



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117683014 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 12

(21) 申请号 202311674774.8

C08F 2/48 (2006.01)

(22) 申请日 2023.12.08

C08F 122/20 (2006.01)

(66) 本国优先权数据

C08F 122/14 (2006.01)

202311276049.5 2023.09.29 CN

C07D 409/06 (2006.01)

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市高新区凌工路2号

申请人 大连理工大学宁波研究院

(72) 发明人 陈鹏忠 杨赛鹤 李宇 樊江莉
彭孝军

(74) 专利代理机构 大连星海专利事务所有限公司 21208

专利代理师 郭海英

(51) Int. Cl.

C07D 335/16 (2006.01)

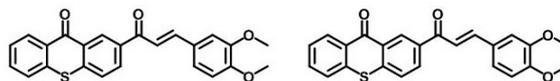
权利要求书1页 说明书9页 附图7页

(54) 发明名称

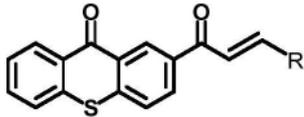
含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂及其制备与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂及其制备方法。本发明提供的光引发剂引入了含有取代基的查尔酮结构,使其吸收波长有更宽的范围,在290-425nm范围的波长均有吸收;此外,在365nm处具有较高的摩尔消光系数,在光照下可快速发生光降解,产生自由基,引发双键聚合。该光引发剂还在硫杂蒽酮母体上引入甲氧基或亚甲氧基作为供氢基团,允许在无需添加供氢体的情况下单组份使用,从而高效引发丙烯酸酯类单体聚合,避免了供氢体的使用而带来的气味、毒性等问题。



1. 含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂,其特征在於,所述光引发剂具有如下结构:

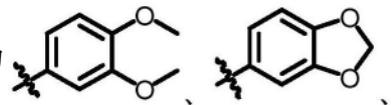


其中,R为含有取代基的苯基;所述取代基为甲氧基、亚甲二氧基、亚乙二氧基、亚丙二氧基、亚丁二氧基、亚戊二氧基、亚己二氧基或者亚庚二氧基。

2. 根据权利要求1所述的光引发剂,其特征在於,R为二甲氧基苯基、亚甲二氧基苯基、亚乙二氧基苯基、亚丙二氧基苯基、亚丁二氧基苯基、亚戊二氧基苯基、亚己二氧基苯基或者亚庚二氧基苯基。

3. 根据权利要求2所述的光引发剂,其特征在於,R为3,4-二甲氧基苯基、亚甲二氧基苯基、亚乙二氧基苯基或者亚丙二氧基苯基。

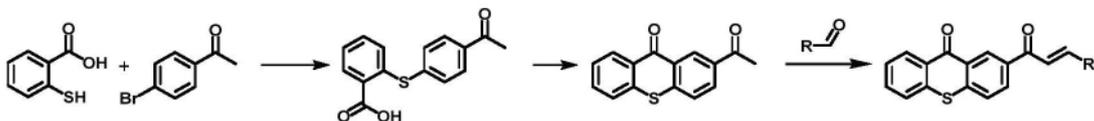
4. 根据权利要求3所述的光引发剂,其特征在於,R为



5. 根据权利要求4所述的光引发剂,其特征在於,R为



6. 根据权利要求1-5任意一项所述的含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,其特征在於,反应式和反应步骤如下:



硫代水杨酸、对溴苯甲醛在无水碳酸钾和铜粉的条件下反应得到2,4-硫代二苯甲醛;2,4-硫代二苯甲醛发生脱水反应得到2-乙酰基硫杂蒽酮;2-乙酰基硫杂蒽酮和 $\text{R}-\text{CHO}$ 通过羟醛缩合得到所述的光引发剂。

