



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109400761 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201710695551.8

(22)申请日 2017.08.15

(71)申请人 北京化工大学常州先进材料研究院

地址 213164 江苏省常州市武进区常武中路18号常州科教城520大道北京化工大学常州先进材料研究院A211

(72)发明人 杨金梁 王士昊 聂俊

(51)Int.Cl.

C08F 2/48(2006.01)

C07D 295/185(2006.01)

C07D 307/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

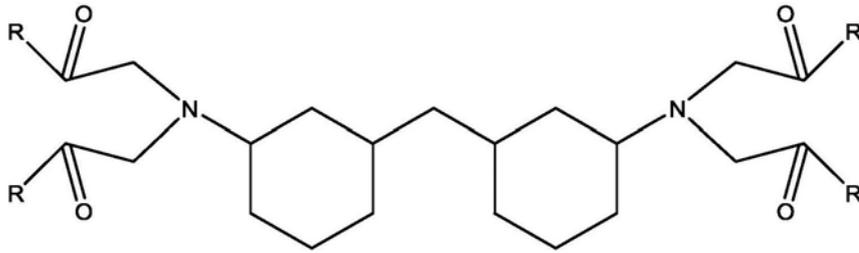
(54)发明名称

一类改性活性胺助引发剂合成及制备方法

(57)摘要

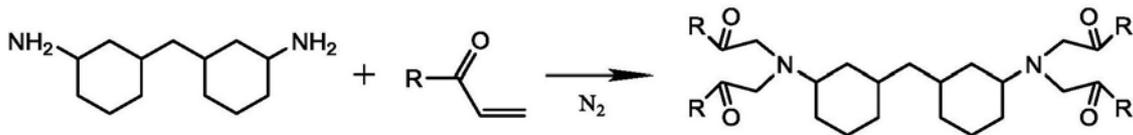
本发明属于感光高分子材料领域。本发明提供了一类改性活性胺助引发剂,通过合成反应将丙烯酸双键引入胺助引发剂中形成活性胺,参与光固化反应,避免以往用低分子叔胺气味大、不能参与光固化反应、残留易迁移的弊病。本发明提供了这类活性胺助引发剂的制备方法,反应过程简单,反应条件温和,后处理简单并且容易纯化。

1. 一类改性活性胺助引发剂,其特征就在于这类引发剂的分子结构如下:



其中R可以选自丙烯酸酯或丙烯酰胺。

2. 根据权利要求1所述的一类改性活性胺助引发剂,其特征就在于其通用的合成工艺如下式所示。



3. 根据权利要求2所述的一类改性活性胺助引发剂,其特征就在于该活性胺助引发剂的制备过程包括以下步骤:

在溶剂中加入丙烯酸酯或丙烯酰胺和4,4'-二氨基二环己基甲烷,在通氮气、冰水浴的条件下搅拌,通过TLC法监测至反应完全,旋蒸。

4. 根据权利要求2所述的一类改性活性胺助引发剂,其特征就在于:所述溶剂为甲醇、乙醇、四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷和甲苯中的一种或几种。

5. 根据权利要求2所述的一类改性活性胺助引发剂,其特征就在于:所述搅拌温度可以为0-40℃。

6. 根据权利要求2所述的一类改性活性胺助引发剂,其特征就在于:所述搅拌回流时间可以为0.5-3小时。

7. 根据权利要求2所述的一类改性活性胺助引发剂,其特征就在于:所述4,4'-二氨基二环己基甲烷与丙烯酸酯或丙烯酰胺的摩尔比可以为1:4-5。

一类改性活性胺助引发剂合成及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于感光高分子材料领域，一类改性活性胺助引发剂合成及其制备方法。

背景技术

[0002] 光固化在许多重要技术领域已经得到广泛的应用，特别是因为它本身的优势，低VOC释放，是一种绿色技术，主要应用在快速固化涂层、印刷油墨及胶黏剂等方面。光引发剂在UV固化体系中占有重要角色，它们可以吸收特定波长的能量产生活性种引发整个体系的聚合。

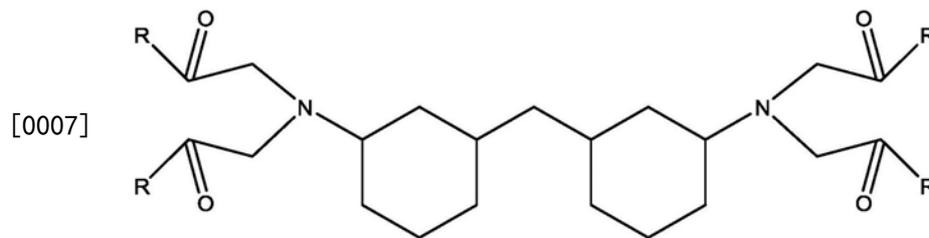
[0003] 助引发剂是与夺氢型自由基光引发剂配合使用的氢供体，与激发态夺氢型光引发剂作用，形成激基复合物，氮原子失去一个电子，N临位 α -C上的H呈强酸性，很容易失去质子，产生以C为中心的活性胺烷基自由基，引发低聚物和活性稀释剂交联聚合。

