



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114605380 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(21) 申请号 202210382254.9

(22) 申请日 2022.04.12

(71) 申请人 阜阳欣奕华材料科技有限公司

地址 236000 安徽省阜阳市颍州区阜阳合
肥现代产业园区天柱山路1号

(72) 发明人 相可创

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 王艳斋

(51) Int. Cl.

C07D 335/16 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

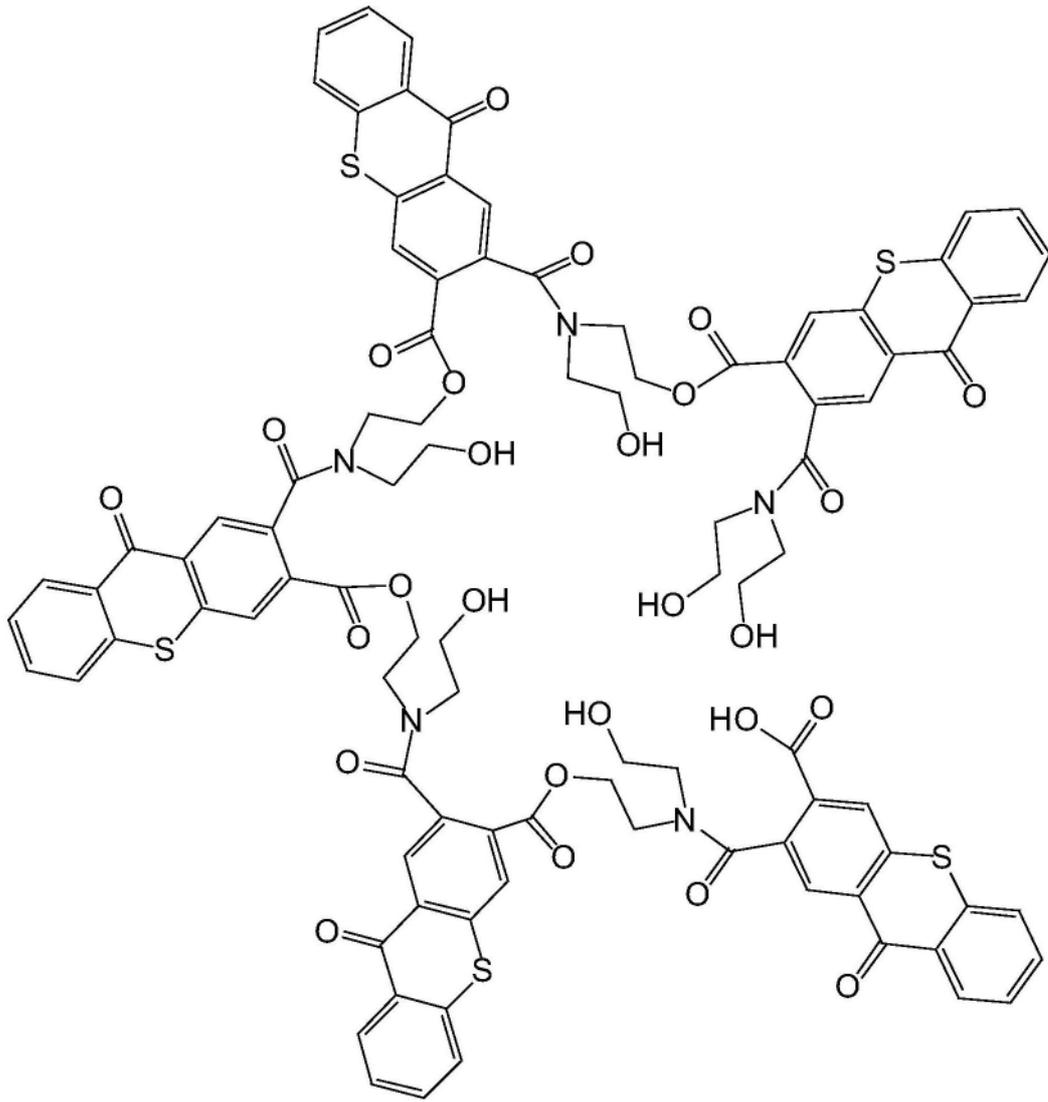
权利要求书6页 说明书11页

(54) 发明名称

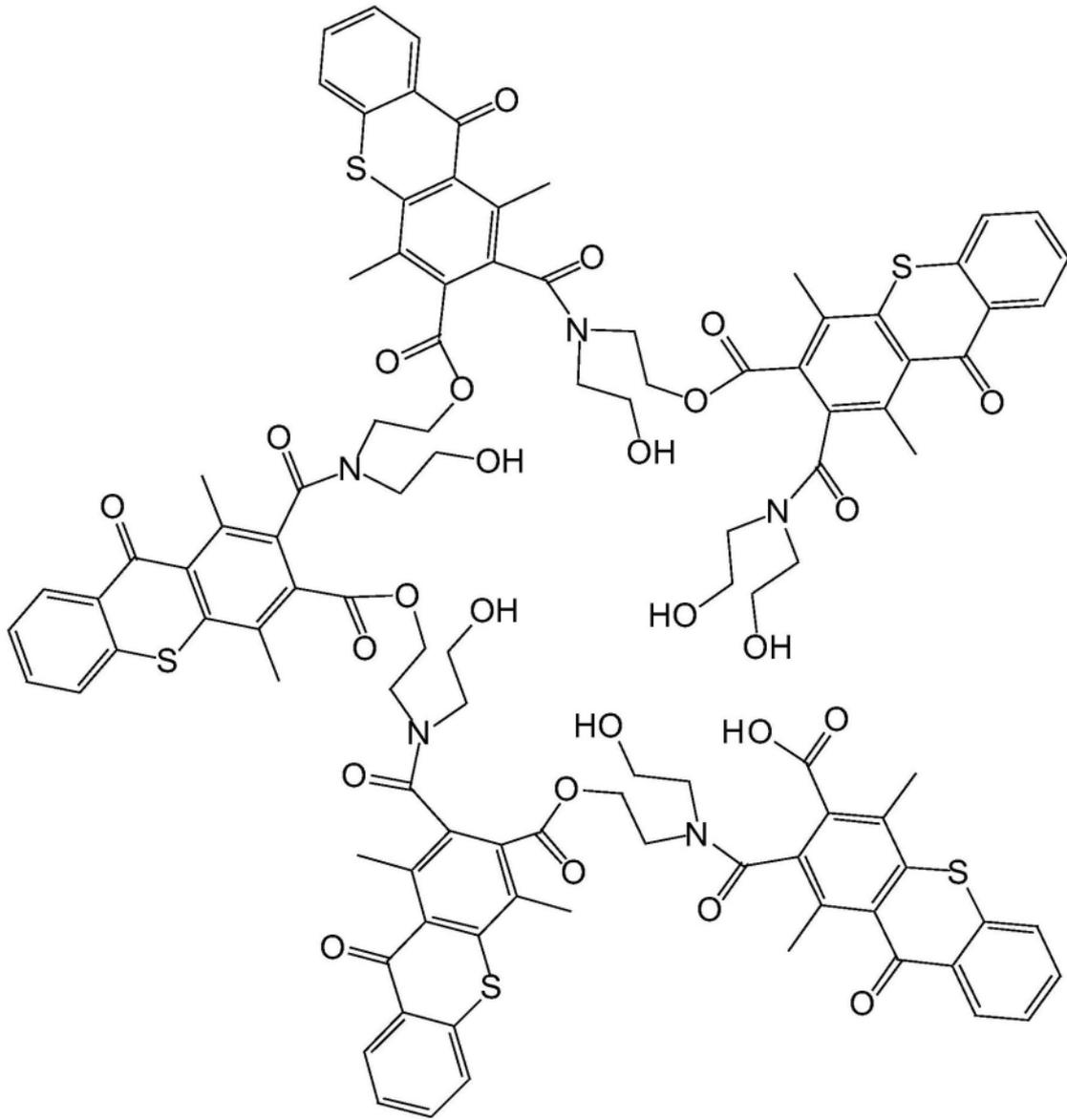
一种超支化大分子光引发剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