7. 根据权利6所述的制备方法,其特征在於,所述2-乙酰基硫杂蒽酮与 $\text{R}-\text{CHO}$ 的摩尔比为1:1-1.1。

8. 根据权利1-5任意一项所述的光引发剂在光固化领域的应用。

9. 根据权利1-5任意一项所述的光引发剂的应用,其特征在於,所述光引发剂单独或者与二苯基碘六氟磷酸铵协同引发丙烯酸酯类单体聚合。

含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光引发剂领域,尤其是涉及一种含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 光聚合技术涉及活性单体、低聚体和光引发剂在光照影响下的交联聚合,常用于薄膜制备。相比传统的热固化,这一方法在效率、能量消耗、环境友好性、成本和多功能性方面具有明显优势。该技术在多个应用场景中表现出广泛的适用性,包括功能性涂料、油墨、粘合剂、医疗用途、光刻和三维打印。

[0003] 在光源方面,除了传统的汞灯和汞灯,还有激光和脉冲光源。尽管汞灯具有较宽的光谱范围,但存在短寿命、高能耗和环境问题。相对而言,LED光源在能效、寿命和环境安全性方面具有优势,还能提供特定的光谱需求。

[0004] 光引发剂是光固化体系中不可或缺的部分,主要可分为自由基型和阳离子型。自由基光引发剂是指在光照条件下能产生自由基,并引发自由基聚合的一类化合物,是应用最为广泛的一种光引发剂。自由基型光引发剂分为裂解型(I型)和夺氢型(II型)两种,其中,硫杂蒽酮是目前最常见的夺氢型光引发剂之一。因其简单的合成途径、低成本和高引发效率而备受关注。硫杂蒽酮衍生物具有较低的三线态能量和较高的量子产率,并且很容易通过吸收光谱的调控来匹配光源的发射光谱,具有巨大的开发应用潜力。

[0005] 查尔酮的不饱和醛酮双键系统赋予其作为优秀的亲电试剂的能力,可以与多种核试剂进行反应。查尔酮在光的照射下可以吸收能量,并产生自由基或产生活泼的中间体,这些自由基或中间体进而引发聚合反应。其结构也可以进行一系列的化学改性,以获得具有不同性能的光引发剂。此外,这个不饱和双键也是查尔酮能够进一步转化为其他黄酮类化合物的关键结构。当硫杂蒽酮与查尔酮结构合并,所得到的光引发剂分子可能有以下的影响和应用:

[0006] **更宽的光吸收范围:**由于硫杂蒽酮和查尔酮都有吸收紫外-可见光的能力,合并后的分子可能会具有更宽的光吸收范围,此外,查尔酮的不饱和醛酮结构增加了分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收,也会使光引发剂的紫外-可见光吸收范围增大。这意味着它可能对更宽波长范围的光更敏感,可以被多种波长的光激活。

[0007] **高效的引发活性:**硫杂蒽酮是一种有效的光引发剂,并且能够产生自由基,从而启动光固化反应。含不同取代基的查尔酮结构的引入可能会增强其效率或改变其活性种类。此外,查尔酮部分可能增加分子间的 $\pi-\pi$ 堆叠相互作用,增大摩尔消光系数,增大光引发剂分子的活性,也会使光固化体系中单体的双键转化率增大。

[0008] **改善物料性能:**引入含不同取代基的查尔酮结构可能会影响硫杂蒽酮光引发剂在材料中的溶解度、分散性和相互作用,从而影响最终光固化材料的性能。

[0009] **分子设计的灵活性:**结合两种结构单元可以提供分子设计的灵活性,从而产生一系列的衍生物,以适应不同的应用需求。

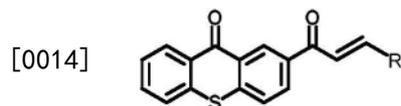
[0010] 综合而言,硫杂蒽酮和查尔酮的结合开创了光聚合应用的新领域。为了全面了解这一新型光引发剂的具体效能,特别是含不同取代基的查尔酮结构与硫杂蒽酮结合的光引发剂的性能,需要进一步的实验验证。

