 测定结果:可见光引发体系引发自由基和阳离子体系光固化的转化率如图1和图2所示;

[0103] 从图1可以看出,二芳基碘鎓盐与光敏剂A复配,在460nm和520nm光源下均能引发TPGDA的固化。其中,在460nm光源下,转化率达到80%以上。在520nm光源下,转化率也能达到80%以上。对于CQ体系,其转化率低于A体系,而且在520nm波长光源下,几乎不能固化。

[0104] 从图2中可以看出,同样的配方下,二芳基碘鎓盐与光敏剂B在460nm的光源下和520nm光源下,最终转化率能达到45%左右。在520nm的光源下,最终转化率达到25%左右。两者的聚合速度和最终转化率与光源有很大的关系。

[0105] 不加光敏剂,在同样的条件下单独的二芳基碘鎓盐引发的阳离子光固化体系分别在460nm和520nm不能固化。

[0106] 综上所述,460nm-520nm光源下,在不添加光敏剂A,自由基和阳离子光固化体系不能够发生固化,相比添加光敏剂A后,不仅能够发生固化,而且对于自由基光固化体系和阳离子光固化体系均具有良好的固化性能。在460nm激光光源下,碘鎓盐中添加光敏剂A后,自由激光固化体系在80s内,双键转换率达到80%以上;阳离子光固化体系在150s内达到40%以上。

[0107] 在520nm激光光源下,在二芳基碘鎓盐中添加光敏剂A后,自由激光固化体系在250s内,双键转换率达到70%以上;阳离子光固化体系在300s内达到25%以上。因此,光敏剂A所示的光敏剂应用于常规的光固化体系,可以很好的与可见-LED绿光光源匹配,从而解决了传统光固化体系在LED光源下不能固化或则固化速率低的缺陷,扩大了光固化体系应

用空间。

[0108] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

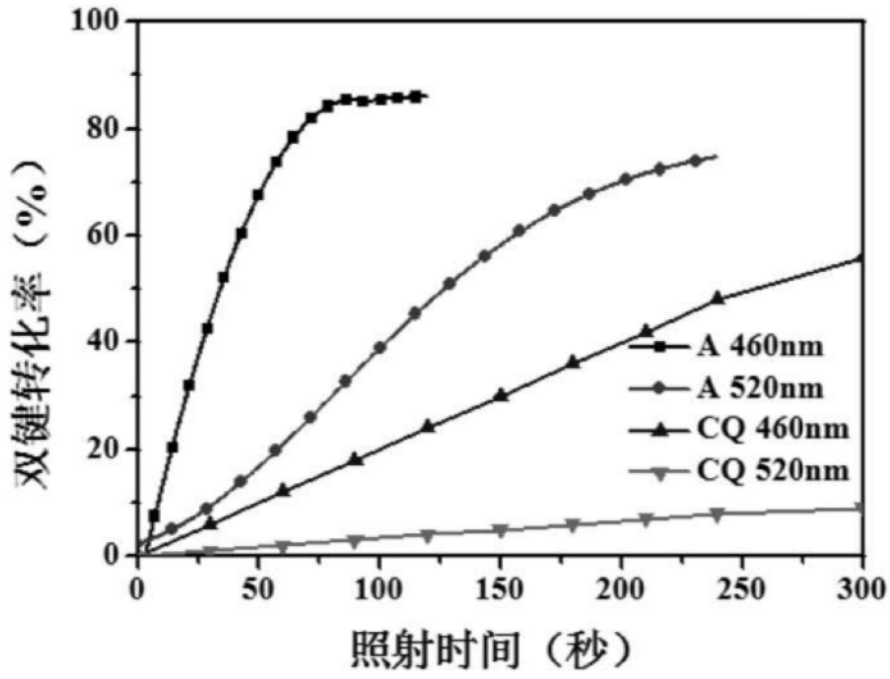


图1

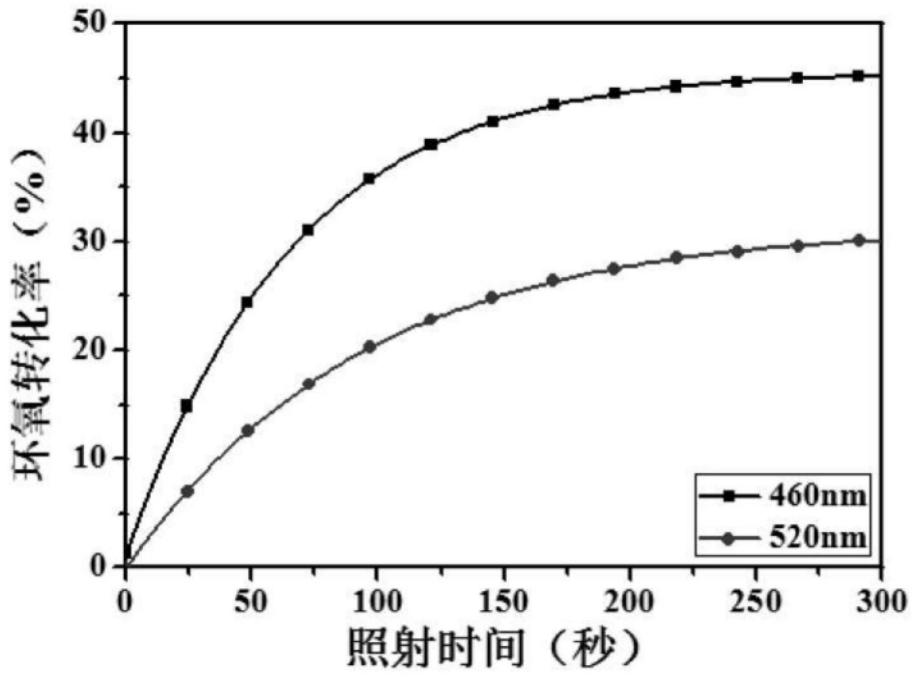


图2