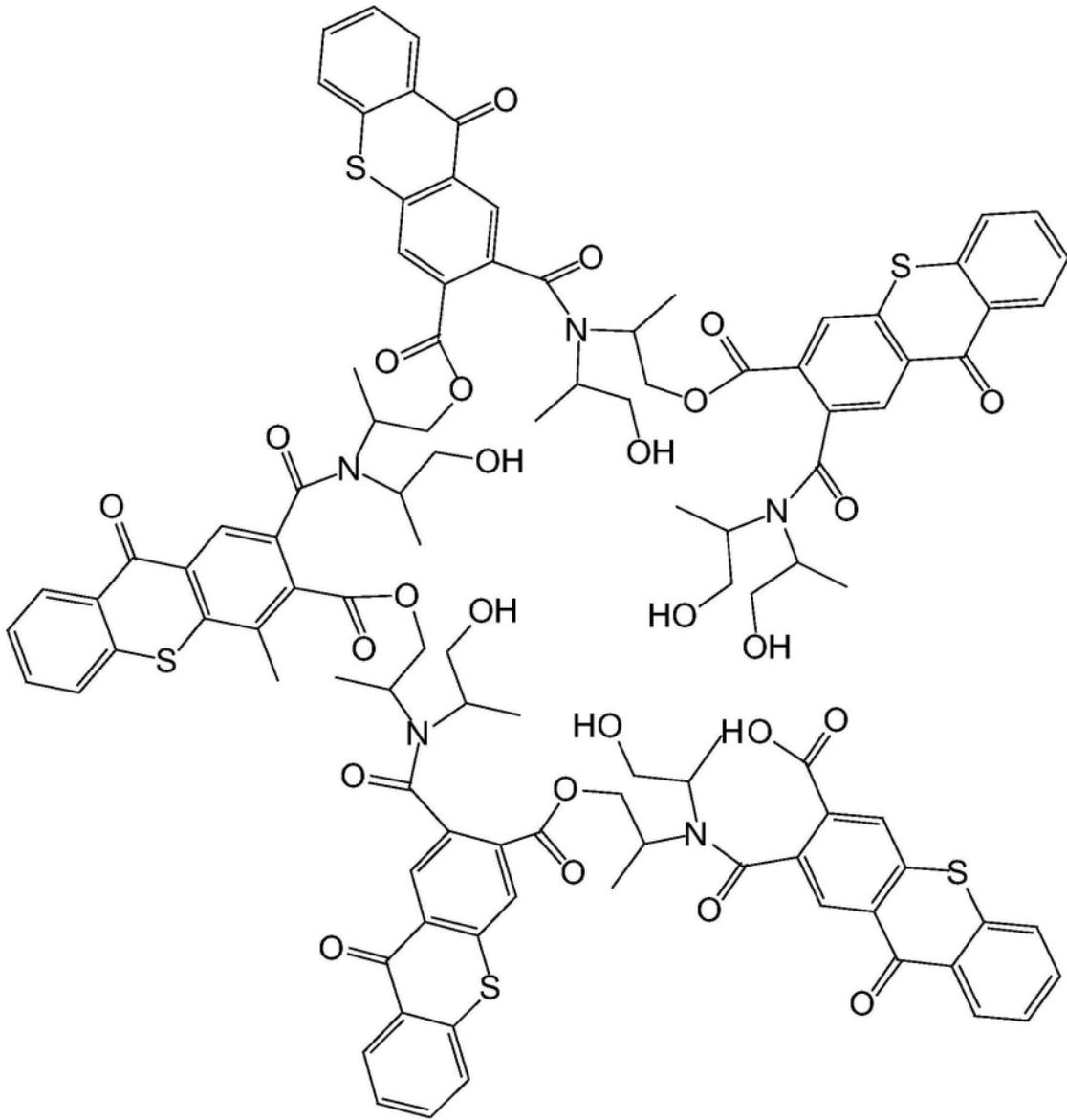
本发明提供一种超支化大分子光引发剂及其制备方法和应用,所述超支化大分子光引发剂具有式I所示结构,本发明的超支化大分子光引发剂的分子支链多,相对分子质量分布较宽,因此具有较好的溶解度和较低黏度,而且分子周围存在大量端基,所以还具有多功能化的优点。



化合物 a



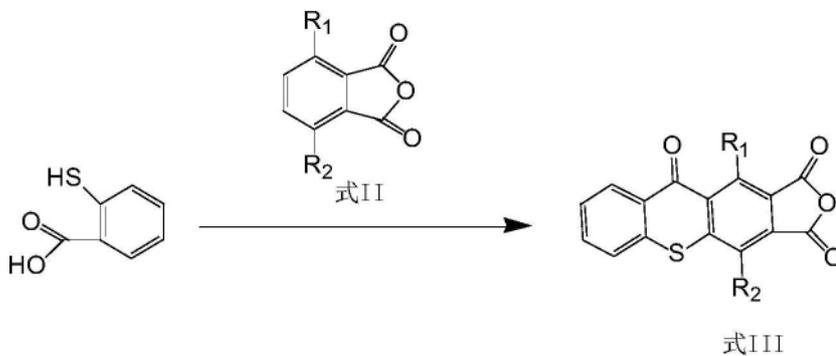
化合物 b



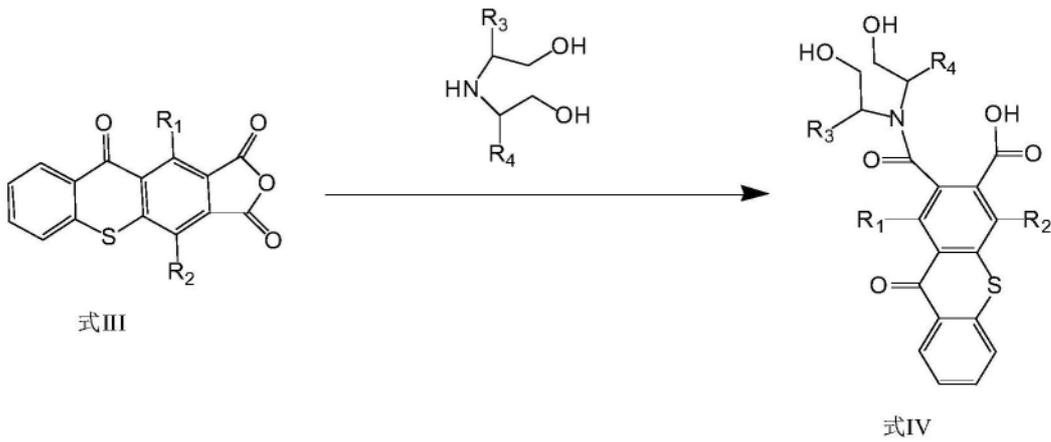
化合物 c。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的超支化大分子光引发剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