发明内容

[0011] 针对硫杂蒽酮的特性以及当前LED光引发剂的发展趋势,本发明的目的在于提供了一种低成本、高活性的UV-LED光引发剂及制备方法与应用。

[0012] 本发明的光引发剂硫杂蒽酮结构上对分子结构进行修饰,引入了含取代基的查尔酮结构。查尔酮的不饱和醛酮结构增加分子间的 π - π 堆叠相互作用以及分子的 π - π^* 跃迁吸收,从而可能会一定程度上扩展光引发剂的紫外-可见光吸收范围,使其对更宽波长范围的光更敏感;同时,含取代基的查尔酮的加入增大了光引发剂的摩尔消光系数、光固化效率和最终转化率。此外,引入在光引发聚合过程中可提供氢原子的甲氧基、亚加氧基,使之可以在不需要助引发剂存在的情况下单独引发光固化过程,避免叔胺等共引发剂小分子带来的毒性、气味、黄变等问题,同时对转化率和光固化率均有明显改善。

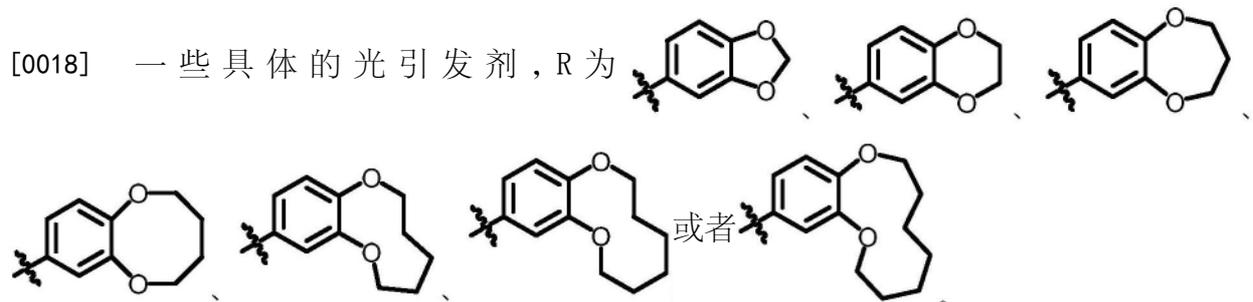
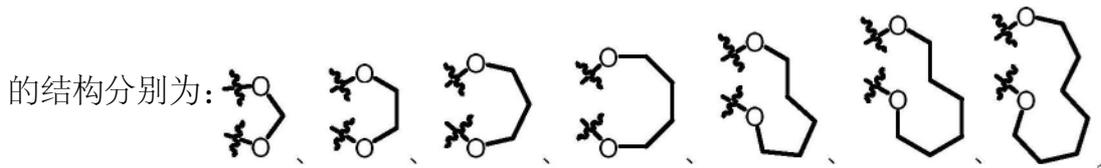
[0013] 本发明的技术方案如下:含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂,所述光引发剂具有如下结构通式:



[0015] R为含有至少一个取代基的苯基;所述取代基各自独立的为二甲氧基、亚甲二氧基、亚乙二氧基、亚丙二氧基、亚丁二氧基、亚戊二氧基、亚己二氧基或者亚庚二氧基。

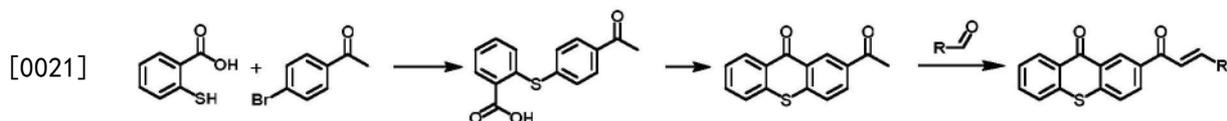
[0016] 一些具体的光引发剂,R为二甲氧基苯基、亚甲二氧基苯基、亚乙二氧基苯基、亚丙二氧基苯基、亚丁二氧基苯基、亚戊二氧基苯基、亚己二氧基苯基或者亚庚二氧基苯基。

[0017] 所述亚乙二氧基、亚丙二氧基、亚丁二氧基、亚戊二氧基、亚己二氧基、亚庚二氧基



[0019] 一些具体的光引发剂,R为二甲氧基苯基、亚乙二氧基苯基或者亚丙二氧基苯基。

[0020] 所述的含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,反应式和反应步骤如下:



[0022] 硫代水杨酸、对溴苯甲醛在无水碳酸钾和铜粉的条件下反应得到2,4-硫代二苯甲醛;2,4-硫代二苯甲醛发生脱水反应得到2-乙酰基硫杂蒽酮;2-乙酰基硫杂蒽酮和 $R-CHO$ 通过羟醛缩合得到所述的光引发剂。

[0023] 具体的,所述含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法:

[0024] a:制备2-乙酰基硫杂蒽酮

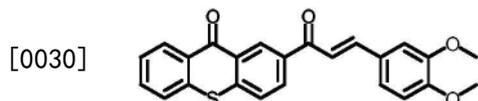
[0025] 在两口烧瓶中加入硫代水杨酸、对溴苯甲醛、无水碳酸钾、铜粉,以DMF为反应溶剂,搅拌溶解,升温至155℃,氮气保护下反应8h,冷却,过滤,滤液用稀盐酸酸化至pH<1,过滤,用大量的水洗涤滤饼,真空干燥,得到2,4-硫代二苯甲醛。

[0026] 在单口瓶中加入2,4-硫代二苯甲醛和7ml浓硫酸,在25℃搅拌30h,然后倒入冷水中,在100℃加热1h,冷却、过滤,用水洗涤滤饼,干燥,得到2-乙酰基硫杂蒽酮。

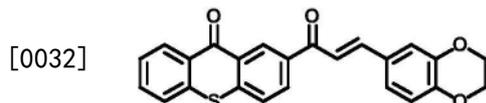
[0027] b:所述含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂的制备

[0028] 将带有 $R-CHO$ 2-乙酰基硫杂蒽酮和氢氧化钠溶解于干燥的甲醇溶液,并室温下避光搅拌20小时。采用薄层色谱监测反应进行,完全反应后加入水,经二氯甲烷萃取、干燥、旋干溶剂后得粗产物。将粗产物用无水乙醇进行重结晶得到终产物。其中,2-乙酰基硫杂蒽酮与 $R-CHO$ 的摩尔比为1:1-1.1。

[0029] 一种含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂结构:



[0031] 一种含查尔酮结构的硫杂蒽酮类光引发剂结构:



[0033] 本发明的有益技术效果:

[0034] 1、本发明提供的光引发剂在290-425nm范围的波长均有吸收,且在365nm附近有最大吸收,可以很好地与LED@365nm光源匹配。

[0035] 2、引入查尔酮结构使所得引发剂分子具有更宽的吸收光谱以及更大的摩尔消光系数,且其活性更高,光照后可快速发生光降解,引发丙烯酸酯双键固化。

[0036] 3、本发明所得的光引发剂不需要外加溶剂,可以直接溶于单体,也不需要助引发剂即可快速有效地引发单体发生自由基聚合,避免了溶剂挥发造成的环境污染,同时也可以避免小分子供氢体的使用而带来的气味、毒性等问题。

