



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112062879 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 24

(21) 申请号 202010834783.9

C08F 283/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.08.18

C08F 222/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 222/20 (2006.01)

申请公布号 CN 112062879 A

C09D 175/14 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.12.11

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 75/14 (2006.01)

(73) 专利权人 新丰博兴聚合材料有限公司

审查员 刘捷

地址 511130 广东省韶关市新丰县马头镇

鑫马大道19号

(72) 发明人 庞来兴 黄李江 谭照华 苏航

黄仲康

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

公司 44102

专利代理师 陈娟

(51) Int. Cl.

C08F 2/50 (2006.01)

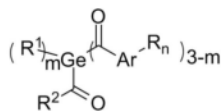
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种光引发剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

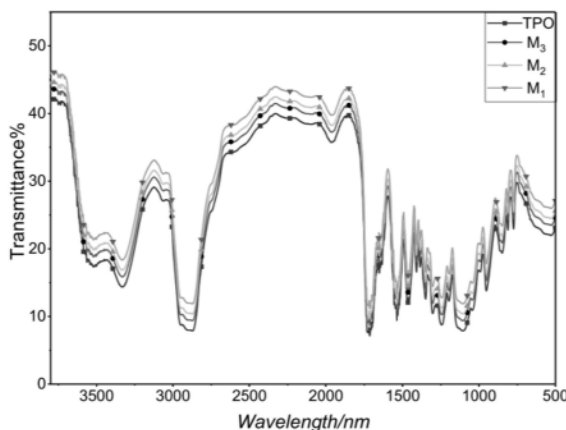
本发明公开了一种光引发剂及其制备方法和应用。所述光引发剂具有如式 (M) 所示结构：



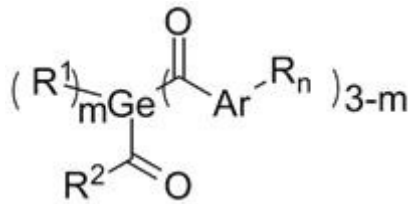
本发明提供的光引发剂以

式 (M) 。

Type I 裂解型光引发剂酰基锗基作为母核, 键接具有低表面张力且环境友好型的全氟聚醚烷基链基团, 该光引发剂具有优异的光引发聚合效率, 对UVA段紫外光敏感, 可应用于商业化的LED固化, 同时可以富集在配方涂层表面, 增加表面光引发剂含量, 进而促进表面涂层固化, 抑制表面氧阻聚。其成的光固化组合物制成的固化膜表层折光率低、内层折光率高, 具有增透减反功能。



1. 一种光引发剂,其特征在于,具有如式(M)所示结构:



式(M)

其中,Ar为苯基、萘基、蒽基或蒽醌基;Ar被R基团取代n次,n为0~5的整数,且小于等于Ar中可取代的氢原子的个数;m为0~2的整数;

R¹为碳原子数1~6的直链或支链烷基;

R²为CF₃CF₂CF₂O[CF(CF₃)CF₂O]_jCF(CF₃)-,j为6~24的整数;

R为羟基、硝基、-CF₃、酯基、C₁~C₂₀的烷基或C₁~C₂₀的烷氧基,所述C₁~C₂₀的烷基或C₁~C₂₀的烷氧基为直链、支链或环状,且被0、1或多个氧原子中断。

2. 根据权利要求1所述的光引发剂,其特征在于,所述Ar为苯基。

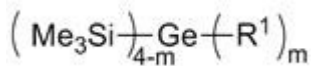
3. 根据权利要求1所述的光引发剂,其特征在于,所述n为0~3的整数。

4. 根据权利要求1所述的光引发剂,其特征在于,所述j为6~12的整数。

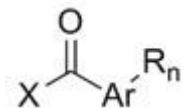
5. 权利要求1~4任一项所述光引发剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 惰性氛围下,在无水有机溶剂中,式(A)化合物在有机强碱的作用下,生成金属盐硅烷锆系化合物,得到反应液;

S2. 向步骤S1的反应液中缓慢加入式(B)化合物,再缓慢加入式(C)化合物,充分反应,经后处理,得到所述光引发剂;