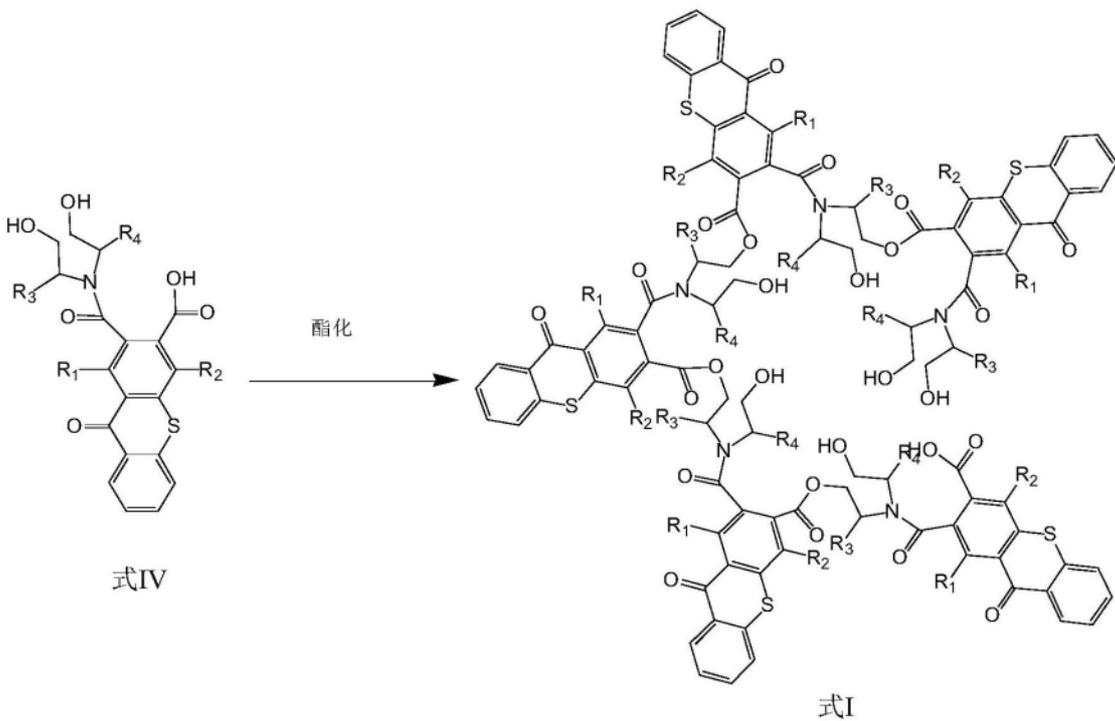
(1) 硫代水杨酸与式II所示苯酸酐类化合物反应,得到式III化合物,反应式如下:



(2) 式III化合物与醇胺类化合物反应,得到式IV化合物,反应式如下:



(3) 式IV化合物进行超支化大分子酯化反应,得到式I所示超支化大分子光引发剂,反应式如下:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的限定与式I所示结构中限定范围相同。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述硫代水杨酸与式II所示苯酸酐类化合物的摩尔比为1:4~10。

7. 根据权利要求5或6所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述反应在浓硫酸中进行;

优选地,所述浓硫酸与硫代水杨酸的摩尔比为6~10:1;

优选地,步骤(1)所述反应先在室温反应1~5h,而后升温至50~80℃反应3~10h,最后将反应物倒入沸水中,煮沸10~30min。

8. 根据权利要求5-7中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述式III所示化合物与醇胺类化合物摩尔比为1:2~5。

9. 根据权利要求5-8中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述反应在氮气保护下进行;

优选地,步骤(2)所述反应的溶剂为四氢呋喃、丙酮或丁酮中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(2)所述反应的温度为25~50℃;

优选地,步骤(2)所述反应的时间为2~5h;

优选地,步骤(3)所述超支化大分子酯化反应在催化剂和脱水剂存在下进行;

优选地,所述催化剂为4-二甲氨基吡啶;

优选地,所述脱水剂为二环己基碳二亚胺;

优选地,所述催化剂与式IV化合物的摩尔比为1:(1-10);

优选地,所述脱水剂与式IV化合物的摩尔比为1:(1-10);

优选地,步骤(3)所述超支化大分子酯化反应的温度为50~80℃;

优选地,步骤(3)所述超支化大分子酯化反应的时间为5~10h。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的超支化大分子光引发剂在涂料、油墨、齿科材料或光刻胶材料制备中的应用。

一种超支化大分子光引发剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于光聚合技术领域,涉及一种超支化大分子光引发剂及其制备方法和应用。

背景技术

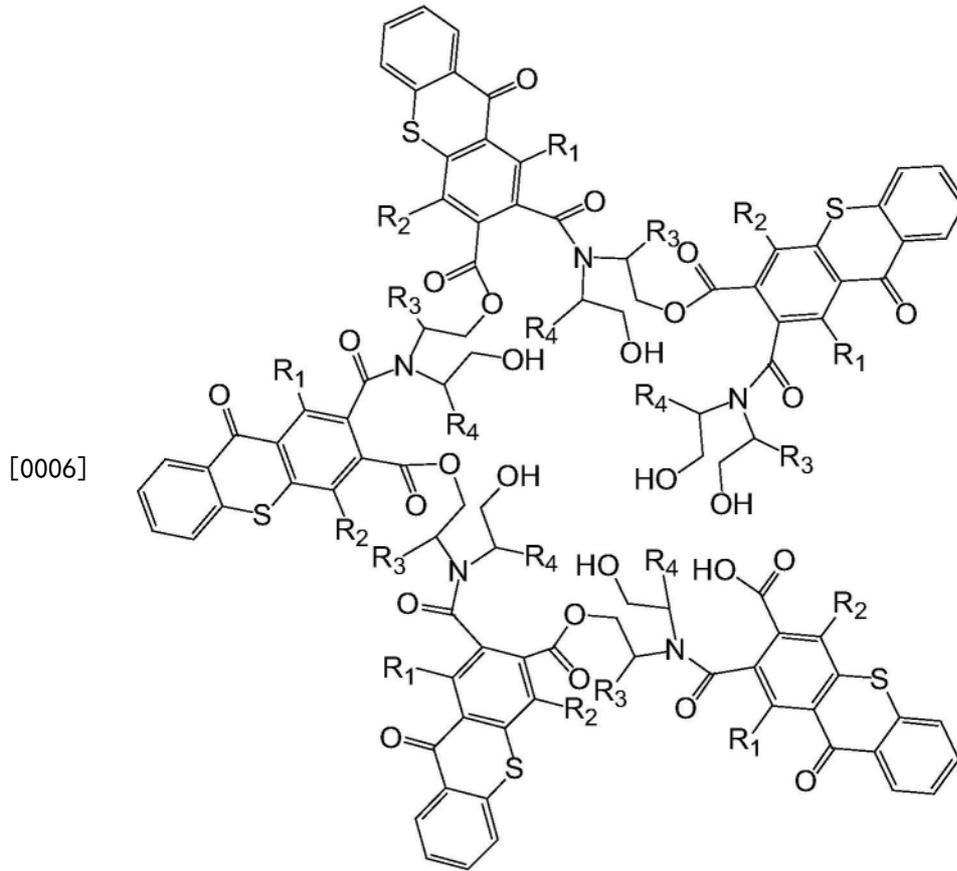
[0002] 紫外光固化技术具有涂层固化速率较快,而且对环境友好等突出优势。光引发剂在光固化技术中占据着重要地位,对紫外光固化技术具有重要影响。大分子光引发剂能够解决小分子光引发剂迁移和挥发问题,但大分子由于其相对分子质量增大溶解性变差。可聚合大分子光引发剂近年来虽然得到研发工作者的关注,但也存在单体溶解性差等问题。超支化大分子光引发剂,分子支链多,相对分子质量分布较宽,因此具有较好的溶解度和较低黏度,而且分子周围存在大量端基,所以还具有多功能化的优点。而且光引发剂单元和共引发剂单元之间的能量转移为分子内转移,转移速度快,引发效率高。本发明可进一步解决污染、相容性问题,大大拓宽UV光固化领域。

发明内容

[0003] 本发明提供一种超支化大分子光引发剂及其制备方法和应用,所述超支化大分子光引发剂具有式I所示结构,本发明的超支化大分子光引发剂的分子内存在空腔,具有椭球型三维结构,相对分子质量分布较宽,因此具有较好的溶解度和较低黏度,而且分子周围存在大量端基,所以还具有多功能化的优点。

[0004] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0005] 一方面,本发明提供一种超支化大分子光引发剂,所述超支化大分子光引发剂具有式I所示结构:



式 I

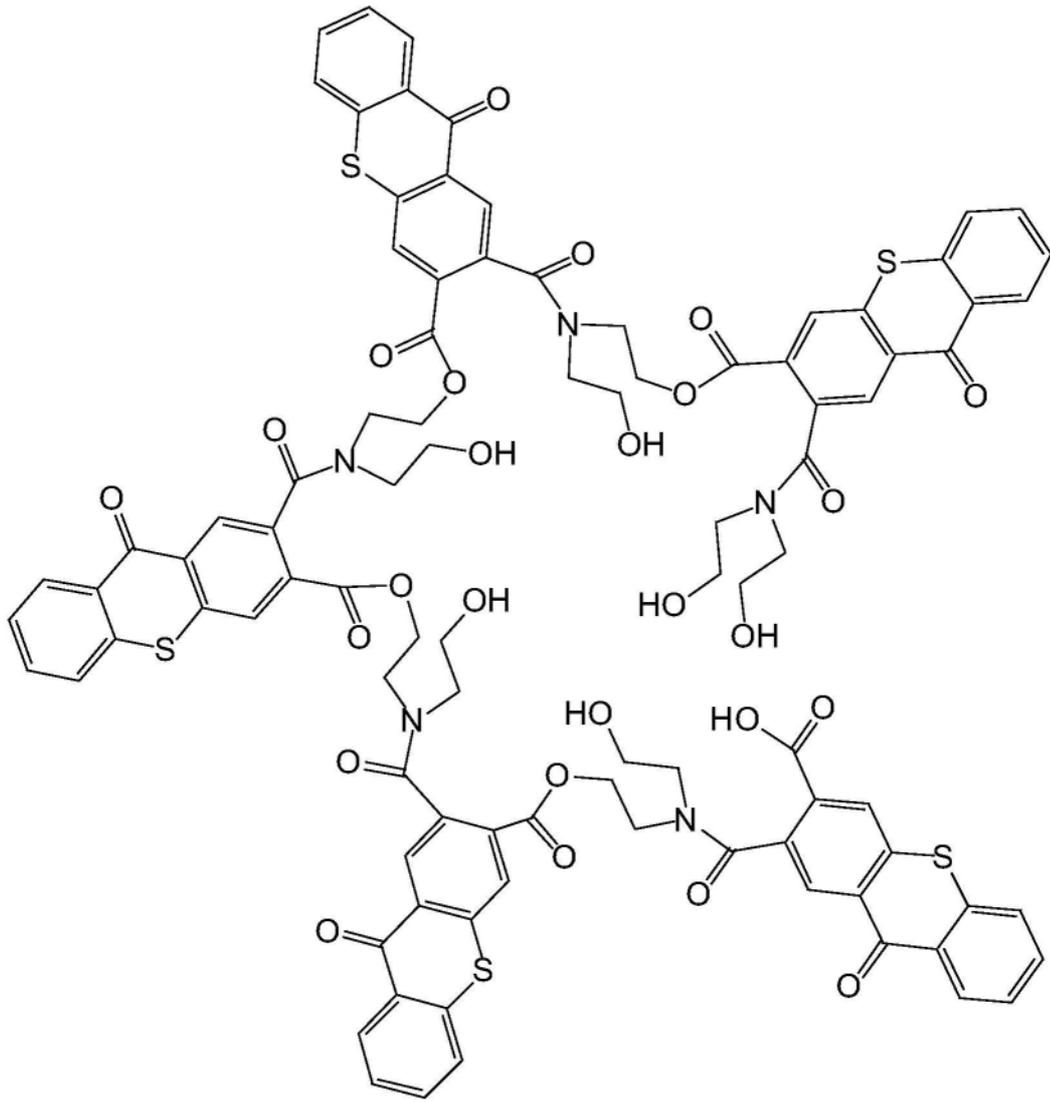
[0007] 其中 R_1 不存在、或者选自取代或未取代的C1-C5的亚烷基, R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、取代或未取代的C1-C5的烷基,当所述基团具有取代基时,所述取代基选自卤素或者C1-C5烷基。

[0008] 本发明的超支化大分子光引发剂的分子支链多,相对分子质量分布较宽分,因此具有较好的溶解度和较低黏度,而且分子周围存在大量端基,所以还具有多功能化的优点。

[0009] 在本发明中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、取代或未取代的C1-C5的烷基,表示 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、取代或未取代的C1、C2、C3、C4或C5的烷基;优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、甲基或乙基。

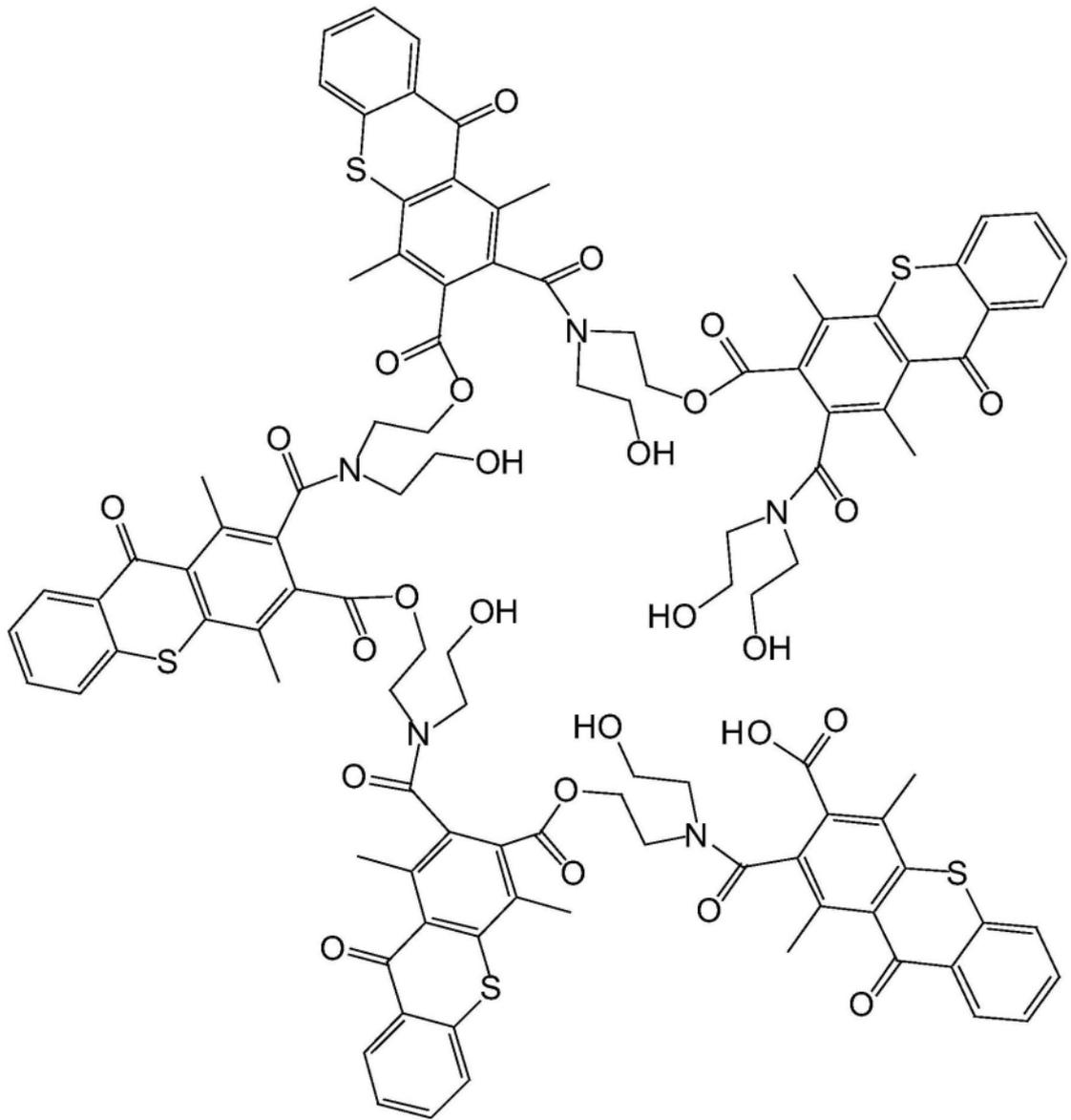
[0010] 作为本发明的优选技术方案,所述超支化大分子光引发剂选自化合物a-化合物c中的任意一种:

[0011]