[0037] 4、本发明所提供的光引发剂在单独使用时,单体的双键转化率高于市售的光引发剂2-异丙基硫杂蒽酮(ITX)及二苯甲酮(BP)所引发的单体双键转化率。

附图说明

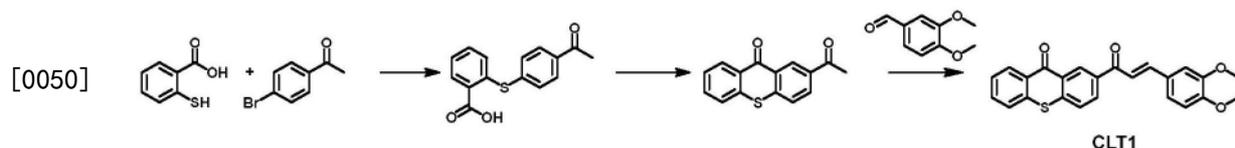
- [0038] 图1为本发明两种光引发剂的结构图。
- [0039] 图2为实施例1和2制备的光引发剂的紫外-可见吸收光谱图。
- [0040] 图3为实施例1制备的光引发剂光降解过程的紫外-可见吸收光谱图。
- [0041] 图4为实施例1-2制备的光引发剂及商用光引发剂ITX和BP在引发单体TPGDA发生光固化过程中的双键转化率曲线图。
- [0042] 图5为实施例1制备的光引发剂引发不同单体发生光固化过程中的双键转化率曲线图。
- [0043] 图6为实施例1制备的光引发剂与IOD以及NPG的协同作用引发单体TPGDA光固化过程中的双键转化率曲线图。
- [0044] 图7为实施例2制备的光引发剂引发不同单体发生光固化过程中的双键转化率曲线图。
- [0045] 图8为实施例2制备的光引发剂与IOD以及NPG的协同作用引发单体TPGDA光固化过程中的双键转化率曲线图。
- [0046] 图9为CLT1、CLT2、TX-DMAP分别引发单体TPGDA光固化过程中的双键转化率曲线图。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施方法对本发明进一步说明,实施例中的原料均通过市售得到,除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备均为技术领域内常规试剂、方法和设备。其中,所用单体TPGDA为二缩三丙二醇二丙烯酸酯,单体HDDA为1,6-己二醇二丙烯酸酯,TMPTA为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,w/w代表重量百分比。

[0048] 实施例1

[0049] 制备CLT1



[0051] a:2-乙酰基硫杂蒽酮的制备

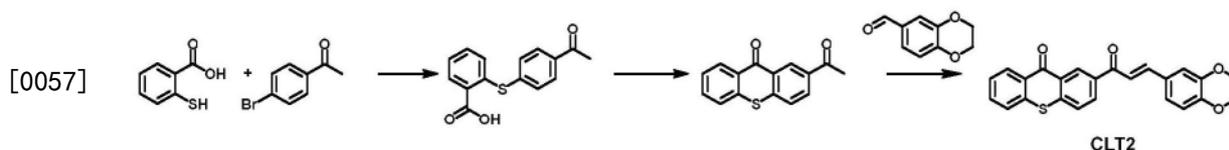
[0052] 1.1在三口烧瓶中加入硫代水杨酸(10.00g,64.86mmol)、对溴苯甲醛(11.74g,58.96mmol)、无水碳酸钾(17.93g,129.72mmol)、铜粉(749.36mg,11.79mmol)及DMF(120mL),搅拌溶解,升温至155℃,氮气保护下反应8h,TLC监测反应完全,冷却,过滤,滤液用稀盐酸酸化至pH<1,过滤,洗涤滤饼,真空干燥。所得产物可直接用于合成2-乙酰基硫杂蒽酮(9.687g,收率60.32%)。

[0053] 1.2取3.012g1.1的产物和20mL浓硫酸在27℃搅拌33h,倒入冷水中,在沸水浴上加热1h,冷却、过滤,用水洗涤滤饼,干燥,得到产物2-乙酰基硫杂蒽酮(1.682g,收率59.86%)。¹H NMR(400MHz,CDC13) δ9.17(d,J=1.7Hz,1H),8.67(d,J=8.0Hz,1H),8.44-8.14(m,1H),7.71(t,J=7.3Hz,2H),7.64(d,J=7.6Hz,1H),7.58(t,J=7.5Hz,1H),2.76(s,3H)。

[0054] b: 烧瓶中加入2-乙酰基硫杂蒽酮(300mg)、藜芦醛(215.64mg)、氢氧化钠(94.37mg), 甲醇(2.4mL)作溶剂, 室温搅拌20h, 加入100mL水, 用二氯甲烷萃取(3×30mL), 收集有机层, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去溶剂。用乙醇对所得粗产物进行重结晶去除杂质, 得到纯净的光引发剂CLT1。(90mg, 产率18.96%) $^1\text{H NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ 9.19 (s, 1H), 8.59 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 8.26 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 1H), 7.81 (d, $J=15.5\text{Hz}$, 1H), 7.65 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.61 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 7.56 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.51 (d, $J=6.7\text{Hz}$, 1H), 7.48 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H), 7.23 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 7.17 (s, 1H), 6.86 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.89 (s, 3H) .