式(A),



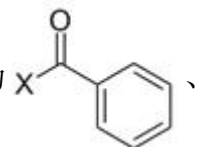
式(B),

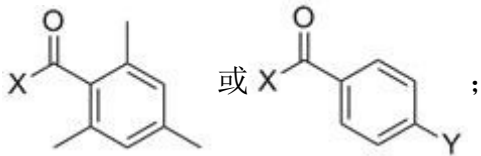


式(C);

其中,X为F、Cl或Br。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,式(B)化合物为





其中,Y为硝基、 $-\text{CF}_3$ 、羟基或甲氧基。

7. 权利要求1~4任一项所述光引发剂在制备增透减反涂层、膜或滤光片中的应用。

8. 一种光固化组合物,包括丙烯酸酯单体、活性稀释剂、聚氨酯丙烯酸酯低聚物和引发剂,其特征在于,所述引发剂为权利要求1~4任一项所述光引发剂。

9. 一种增透减反膜,其特征在于,由权利要求8所述光固化组合物经成膜、光固化制备得到。

一种光引发剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料光固化技术领域,更具体地,涉及一种光引发剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,辐射固化技术因其固化速度快,节能环保,经济效益好等优点而受到广泛关注,该技术可应用于涂料,3D打印,真空电镀,胶粘剂,甲油胶,纸张光油,齿科材料等领域。

[0003] UV LED相较于传统的汞灯,具有节能环保,能量输出效率高,装置小,经济效益好等优势而成为光固化领域未来发展的趋势之一,但是由于目前商业化的UV LED的输出波长为365~405nm,与很多传统光引发剂的吸收波长不匹配,所以对UVA段紫外光敏感的光引发剂仍有待研究。

[0004] 而且,现有光引发剂体系组成的光固化组合物制成的固化膜,对光线的反射能力较强,透射光有待提高,增透减反性能有待改善。例如,中国专利申请CN110183588A公开了一种包含光引发剂的光固化组合物,固化后的膜强度高、韧性佳,无细胞毒性,柔软可折叠,但是,该引发剂体系组成的光固化组合物固化后的膜的增透减反性能不足。

[0005] 因此,需要开发出一种对UVA段紫外光敏感且能够用于制备增透减反膜的光引发剂。

发明内容

[0006] 本发明为克服上述现有技术所述的吸收波长与UV LED的输出波长不匹配、不利于制备增透减反膜的缺陷以及光固化领域中存在的表面氧阻聚问题,提供一种光引发剂,提供的光引发剂为Type I型裂解型光引发剂,对环境友好、光引发聚合物效率优异,对UVA段紫外光具有良好的光敏性,其成的光固化组合物制成的固化膜表层折光率低、内层折光率高,即具有增透减反功能,而且,该光引发剂由于具有低表面张力的全氟聚醚基团从而可以富集在涂层表面,进而增加表面光引发剂含量,故能够有效抑制表面氧阻聚,促进表面涂层固化。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述光引发剂的制备方法。

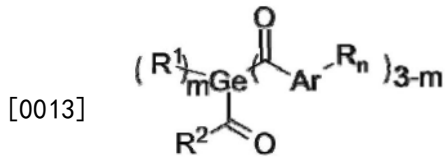
[0008] 本发明的又一目的在于提供上述光引发剂在制备光固化增透减反膜中的应用。

[0009] 本发明的又一目的在于提供含有上述光引发剂的光固化组合物。

[0010] 本发明的又一目的在于提供上述光固化组合物制得的增透减反膜。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

[0012] 一种光引发剂,具有如式(M)所示结构:



式 (M)

[0014] 其中,Ar为具有6~18个环碳原子的单环或多环烷基,Ar在环中包含0、1或多个杂原子;Ar被R基团取代n次,n为0~5的整数,且小于等于Ar中可取代的氢原子的个数;m为0~2的整数;

[0015] R¹为碳原子数1~6的直链或支链烷基;

[0016] R²为CF₃CF₂CF₂O[CF(CF₃)CF₂O]_jCF(CF₃)-,j为6~24的整数;

[0017] R为羟基、硝基、-CF₃、酯基、C₁~C₂₀的烷基或C₁~C₂₀的烷氧基,所述C₁~C₂₀的烷基或C₁~C₂₀的烷氧基为直链、支链或环状,且被0、1或多个氧原子中断。

[0018] 本发明的光引发剂为全氟聚醚链改性酰基锆系光引发剂,其含有酰基锆基中心和全氟聚醚链,具有如下特点:

[0019] (1) 该光引发剂为Type I裂解型光引发剂,光照后可快速分解产生活性自由基,引发聚合,即引发速率快。

[0020] (2) 该光引发剂对UVA段紫外光敏感,即对UVA段紫外光具有良好的吸收,可应用高光强的商业化的LED灯进行辐照固化,尖端辐照有利于抑制氧阻聚。

[0021] (3) 该光引发剂应用于UV配方中,经UV固化后,富集在涂层表面,可使涂层纳米或微米级表面具有低折光率,而内部折光率高,即可使涂层具有减反增透功能。

[0022] (4) 在涂料配方中可富集在涂层表面,增加涂层表面光引发剂含量,有利于抑制表面氧阻聚。

[0023] 优选地,所述Ar为苯基、萘基,蒽基,吡啶基或蒽醌基。

[0024] 优选地,所述Ar为苯基。

[0025] 优选地,所述n为0~3的整数。

[0026] 优选地,所述j为6~12的整数。

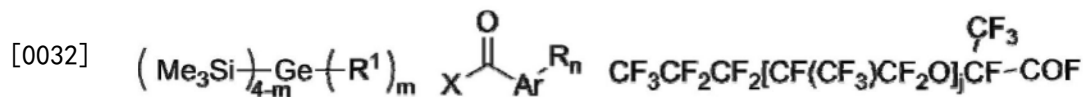
[0027] 优选地,所述R为C₁~C₃的烷基或C₁~C₃的烷氧基。

[0028] 优选地,所述R为直链的C₁~C₃的烷基或C₁~C₃的烷氧基。

[0029] 本发明还保护上述光引发剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0030] S1. 惰性氛围下,在无水有机溶剂中,式(A)化合物在有机强碱的作用下,生成金属盐硅烷锆系化合物,得到反应液;

[0031] S2. 向步骤S1的反应液中缓慢加入式(B)化合物,再缓慢加入式(C)化合物,充分反应,经后处理,得到所述光引发剂;

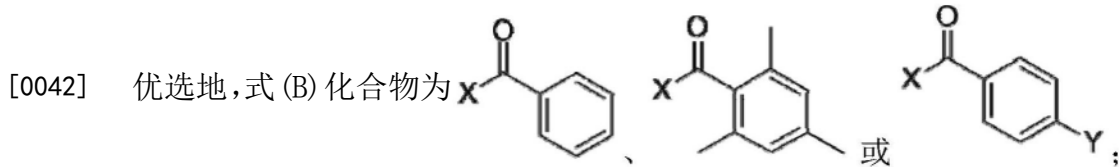


[0033] 式(A)式(B)式(C);

[0034] 其中,X为F、Cl或Br。

[0035] 所述有机溶剂可以为甲苯、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、环己烷或戊烷。

- [0036] 优选地,所述有机强碱为碱金属醇盐、碱金属氨化物或碱金属有机化合物。
- [0037] 优选地,式(A)化合物与有机强碱的物质的量之比为1:1.0~2.0。
- [0038] 更优选地,式(A)化合物与有机强碱的物质的量之比为1:1.0~1.2。
- [0039] 优选地,步骤S1的反应温度为-30~50℃,反应时长为1~5h。
- [0040] 更优选地,步骤S1的反应温度为-10~30℃,反应时长为2~3h。
- [0041] 所述金属盐硅烷锆系化合物为 $(\text{Me}_3\text{Si})_{3-m}(\text{R}^1)_m \text{GeM}^0$,其中, M^0 表示金属基团。



- [0043] 其中,Y为硝基、 $-\text{CF}_3$ 、羟基或甲氧基。
- [0044] 优选地,式(C)化合物由六氟环氧丙烷通过聚合反应得到。
- [0045] 优选地,式(A)化合物、式(B)化合物与式(C)化合物的物质的量之比为1:1.0~3.0:0.9~1.0。
- [0046] 优选地,步骤S2的反应温度为-30~50℃,反应时长为4~24h。
- [0047] 更优选地,步骤S2的反应温度为-10~30℃,反应时长为8~16h。
- [0048] 上述光引发剂在制备增透减反涂层、膜或滤光片中的应用也在本发明的保护范围内。