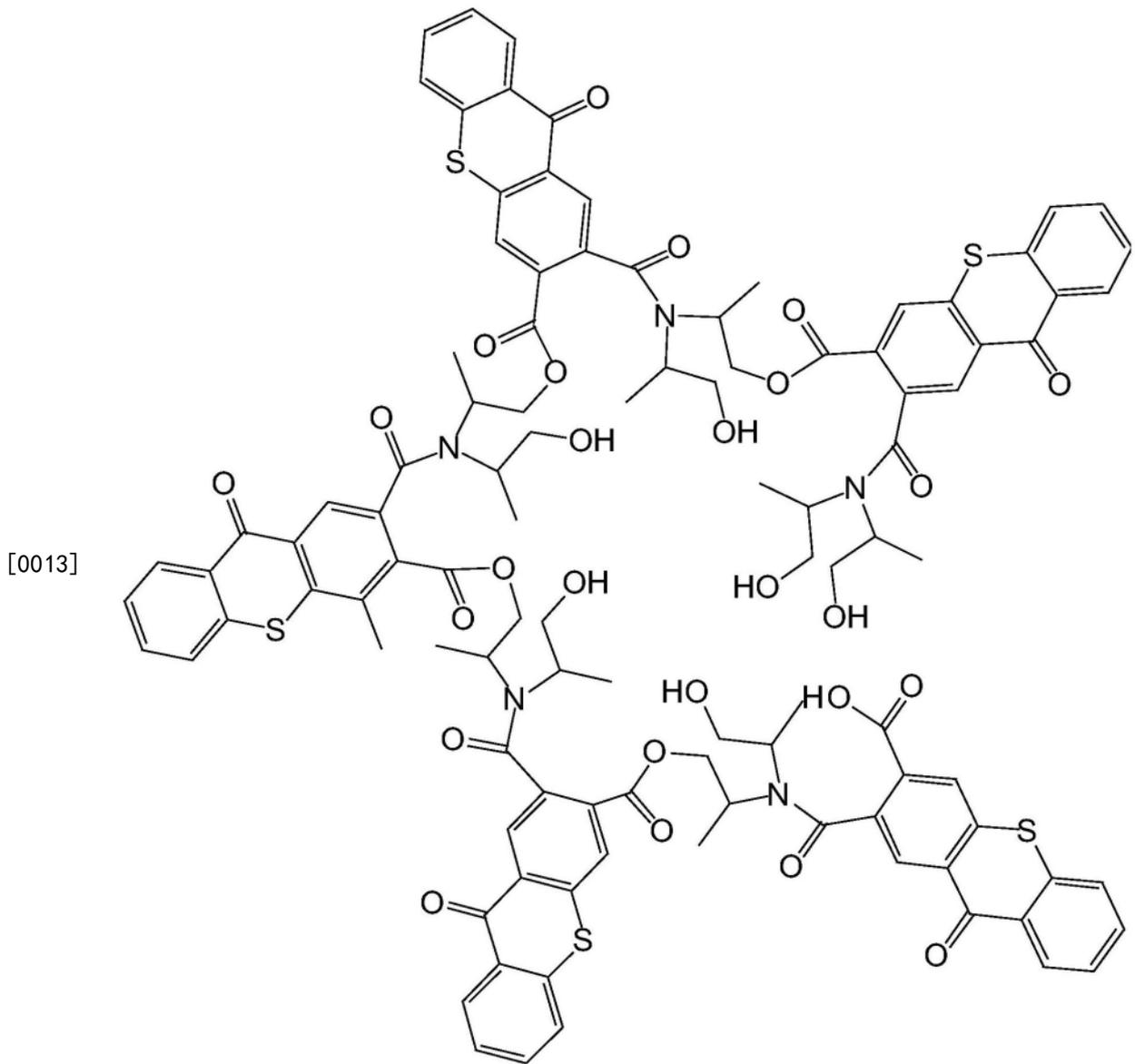


化合物 a

[0012]



化合物 b

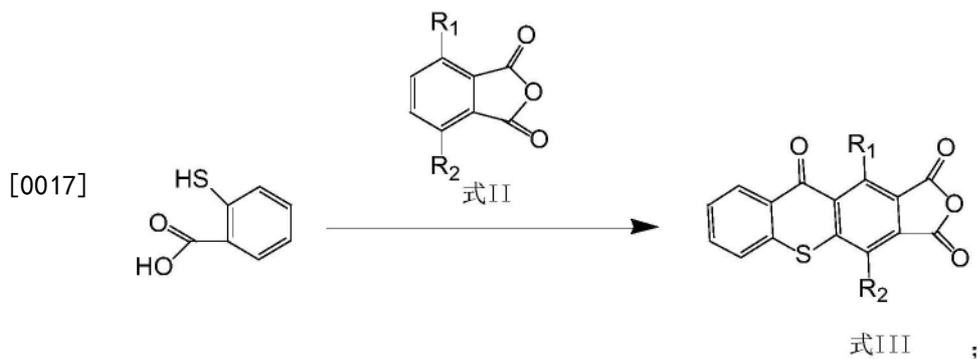


化合物 c。

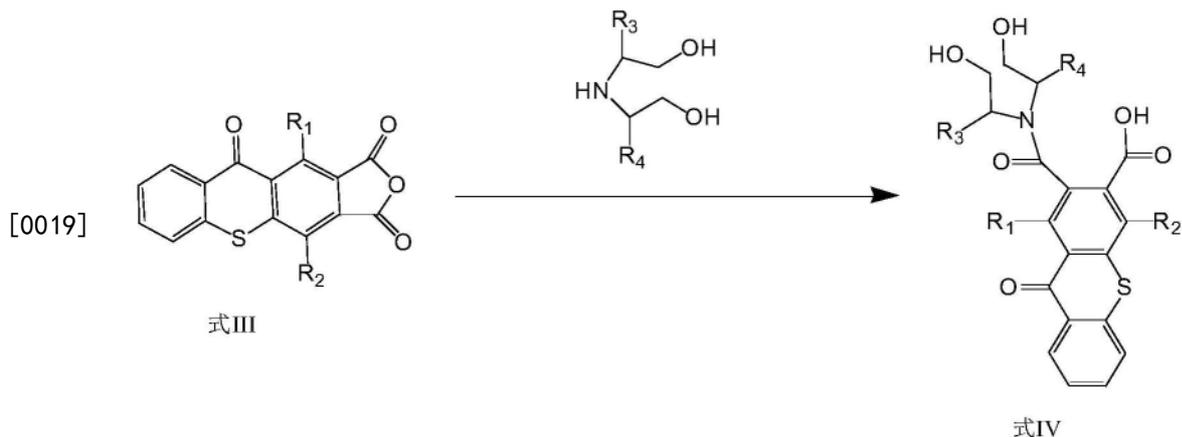
[0014] 本发明超支化大分子光引发剂的分子支链多,相对分子质量分布较宽分,因此具有较好的溶解度和较低黏度,而且分子周围存在大量端基,所以还具有多功能化的优点。

[0015] 另一方面,本发明提供了如上所述的超支化大分子光引发剂的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