[0055] 实施例2

[0056] 制备CLT2



[0058] a: 2-乙酰基硫杂蒽酮的制备同实施例1a的步骤。

[0059] b: 烧瓶中加入2-乙酰基硫杂蒽酮(300mg)、1,4-苯并二恶烷-6-甲醛(213.02mg)、氢氧化钠(94.37mg), 甲醇(2.4mL)作溶剂, 室温搅拌20h, 加入100mL水, 用二氯甲烷萃取(3×30mL), 收集有机层, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去溶剂。用乙醇对所得粗产物进行重结晶, 去除杂质得到纯净的光引发剂CLT2(102mg, 产率21.59%)。 $^1\text{H NMR}$ (600MHz, DMSO) δ 9.08 (d, $J=1.3\text{Hz}$, 1H), 8.49 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 8.46 (dd, $J=8.4, 1.4\text{Hz}$, 1H), 8.01 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.91-7.85 (m, 2H), 7.82 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.72 (d, $J=15.4\text{Hz}$, 1H), 7.64 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.41 (dd, $J=8.4, 1.4\text{Hz}$, 1H), 6.95 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 4.31 (dd, $J=13.1, 4.7\text{Hz}$, 4H) .

[0060] 测试例1

[0061] 将CLT1、CLT2两种光引发剂分子配置成浓度为 $20\mu\text{M}$ 的无水乙腈溶液, 注入光程为1cm的比色皿中, 使用紫外可见分光光度计(型号为:Cary 60UV-Vis)测试溶液的紫外-可见吸收光谱。测试结果如图2, 显示出本发明所得光引发剂分子CLT1、CLT2在290-425nm范围内均有较强的吸收。其最大吸收波长均位于365nm附近。通过朗伯比尔定律计算本发明所得光引发剂的摩尔消光系数(表1)。从表1中数据可以看出, CLT1与CLT2两种光引发剂均具有较高的摩尔消光系数。在365nm处的摩尔消光系数与最大波长处的摩尔消光系数差别不大, 说明两种光引发剂可以很好地与LED@365nm匹配, 在UV-LED光固化体系中可以快速引发体系发生固化。

[0062] 表1最大吸收波长与摩尔消光系数

| | $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ | $\epsilon_{\text{max}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $\epsilon_{365} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $\epsilon_{405} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
|-------------|------------------------------------|---|--|--|
| [0063] CLT1 | 367 | 25620 | 25610 | 6550 |
| CLT2 | 360 | 33660 | 33160 | 4060 |

[0064] 测试例2

[0065] 将实施例1-2制备的光引发剂分子分别配置成浓度为 $20\mu\text{M}$ 的无水乙腈溶剂, 注入光程为1cm的比色皿中, 使用365nm的LED光源进行辐照, 测试光照0s、5s、10s、15s、20s、25s、

30s后的紫外-可见吸收光谱,观察光引发剂分子随光照时间增加的降解情况。测试结果如图3所示,光引发剂分子在光照下有快速的降解现象,光照5s即观察到CLT1与CLT2吸收光谱均大幅下降,可以说明该引发剂分子在UV-LED固化体系中能起到快速引发聚合的效果。

[0066] 测试例3

[0067] 将本发明所得光引发剂CLT1、CLT2以及商用光引发剂ITX、BP分别与TPGDA配制含光引发剂0.1%w/w的混合液,取少许均匀涂在溴化钾盐片上,将其置于365nm的LED光源下进行辐照,用实时红外光谱仪测试并实时记录单体双键的变化情况。图4为测试结果,即光引发剂分子CLT1、CLT2、ITX、BP引发单体TPGDA聚合时的双键转化率。

[0068] 将本发明所得光引发剂分子CLT1、CLT2分别与TPGDA配制含光引发剂0.1%w/w、0.3%w/w、0.5%w/w的混合液,取少许均匀涂在溴化钾盐片上,将其置于365nm的LED光源下进行辐照,用实时红外光谱仪(型号:Nicolet 5700FT-IR spectroscopy)测试并实时记录单体双键的变化情况。由公式1计算光照300s时,单体的双键转化率。实验结果见表2。