[0049] 本发明还保护一种光固化组合物,所述光固化组合物包括活性稀释剂、聚氨酯和/或环氧丙烯酸酯低聚物和光引发剂,所述光引发剂为本发明提供的光引发剂。

[0050] 所述光固化组合物中活性稀释剂、聚氨酯和/或环氧丙烯酸酯低聚物和引发剂的含量可以为现有技术常规含量。

[0051] 可选地,所述光固化组合物包括如下重量份的组分:活性稀释剂10~60份、聚氨酯和/或环氧丙烯酸酯低聚10~60份和引发剂0.1~8份。

[0052] 可选地,所述活性稀释剂为丙烯酸酯单体和/或低粘度聚醚类丙烯酸酯。丙烯酸酯单体可为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)、丙烯酸异冰片酯(IBOA)、丙烯酸四氢呋喃酯(THFA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)等丙烯酸酯单体中的一种或几种;低粘度聚醚类丙烯酸酯可为聚乙二醇(200)双丙烯酸酯或聚乙二醇(800)双丙烯酸酯。聚乙二醇(200)双丙烯酸酯简称PEGDA-200,聚乙二醇(800)双丙烯酸酯简称PEGDA-800。

[0053] 可选地,所述聚氨酯丙烯酸酯低聚物为六官能聚氨酯丙烯酸酯,环氧丙烯酸酯树脂为双酚A环氧丙烯酸酯树脂,改性环氧丙烯酸酯或酚醛环氧丙烯酸酯树脂。例如,所述聚氨酯丙烯酸酯低聚物可以采用广东博兴B-615、广东博兴B-619w。

[0054] 本发明还保护一种增透减反膜,所述增透减反膜由上述光固化组合物经成膜、光固化制备得到。

[0055] 作为一个实施方式,所述增透减反膜的厚度为10mm。

[0056] 可选地,所述光固化的条件为,以1000W中压汞灯进行辐照10sec,辐照光强 $24.9\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0057] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0058] 本发明提供的光引发剂以TypeI裂解型光引发剂酰基锗基作为母核,键接具有低表面张力且环境友好型的全氟聚醚烷基链基团,该光引发剂具有优异的光引发聚合效率,同时可以富集在配方涂层表面,增加表面光引发剂含量,从而促进涂层表面固化,达到抑制表面氧阻聚的效果。该光引发剂对UVA段紫外光具有良好的光敏性,即对UVA段紫外光具有良好的吸收,故可运用商业化UV LED灯对以其作为光引发剂的配方体系进行辐照固化,UV LED灯的尖端辐照有利于抑制氧阻聚。该光引发剂在UV配方中富集在涂层表面,UV固化后,表层还有全氟聚醚基团,使涂层微米或纳米级表层折光率低,而内层折光率高,即使该涂层具有增透减反功能。富集在配方涂层表面能够增加涂层表面光引发剂的浓度,抑制表面氧阻聚,促进表面涂层固化,使涂层具有良好的表面性能。

附图说明

[0059] 图1为实施例7~9的增透减反膜的透光能力测试结果。

具体实施方式

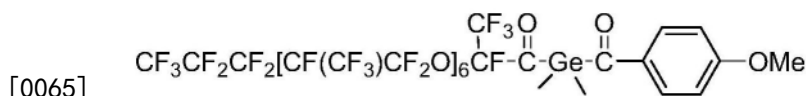
[0060] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0061] 实施例中的原料均可通过市售得到;

[0062] 除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0063] 实施例1

[0064] 本实施例提供一种光引发剂,具有如式(M₁)所示结构:



式(M₁)

[0066] 氮气氛围,室温,避光条件下,(Me₃Si)₂Ge(CH₃)₂(A₁,2.50g,0.01mol)溶于50ml甲苯溶液,逐滴滴加KOtBu(1.2g,0.011mol)甲苯溶液,置于室温下搅拌2h。然后逐滴滴加对甲氧基苯酰氟(B₁,1.70g,0.011mol)甲苯溶液,置于室温下搅拌反应4h;后再逐滴滴加全氟聚醚酰基氟化合物(C₁,j=6,12.16g,0.01mol)甲苯溶液,室温下继续反应8h。用3%的硫酸水溶液萃取洗涤3次,后用无水硫酸钠干燥除水,减压蒸馏除去溶剂,得化合物M₁粗产品。粗产品用丙酮溶液进行重结晶,得到淡黄色粉末状化合物M₁(产率:89%)。