[0004] 活性胺是一类带叔胺基团的丙烯酸酯。它们作为助引发剂，与夺氢型自由基光引发剂配合使用，能提高光固化速率；减少氧阻聚的影响，有利于改善表面固化；带有可聚合的丙烯酸基团，参与光固化反应，避免以往用低分子叔胺气味大、不能参与光固化反应、残留易迁移的弊病。

发明内容

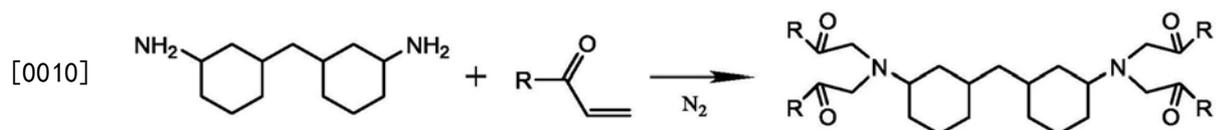
[0005] 本发明要解决的技术问题是：胺助引发剂的迁移带来的气味。本发明通过合成一种活性胺助引发剂，增大助引发剂的分子量并引入可聚合双键来提高交联密度，降低迁移。

[0006] 本发明解决技术问题采用的技术手段是：一类改性活性胺助引发剂，其分子结构为：



[0008] 其中R可以选自丙烯酸酯或丙烯酰胺。

[0009] 本发明还提供了该引发剂的制备方法，其通用的合成工艺如下式所示：



[0011] 制备具体步骤如下：

[0012] 在反应容器中加入4,4'-二氨基二环己基甲烷，并加入适量的甲醇作为溶剂，向其中通入氮气，在冰水浴环境下搅拌。以4倍4,4'-二氨基二环己基甲烷摩尔量的丙烯酸酯或丙烯酰胺溶于适量的甲醇，缓慢向反应容器中滴加。以约0.5mL/min的速率滴加完毕后反应2h，TLC检测到4,4'-二氨基二环己基甲烷和丙烯酸酯或丙烯酰胺的点消失，取出，减压蒸

馏,得到样品。

[0013] 具体地,所述溶剂为甲醇、乙醇、四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷和甲苯中的一种或几种;

[0014] 具体地,所述搅拌温度可以为0-40℃;

[0015] 具体地,所述搅拌回流时间可以为为0.5-3小时.;

[0016] 具体地,所述4,4'-二氨基二环己基甲烷与丙烯酸酯或丙烯酰胺的摩尔比可以为1:4-5。

[0017] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0018] (1) 本发明的合成步骤简单,制备成本低,反应条件温和,后处理简单。

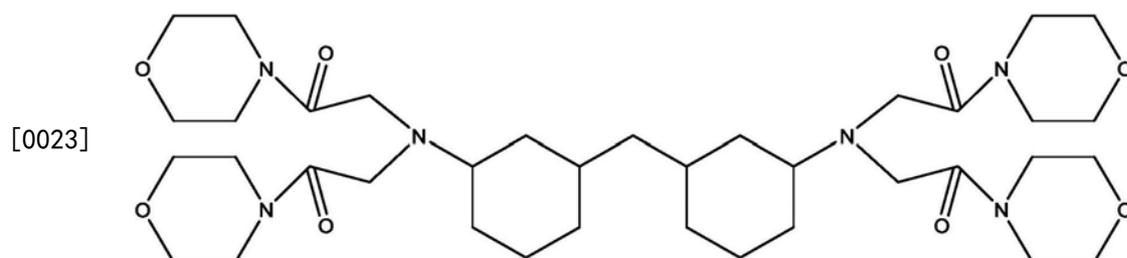
[0019] (2) 同原胺助引发剂相比引入了可聚合双键,可以参与固化交联,降低了小分子的残留与迁移。

具体实施方式

[0020] 下列实施例详细说明本发明,但并不限制本发明的范围。

[0021] 合成实施例1:

[0022] 化合物1结构式

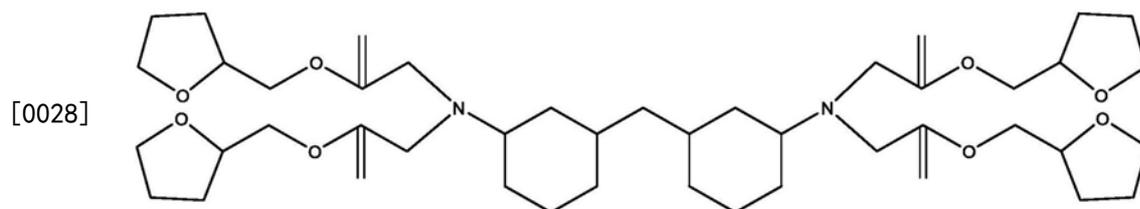


[0024] 将100mL三口烧瓶充分干燥,通氮气。取2.11g 4,4'-二氨基二环己基甲烷,溶于12.00g甲醇,加入三口烧瓶中。取5.64g丙烯酰吗啉,溶于19.81g甲醇,加入恒压滴液漏斗。在冰水浴条件下将丙烯酰吗啉的甲醇溶液缓慢滴入三口烧瓶中,3-4s一滴,同时搅拌。滴加完毕后继续搅拌2h,通过TLC检测到4,4'-二氨基二环己基甲烷和丙烯酰吗啉的点消失。结束后减压蒸馏除去溶剂,得到产物。