[0069] $Conversion\% = (1 - S_t/S_0) \times 100\%$ 公式1

[0070] 其中, S_t 和 S_0 分别代表光照时间为t时刻和未光照树脂体系的特征峰的峰面积。

[0071] 表2单组份光引发剂引发单体聚合实验数据

| | PI (w/w) | 单体 | 时间/s | 转化率/% |
|--------|-------------|-------|------|-------|
| | CLT1 (0.1%) | TPGDA | 300 | 93 |
| | CLT1 (0.3%) | TPGDA | 300 | 95 |
| | CLT1 (0.5%) | TPGDA | 300 | 95 |
| [0072] | CLT2 (0.1%) | TPGDA | 300 | 95 |
| | CLT2 (0.3%) | TPGDA | 300 | 96 |
| | CLT2 (0.5%) | TPGDA | 300 | 96 |
| | ITX (0.1%) | TPGDA | 300 | 80 |
| | BP (0.1%) | TPGDA | 300 | 68 |

[0073] 从表2中可以看出,实施例1-2制备的两种光引发剂均能有效的引发单体TPGDA聚合,其中,CLT2引发单体TPGDA聚合时,双键转化率最高。固化体系中,含光引发剂浓度为0.1%w/w与0.5%w/w时,双键转化率差别不大,即本发明的光引发剂在用量较少的情况下也可以引发单体高效聚合。与商用光引发剂ITX和BP相比,本发明所得光引发剂引发TPGDA固化时,其双键转化率与转化速率均表现出良好的性质,且远高于ITX和BP。

[0074] 测试例4

[0075] 将本发明所得光引发剂CLT1分别与TPGDA、HDDA、TMPTA三种不同单体配制含光引发剂0.1%w/w的混合液,将光引发剂CLT1与TPGDA分别配置成含光引发剂0.1%w/w、0.3%w/w、0.5%w/w的混合液,取少许均匀涂在溴化钾盐片上,将其置于365nm的LED光源下进行辐照,用实时红外光谱仪测试并实时记录单体双键的变化情况。图5为测试结果,即光引发剂分子CLT1引发单体TPGDA、HDDA、TMPTA聚合时的双键转化率。由公式1计算光照300s时,单体的双键转化率,实验结果见表3。

[0076] 表3CLT1引发不同单体聚合实验数据

| | PI (w/w) | 单体 | 时间/s | 转化率/% |
|--------|-------------|-------|------|-------|
| | CLT1 (0.1%) | TPGDA | 300 | 93 |
| | CLT1 (0.1%) | HDDA | 300 | 75 |
| | CLT1 (0.1%) | TMPTA | 300 | 50 |
| | CLT1 (0.1%) | TPGDA | 180 | 90 |
| | CLT1 (0.1%) | HDDA | 180 | 71 |
| [0077] | CLT1 (0.1%) | TMPTA | 180 | 41 |
| | CLT1 (0.1%) | TPGDA | 300 | 93 |
| | CLT1 (0.3%) | TPGDA | 300 | 95 |
| | CLT1 (0.5%) | TPGDA | 300 | 95 |
| | CLT1 (0.1%) | TPGDA | 180 | 90 |
| | CLT1 (0.3%) | TPGDA | 180 | 93 |
| | CLT1 (0.5%) | TPGDA | 180 | 93 |

[0078] 从图5及表3中可以看出,光引发剂CLT1在引发单体TPGDA时聚合速率更快,单体双键转化率更高,聚合效果更优。

[0079] 测试例6

[0080] 将本发明所得光引发剂CLT1分别与NPG、IOD以及单体TPGDA混合配制CLT1/NPG/TPGDA混合溶液(含0.1%w/w的CLT1,0.5%w/w的NPG),CLT1/NPG/TPGDA混合溶液(含0.1%w/w的CLT1,1%w/w的NPG),CLT1/IOD/TPGDA混合溶液(含0.1%w/w的CLT1,0.5%w/w的IOD),CLT1/IOD/TPGDA混合溶液(含0.1%w/w的CLT1,1%w/w的IOD),CLT1/NPG/IOD/TPGDA混合溶液(含0.1%w/w的CLT1,0.5%w/w的NPG和0.5%w/w的IOD),取少许混合液均匀涂在溴化钾盐片上,使用365nm LED光源进行辐照,用实时红外光谱仪(型号:Nicolet 5700FT-IR spectroscope)测试并实时记录单体双键的变化情况,测试结果如图6所示。由公式1计算光照300s时,单体的双键转化率,实验结果见表4。