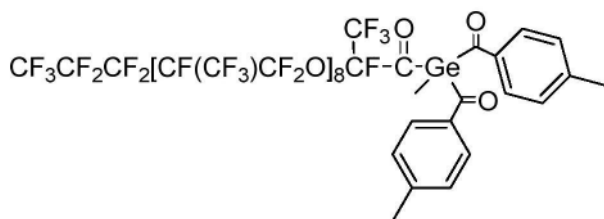
[0067] Elemental analysis,Found:C,26.68;H,0.88;O:9.42%;Calc.:C,26.67;H,0.86;O,9.40%;

[0068] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃,ppm)7.90-7.80(m,2H,Ph-H),7.20-7.10(m,2H,Ph-H),3.80-3.70(s,3H,CH₃-O-),2.30-2.20(t,2H,-CO-CH₂-),1.90-1.85(m,2H,-CO-CH₂-CH₂-),0.87(s,6H,Ge-CH₃)。

[0069] 产物M₁以一定浓度溶于醋酸丁酯(10⁻⁵mol·L⁻¹),经紫外-可见吸收光谱测试,其结果UV-Vis:λ[nm](ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹])=385(0.22×10³),395(0.52×10³),405(0.71×10³),411(0.90×10³)。

[0070] 实施例2

[0071] 本实施例提供一种光引发剂,具有如式 (M₂) 所示结构:



[0072]

式 (M₂)

[0073] 氮气氛围,室温,避光条件下, (Me₃Si)₃GeCH₃ (A₂, 3.08g, 0.01mol) 溶于50ml乙二醇二甲醚溶液,逐滴滴加KOtBu (1.2g, 0.011mol) 乙二醇二甲醚溶液,置于室温下搅拌2h。然后逐滴滴加对甲基苯酰氯 (B₂, 3.24g, 0.021mol) 乙二醇二甲醚溶液,置于室温下搅拌反应4h; 后再逐滴滴加全氟聚醚酰基氟 (C₂, j=8, 15.48g, 0.01mol) 乙二醇二甲醚溶液,室温下继续反应8h。用3%的硫酸水溶液萃取洗涤3次,后用无水硫酸钠干燥除水,减压蒸馏除去溶剂,得化合物M₂粗产品。粗产品用丙酮溶液进行重结晶,得到淡黄色粉末状化合物M₂ (产率: 85%)。

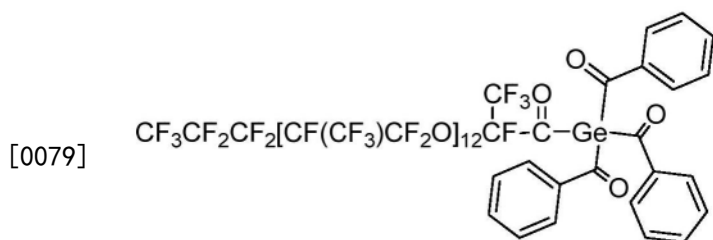
[0074] Elemental analysis, Found: C, 28.90; H, 0.89; O, 9.03% Calc.: C, 28.93; H, 0.88; O, 9.02%;

[0075] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm) 7.99-7.96 (m, 4H, Ph-H), 7.40-7.36 (m, 4H, Ph-H), 2.45-2.30 (m, 8H, Ph-CH₃, -CH₂-), 1.90-1.85 (m, 2H, -CO-CH₂-), 0.90 (s, 3H, Ge-CH₃)。

[0076] 产物M₂以一定浓度溶于醋酸丁酯 (10⁻⁵mol · L⁻¹), 经紫外-可见吸收光谱测试, 其结果UV-Vis: λ [nm] (ε [L · mol⁻¹ · cm⁻¹]) = 385 (0.72 × 10³), 395 (0.82 × 10³), 405 (1.02 × 10³), 413 (1.51 × 10³)。

[0077] 实施例3

[0078] 本实施例提供一种光引发剂,具有如式 (M₃) 所示结构:



[0079]

式 (M₃)