[0025] 取样通过IR测试可以看出,反应后 910cm^{-1} 附近的C=C弯曲振动吸收峰消失, 1590cm^{-1} 附近的伯胺N-H弯曲振动吸收峰消失, 1630cm^{-1} 附近的C=C伸缩振动吸收峰消失, 3300cm^{-1} 附近的两个伯胺N-H伸缩振动吸收峰消失,证明反应完全。

[0026] 合成实施例2:

[0027] 化合物2结构式



[0029] 将100mL三口烧瓶充分干燥,通氮气。取2.11g 4,4'-二氨基二环己基甲烷,溶于12.00g甲醇,加入三口烧瓶中。取6.25g丙烯酸四氢呋喃酯,溶于19.81g 甲醇,加入恒压滴液漏斗。在冰水浴条件下将丙烯酸四氢呋喃酯的甲醇溶液缓慢滴入三口烧瓶中,3-4s一滴,

同时搅拌。滴加完毕后继续搅拌2h,通过TLC检测到4,4'-二氨基二环己基甲烷和丙烯酸四氢呋喃酯的点消失。结束后减压蒸馏除去溶剂,得到产物。

[0030] 取样通过IR测试可以看出,反应后 895cm^{-1} 附近的C=C弯曲振动吸收峰消失, 1590cm^{-1} 附近的伯胺N-H弯曲振动吸收峰消失, 1635cm^{-1} 附近的C=C伸缩振动吸收峰消失, 3300cm^{-1} 附近的两个伯胺N-H伸缩振动吸收峰消失,证明反应完全。

[0031] 对比实施例3:

[0032] 1、配制感光性树脂组合物

[0033] 将上述实例1、2所制得的产物及4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)作为助引发剂,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)作为主体树脂,二苯甲酮(BP)作为光引发剂,按照下表中比例配置感光性树脂组合物。

[0034] 表1感光性树脂各组分配比

[0035]

	实施例1	实施例2	比较例1
TMPTA	100	100	100
BP	2	2	2
PACM	2		
产物1		2	
产物2			2

[0036] 2、铅笔硬度测试

[0037] 将上述组合物避光搅拌混合均匀后,取料涂于打磨铁板上,利用线棒涂膜,形成膜厚约 $25\mu\text{m}$ 的涂膜,然后用汞灯光源(光强 $240\text{mJ}/\text{cm}^2$)对涂膜进行曝光,曝光时间120s。曝光完毕后,按照GB/T 6739-2006标准进行漆膜铅笔硬度测试,测试结果如下表。

[0038] 表2铅笔硬度测试结果

[0039]

	实施例1	实施例2	比较例1
铅笔硬度	4H	4H	3H

[0040] 从表2可以看出,与改性前的助引发剂相比,由于本专利所述活性胺助引发剂可以参与聚合,提高了交联密度,从而提高了漆膜的硬度。

[0041] 3、迁移率测试

[0042] 将上述组合物避光搅拌混合均匀后,注入到自制的 $30\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 模具中。样品上下用玻璃片夹紧,在UV固化箱中光照5min,光强为 $30\text{mW}/\text{cm}^2$,固化完全。然后将样条粉碎,各取0.1g,用10ml乙腈在室温条件下萃取5天。最后,取相同量的萃取液进行紫外吸收测试。由式(1)及(2)可得产物相对于PACM的相对迁移率。

[0043] $C=A/(\epsilon \times b)$ 式(1)

[0044] $R=C_{\text{产物}}/C_{\text{PACM}} \times 100\%$ 式(2)

[0045] 其中C为萃取液中助引发剂的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);A为吸光度; ϵ 为摩尔消光系数($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);b为样品池厚度(cm); $C_{\text{产物}}$ 为萃取液中产物的浓度; C_{PACM} 为萃取液中PACM的浓度;R为活性胺助引发剂的相对迁移率。

[0046] 测试结果如下表。

[0047] 表3迁移率测试结果

[0048]

	实施例1	实施例2	比较例1
迁移率/R	42	36	100

[0049] 从表3可以看出,与改性前的助引发剂相比,由于本专利所述活性胺助引发剂参与了聚合,被更好地固定在聚合物交联网络中,从而降低了迁移率,降低了固化膜的毒性。