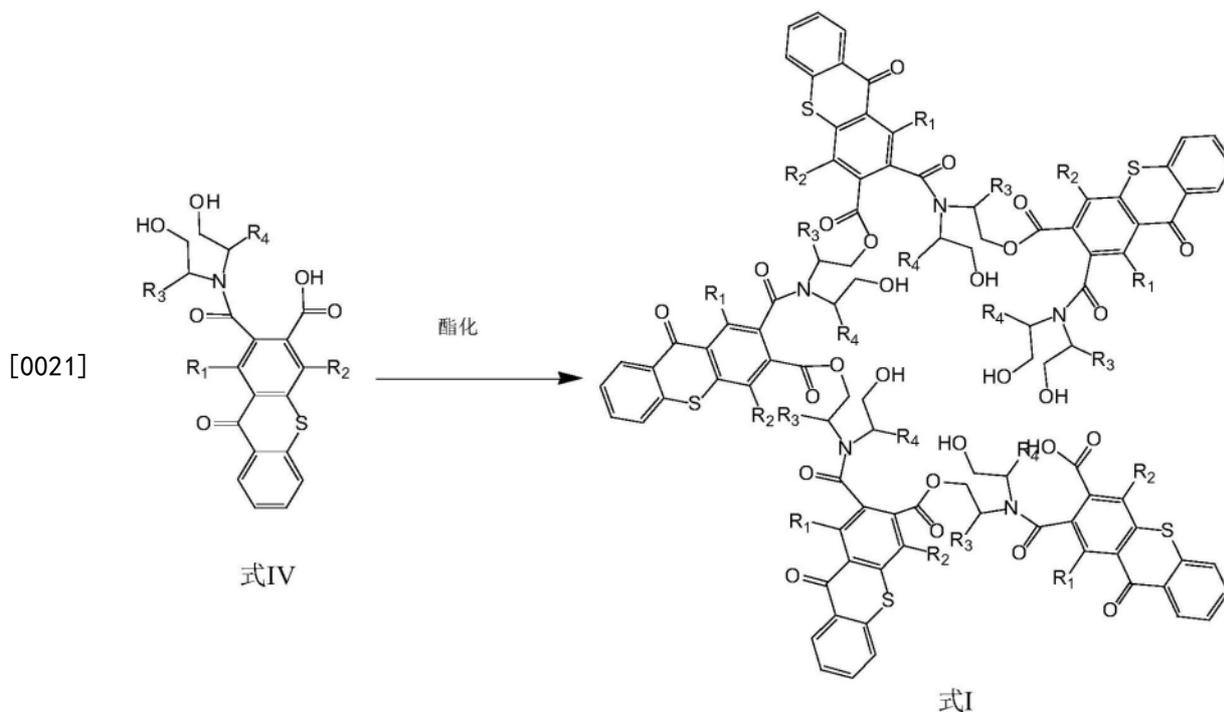
[0016] (1) 硫代水杨酸与式II所示苯酸酐类化合物反应,得到式III化合物,反应式如下:



[0018] (2) 式III化合物与醇胺类化合物反应,得到式IV化合物,反应式如下:



[0020] (3) 式IV化合物进行超支化大分子酯化反应,得到式I所示超支化大分子光引发剂,反应式如下:



[0022] 优选地,步骤(1)所述硫代水杨酸与式II所示苯酸酐类化合物摩尔比为1:3~9,例如1:3、1:3.3、1:3.5、1:3.8、1:4、1:4.5、1:4.8、1:5、1:5.5、1:5.8、1:6、1:6.5、1:6.8、1:7、1:7.5、1:7.8、1:8、1:8.5或1:9等。

[0023] 优选地,步骤(1)所述反应在浓硫酸中进行。

[0024] 优选地,所述浓硫酸与硫代水杨酸的摩尔比为5~10:1,例如5:1、5.3:1、5.5:1、5.8:1、6:1、6.4:1、6.8:1、7:1、7.3:1、7.5:1、7.8:1、9:1、9.2:1、9.5:1、9.8:1或10:1。

[0025] 优选地,步骤(1)所述反应先在室温反应1~5h(例如1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h或5h),而后升温至50~80℃(例如50℃、53℃、55℃、58℃、60℃、62℃、65℃、68℃、70℃、75℃、78℃或80℃)反应3~10h(例如3h、3.5h、3.8h、4h、4.3h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、9.5h或10h),最后将反应物倒入沸水中,煮沸10~30min(例如10min、13min、15min、18min、20min、23min、25min、28min或30min)。

- [0026] 优选地,步骤(2)所述式III化合物与醇胺类化合物的摩尔比为1:2~5,例如1:2、1:2.5、1:2.8、1:3、1:3.5、1:3.8、1:4、1:4.5、1:4.8或1:5。
- [0027] 优选地,步骤(2)所述反应在氮气保护下进行。
- [0028] 优选地,步骤(2)所述反应的溶剂为四氢呋喃、丙酮或丁酮中的任意一种或至少两种的组合。
- [0029] 优选地,步骤(2)所述反应的温度为25~50℃,例如25℃、28℃、30℃、35℃、38℃、40℃、45℃、48℃或50℃。
- [0030] 优选地,步骤(2)所述反应的时间为2~5h,例如2h、2.5h、2.8h、3h、3.5h、4h、4.5h或5h。
- [0031] 优选地,步骤(3)所述超支化酯化反应在催化剂和脱水剂存在下进行。
- [0032] 优选地,所述催化剂为4-二甲氨基吡啶。
- [0033] 优选地,所述脱水剂为二环己基碳二亚胺。
- [0034] 优选地,所述催化剂与式IV化合物的摩尔比为1:(1-10),例如1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9或1:10。
- [0035] 优选地,所述脱水剂与式IV化合物的摩尔比为1:(1-10),例如1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9或1:10。
- [0036] 优选地,步骤(3)所述超支化大分子酯化反应的温度为50~80℃,例如50℃、53℃、55℃、58℃、60℃、62℃、65℃、68℃、70℃、75℃、78℃或80℃。
- [0037] 优选地,步骤(3)所述超支化大分子酯化反应的时间为5~10h,例如5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、9.5h或10h。
- [0038] 在本发明中,所述制备方法简单高效,操作简单,成本低,不涉及卤素等有毒物质和高沸点溶剂,适合工业化生产,可用于涂料、油墨、齿科材料和光刻胶等重要技术领域。
- [0039] 另一方面,本发明提供了如上所述的超支化大分子光引发剂在涂料、油墨、齿科材料或光刻胶材料制备中的应用。
- [0040] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:
- [0041] 超支化大分子光引发剂,分子支链多,相对分子质量分布较宽,因此具有较好的溶解度和较低黏度,而且分子周围存在大量端基,所以还具有多功能化的优点。而且光引发剂单元和共引发剂单元之间的能量转移为分子内转移,转移速度快,引发效率高,具有低的迁移率,迁移率低至0.07mg/kg以下。本发明可进一步解决污染、相容性问题,大大拓宽UV光固化领域。