[0080] 氮气氛围,室温,避光条件下, (Me₃Si)₄Ge (A₃, 3.66g, 0.01mol) 溶于50ml乙二醇二甲醚溶液,逐滴滴加KOtBu (1.2g, 0.011mol) 乙二醇二甲醚溶液,置于室温下搅拌2h。然后逐滴滴加苯酰溴 (B₃, 5.70g, 0.031mol) 乙二醇二甲醚溶液,置于室温下搅拌反应5h; 后再逐滴滴加全氟聚醚酰基氟 (C₃, j=12, 23.24g, 0.01mol) 乙二醇二甲醚溶液,室温下继续反应8h。用3%的硫酸水溶液萃取洗涤3次,后用无水硫酸钠干燥除水,减压蒸馏除去溶剂,得化合物M₃粗产品。粗产品用丙酮溶液进行重结晶,得到淡黄色粉末状化合物M₃ (产率: 80%)。

[0081] Elemental analysis, Found: C, 28.19; H, 0.58; O, 9.53% Calc.: C, 28.26; H, 0.56; O, 9.56%;

[0082] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm) 7.96-7.90 (m, 6H, Ph-H), 7.73-7.68 (m, 3H, Ph-H),

7.50-7.40 (m, 6H, Ph-H), 2.45-2.30 (t, 2H, -CO-CH₂-CH₂-), 1.93-1.86 (m, 2H, -CO-CH₂-)。

[0083] 产物M₃以一定浓度溶于醋酸丁酯(10⁻⁵mol·L⁻¹),经紫外-可见吸收光谱测试,其结果UV-Vis:λ[nm](ε[L·mol⁻¹·cm⁻¹])=385(1.3×10³),395(1.80×10³),405(2.53×10³),412(2.89×10³)。

[0084] 实施例4~6及对比例1~2

[0085] 实施例4提供一种光固化组合物,其组成为:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯TMPTA 0.5g、活性稀释剂聚乙二醇(200)双丙烯酸酯PEGDA-200 0.5g、六官能聚氨酯丙烯酸酯B615(广东博兴新材料有限公司)1.5g,光引发剂0.015g;本实施例中,光引发剂为实施例1的M₁。

[0086] 实施例5中,光引发剂为实施例2的M₂;其他组分和用量与实施例4相同。

[0087] 实施例6中,光引发剂为实施例3的M₃;其他组分和用量与实施例4相同。

[0088] 对比例1中,光引发剂为2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦TPO;其他组分和用量与实施例4相同。

[0089] 对比例2中,光引发剂为0.015g异丙基硫杂蒽酮ITX+0.015g N,N-二甲基苄胺BDMA;其他组分和用量与实施例4相同。

[0090] 抑制表面氧阻聚的效果测试:将实施例4~6及对比例1~2的光固化组合物搅拌均匀,线棒涂膜玻璃板上,控制膜厚约25μm。分别以不同光源辐照固化,1000W中压汞灯辐照光强24.9mW/cm²,辐照时间10sec;395nm UV LED辐照光强1800mW/cm²,辐照时间30sec。以指触法检测表面固化情况,涂层表面出现指纹压痕,以×表示,表明存在显著表面氧阻聚;涂层表面未出现指纹压痕,以○表示,表明光固化表面氧阻聚得到克服。测试结果列于表1。

[0091] 从表1知,在395nm LED或汞灯辐照下,本发明所合成的光引发剂M₁~M₃具有良好的引发聚合效果,即所合成的光引发剂具有良好的抑制氧阻聚的效果。

[0092] 表1不同光引发体系固化结果

	光引发体系	辐照方式	指触法结果
实施例 4	M ₁	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	⊙
实施例 5	M ₂	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	⊙
实施例 6	M ₃	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	⊙
对照例 1	ITX+1%BDMA	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	×
对照例 2	TPO	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	×

[0093] 实施例7~9及对比例3

[0094] 实施例7提供一种光固化薄膜,即增透减反膜。该增透减反膜的制备步骤如下:取

三丙二醇二丙烯酸酯TPGDA10g,活性稀释剂聚乙二醇(800)双丙烯酸酯PEGDA-800 10g,六官聚氨酯丙烯酸酯B-619w(广东博兴新材料科技有限公司)20g,光引发剂M₁ 2g,搅拌均匀,压膜,膜厚度10mm(游标卡尺测量)。以1000W中压汞灯进行辐照10sec,辐照光强24.9mW/cm²,以朝上的面为面A,朝下的面为面B。

[0096] 实施例8中,光引发剂为实施例2的M₂;其他组分、用量和步骤与实施例7相同。

[0097] 实施例9中,光引发剂为实施例3的M₃;其他组分、用量和步骤与实施例7相同。

[0098] 对比例3中,光引发剂为2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦TPO;其他组分、用量和步骤与实施例7相同。

[0099] 增透减反性能测试:采用红外光谱仪测试该薄膜透光能力,红外入射光从面A透射到面B,红外入射光波长500~4000nm,通过透过率(Transmittance%)表征薄膜的透光能力,透过率过高,该薄膜增透能力越强。测试结果如附图1所示。

[0100] 从附图1知,实施例7~9分别以M₁~M₃作为光引发剂制成薄膜,与对比例3的以TPO作为光引发剂制成的薄膜相比,实施例7~9透过率更高,即增透能力更强,是因为光引发剂M₁~M₃中含有全氟聚醚基团,该基团具有低表面张力以及低折光率,可以富集在涂层表面,UV固化后在处在涂层的表面,降低涂层表面的折光率,而涂层内部的折光率不变,即使光线入射从光疏介质进入光密介质,增加薄膜的透光能力,即该薄膜具有增透减反功能。

[0101] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

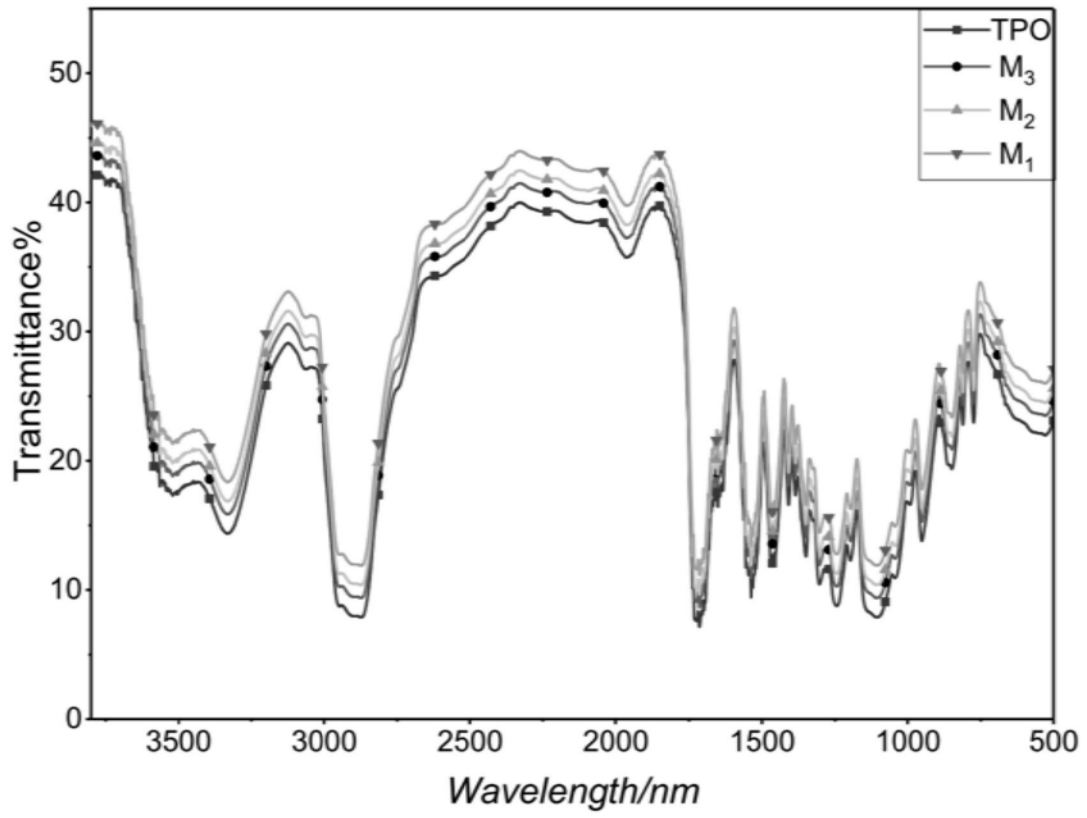


图1