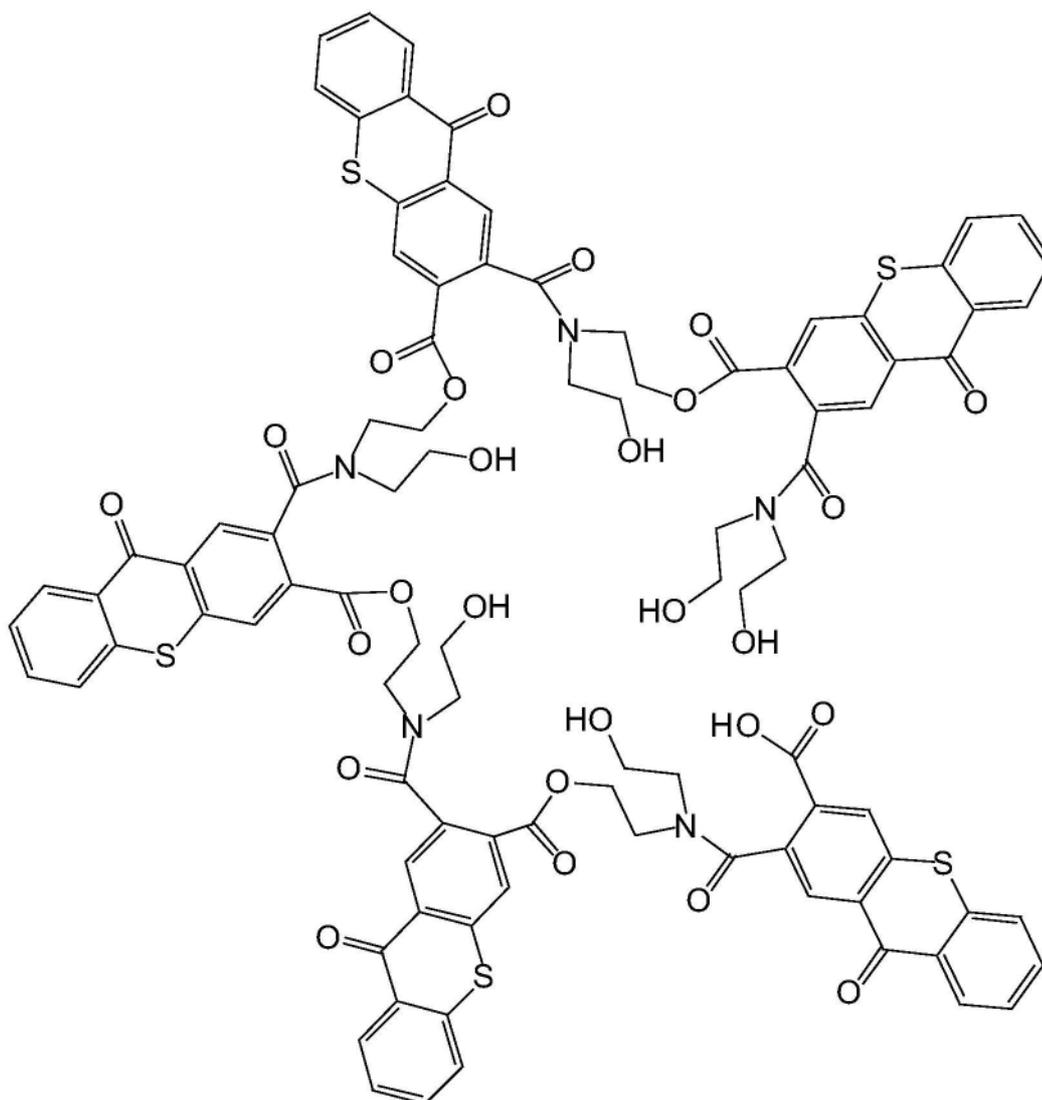
具体实施方式

[0042] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0043] 实施例1

[0044] 在本实施例中,提供了化合物a的制备方法:

[0045]



化合物 a

[0046] 制备方法包括以下步骤:

[0047] (1) 将0.01mol硫代水杨酸缓慢加入到0.09mol浓硫酸中,充分搅拌,再分批加入0.05mol苯酸酐,机械搅拌,室温反应1h,再升温80℃反应3h,将反应物倒入沸水中,煮沸15min,抽滤,用乙醇和水的混合溶液(乙醇和水的体积比为4:1)重结晶得到式III产物。通过红外观察产物酸酐羰基峰出现,核磁峰 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO), δ 8.4~7.2 (m, 7H),说明产物成功合成。

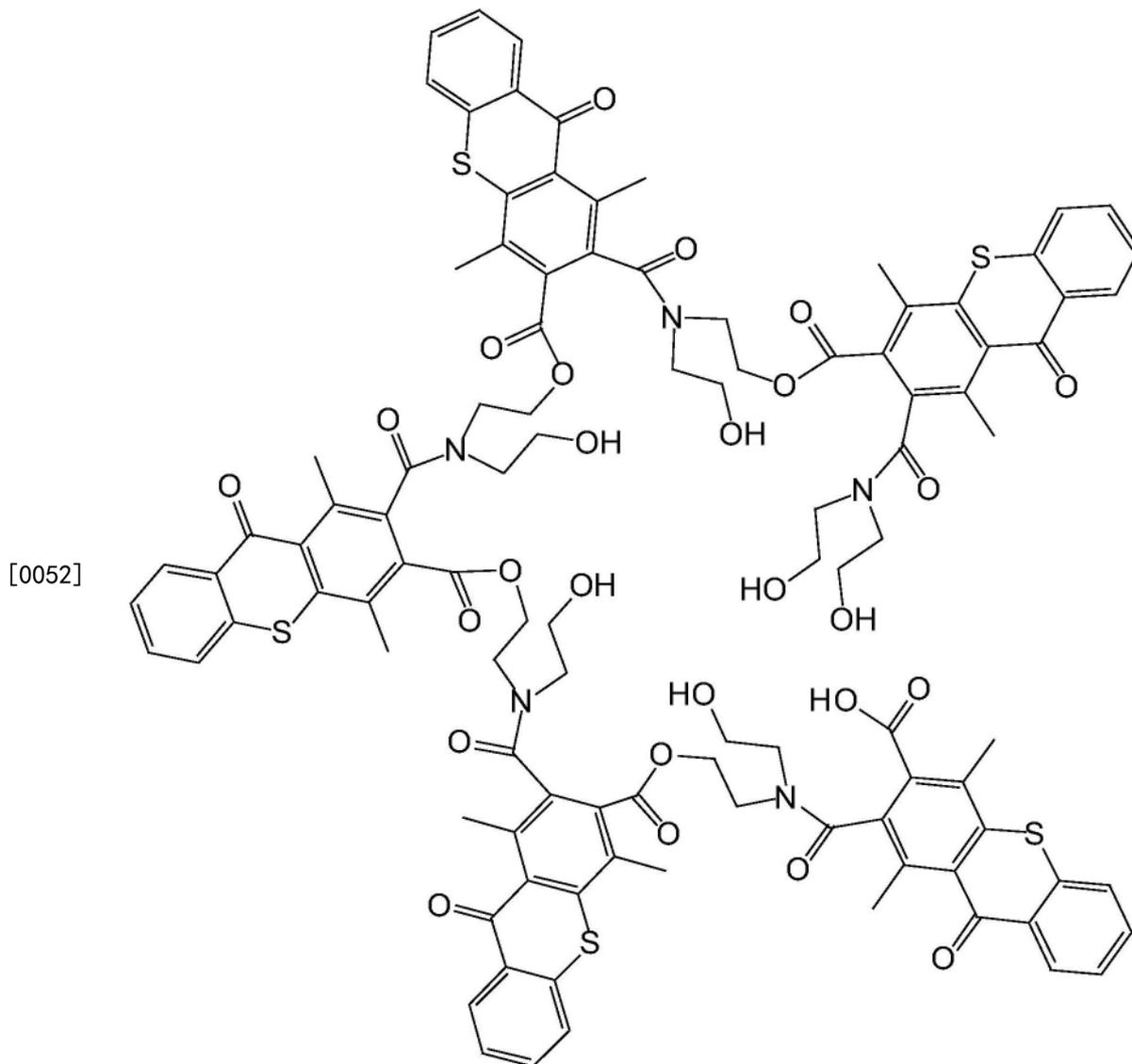
[0048] (2) 将0.01mol式III产物加入到DMF烧瓶中,充分搅拌,再加入0.07mol二乙醇胺,机械搅拌,在氮气保护下,室温反应2h,抽滤,用乙醇和水的混合溶液(乙醇和水的体积比为4:1)重结晶得到式IV产物。通过红外观察产物羧基峰出现;核磁峰 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO) δ 13.4 (s, 1H), 8.2~7.4 (m, 7H), 4.9 (d, 2H), 3.7 (m, 4H), 3.59 (m, 4H),说明产物成功合成。

[0049] (3) 将上述0.036mol产物加入到50ml四氢呋喃中进行溶解,以0.002mol4-二甲氨基吡啶催化剂,0.002mol二环己基碳二亚胺为脱水剂,72℃反应5h,旋蒸除去溶剂,得到目标产品。通过红外观察产物羧基峰消失,酯基峰出现;核磁峰 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO), δ 13.29 (s, 1H), 8.1~7.2 (m, 35H), 4.81~4.72 (m, 14H), 3.7~3.4 (m, 32H)。采用Agilent

Technologies GPC测得MS (m/z) :1865 (M+1)⁺,说明产物成功合成。

[0050] 实施例2

[0051] 在本实施例中,提供了化合物b的制备方法:



化合物 b

[0053] 制备方法包括以下步骤:

[0054] (1) 将0.01mol硫代水杨酸缓慢加入到0.09mol浓硫酸中,充分搅拌,再分批加入0.05mol对甲基苯酸酐,机械搅拌,室温反应1h,再升温80℃反应3h,将反应物倒入沸水中,煮沸15min,抽滤,用乙醇和水的混合溶液(乙醇和水的体积比为4:1)重结晶得到式III产物。通过红外观察产物酸酐羰基峰出现,核磁峰¹H NMR (300MHz, DMSO), δ8.0~6.9 (m, 7H), 2.3~2.5 (m, 6H), 说明产物成功合成。说明产物成功合成。

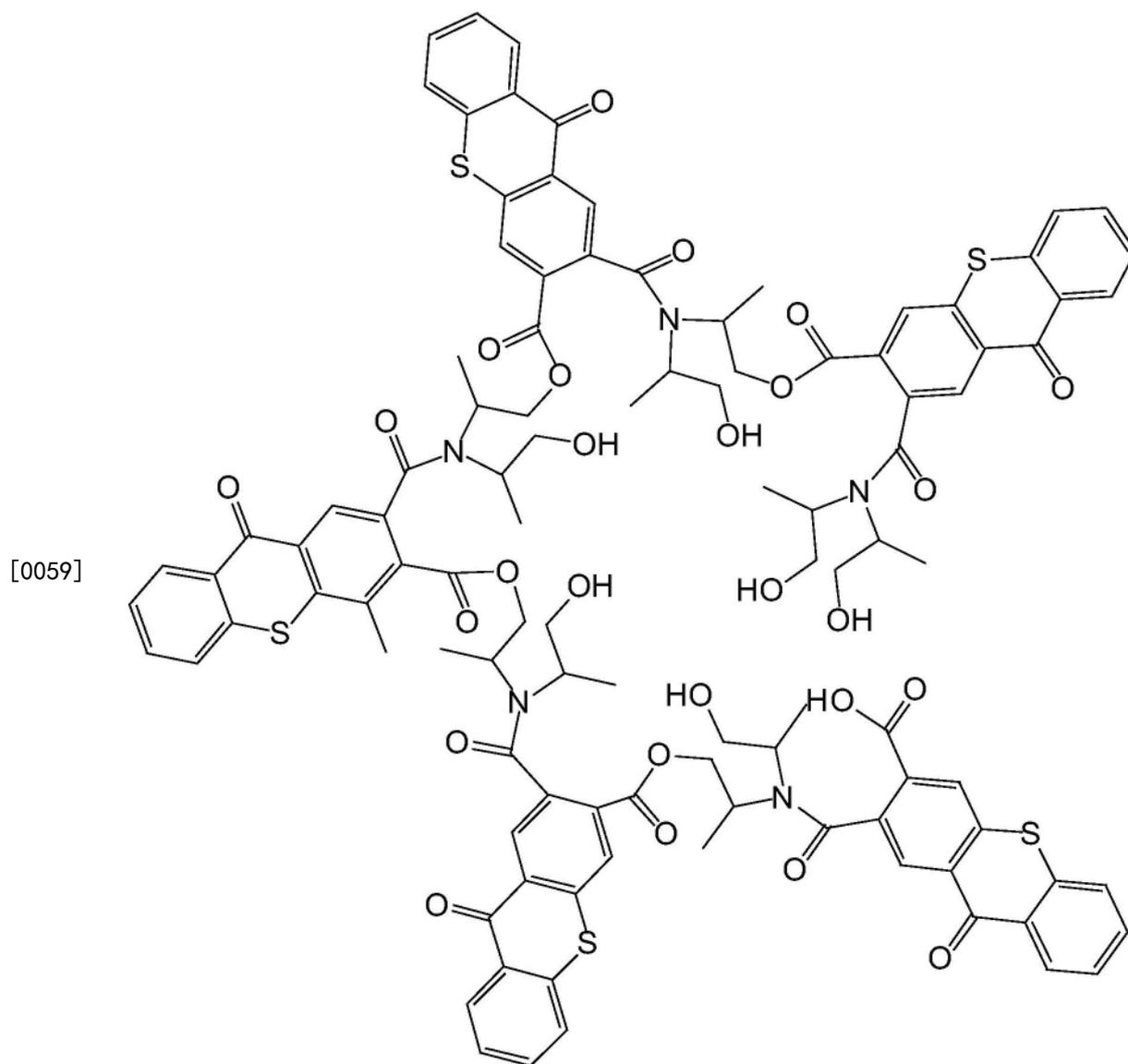
[0055] (2) 将0.01mol式III产物加入到DMF烧瓶中,充分搅拌,再加入0.07mol二乙醇胺,机械搅拌,在氮气保护下,室温反应2h,抽滤,用乙醇和水的混合溶液(乙醇和水的体积比为4:1)重结晶得到式IV产物。通过红外观察产物羧基峰出现,核磁峰¹H NMR (300MHz, DMSO) δ 13.6 (s, 1H), 7.9~6.8 (m, 7H), 4.9 (d, 2H), 3.62~3.71 (m, 8H), 2.3~2.55 (m, 6H), 说明产物

成功合成。

[0056] (3) 将上述0.036mol产物加入到50ml四氢呋喃中进行溶解,以0.002mol4-二甲氨基吡啶催化剂,0.002mol二环己基碳二亚胺为脱水剂,72℃反应5h,旋蒸除去溶剂,得到目标产品。通过红外观察产物羧基峰消失,酯基峰出现;核磁峰¹H NMR (300MHz, DMSO), δ13.76 (s, 1H), 8.1~7.2 (m, 35H), 4.85~4.71 (m, 14H), 3.71~3.4 (m, 32H), 2.35 (m, 30H), 采用 Agilent Technologies GPC测得MS (m/z): 2005 (M+1)⁺, 说明产物成功合成。

[0057] 实施例3

[0058] 在本实施例中,提供了化合物c的制备方法:



化合物 c

[0060] 制备方法包括以下步骤:

[0061] (1) 将0.01mol硫代水杨酸缓慢加入到0.09mol浓硫酸中,充分搅拌,再分批加入0.05mol苯酸酐,机械搅拌,室温反应1h,再升温80℃反应3h,将反应物倒入沸水中,煮沸15min,抽滤,用乙醇和水的混合溶液(乙醇和水的体积比为4:1)重结晶得到式III产物。通过红外观察产物酸酐羰基峰出现,核磁峰¹H NMR (300MHz, DMSO), δ8.6~7.2 (m, 7H), 说明产物

成功合成。说明产物成功合成。

[0062] (2) 将0.01mol式III产物加入到DMF烧瓶中,充分搅拌,再加入0.07mol二甲基-二乙醇胺,机械搅拌,在氮气保护下,室温反应2h,抽滤,用乙醇和水的混合溶液(乙醇和水的体积比为4:1)重结晶得到式IV产物。通过红外观察产物羧基峰出现,核磁峰 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO) δ 13.4 (s, 1H), 8.2~7.4 (m, 7H), 4.9 (d, 2H), 3.7 (d, 2H), 3.59 (m, 4H), 3.7 (m, 4H), 说明产物成功合成。

[0063] (3) 将上述0.036mol产物加入到50ml四氢呋喃中进行溶解,以0.002mol4-二甲氨基吡啶催化剂,0.002mol二环己基碳二亚胺为脱水剂,72℃反应5h,旋蒸除去溶剂,得到目标产品。通过红外观察产物羧基峰消失,酯基峰出现;核磁峰 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO), δ 13.77 (s, 1H), 8.1~7.21 (m, 35H), 4.82~4.72 (m, 14H), 3.7~3.45 (m, 32H), 1.26 (m, 30H), 采用Agilent Technologies GPC测得MS (m/z): 2004 (M+1)⁺, 说明产物成功合成。

[0064] 实施例4

[0065] 在黄灯实验室里,分别以实施例1-3制备得到的终产物和市场上量产的DETX为引发剂,与丙烯酸树脂、季戊四醇三丙烯酸酯和氟改性流平剂制得光固化涂料。用7cm×7cm的空白玻璃板在旋转匀胶机上进行涂布,转速500rpm,前烘100℃、2min,曝光量50mJ,曝光距离250,后烘250℃、30min,制得固化膜。参照GB/T 6739-2006测试固化膜的铅笔硬度,参照GB/T9286-1998测试固化膜的附着力,测试数据如表1。将固化膜溶解在乙腈溶液中,经过萃取纯化得到滤液,采用气相色谱质谱法(GC-MS)测试迁移率,测试结果如表1。

[0066] 表1

	引发剂	铅笔硬度	附着力	迁移率
[0067]	实施例 1	4H	2 级	0.069mg/kg
	实施例 2	4H	2 级	0.065 mg/kg
[0068]	实施例 3	4H	3 级	0.068 mg/kg
	DETX	4H	1 级	0.11 mg/kg

[0069] 由表1可以看出,本发明的光引发剂具有低的迁移率,迁移率低至0.07mg/kg以下。

[0070] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的超支化大分子光引发剂及其制备方法和应用,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。