[0081] 表4CLT1与NPG、IOD配合引发单体聚合实验对比数据

| | PI (w/w) | 单体 | 时间/s | 转化率/% |
|--------|-------------------------------|-------|------|-------|
| | CLT1/NPG (0.1%/0.5%) | TPGDA | 300 | 93 |
| | CLT1/NPG (0.1%/1%) | TPGDA | 300 | 99 |
| | CLT1/IOD (0.1%/0.5%) | TPGDA | 300 | 94 |
| | CLT1/IOD (0.1%/1%) | TPGDA | 300 | 95 |
| [0082] | CLT1/NPG/IOD (0.1%/0.5%、0.5%) | TPGDA | 300 | 98 |
| | CLT1/NPG (0.1%/0.5%) | TPGDA | 180 | 92 |
| | CLT1/NPG (0.1%/1%) | TPGDA | 180 | 98 |
| | CLT1/IOD (0.1%/0.5%) | TPGDA | 180 | 91 |
| | CLT1/IOD (0.1%/1%) | TPGDA | 180 | 94 |
| | CLT1/NPG/IOD (0.1%/0.5%、0.5%) | TPGDA | 180 | 97 |

[0083] 从图6以及表4中可以直观地看出,在CLT1/NPG/IOD三组份体系中,双键的转化速率最快;在双组分CLT1/NPG/TPGDA混合溶液(含0.1%w/w的CLT1,1%w/w的NPG)中,TPGDA双键转化高达99%。由此可见,本发明所得光引发剂在光固化体系中有很好的应用前景。

[0084] 测试例7

[0085] 参照实施例5和6的方法,对CLT2进行同样的测试,测试结果如表5、图7-8所示。通过表5和图7-8的数据可以看出,光引发剂CLT2无论是单独使用还是与IOD、NPG配合对TPGDA

和HDDA在固化3min和5min时均具有较高的双键转化率。

[0086] 表5CLT2引发单体聚合实验对比数据

| | PI (w/w) | 单体 | 时间 (min) | 转化率 /% |
|----------------|-------------|-------|----------|--------|
| [0087] 不同浓度 | CLT2 (0.1%) | TPGDA | 3 | 92 |
| | CLT2 (0.3%) | TPGDA | 3 | 94 |
| | CLT2 (0.5%) | TPGDA | 3 | 94 |
| | CLT2 (0.1%) | TPGDA | 5 | 95 |
| | CLT2 (0.3%) | TPGDA | 5 | 96 |
| | CLT2 (0.5%) | TPGDA | 5 | 96 |
| 不同单体 | CLT2 (0.1%) | TPGDA | 3 | 92 |
| | CLT2 (0.1%) | HDDA | 3 | 89 |

| | | | | |
|------------------------------|------------------------------|-------|----|----|
| [0088] 多组分 | CLT2 (0.1%) | TMPTA | 3 | 22 |
| | CLT2 (0.1%) | TPGDA | 5 | 95 |
| | CLT2 (0.1%) | HDDA | 5 | 92 |
| | CLT2 (0.1%) | TMPTA | 5 | 30 |
| | CLT2/NPG(0.1%/0.5%) | TPGDA | 3 | 87 |
| | CLT2/NPG(0.1%/1%) | TPGDA | 3 | 91 |
| | CLT2/IOD(0.1%/0.5%) | TPGDA | 3 | 81 |
| | CLT2/IOD(0.1%/1%) | TPGDA | 3 | 86 |
| | CLT2/NPG/IOD(0.1%/0.5%/0.5%) | TPGDA | 3 | 91 |
| | CLT2/NPG(0.1%/0.5%) | TPGDA | 5 | 89 |
| | CLT2/NPG(0.1%/1%) | TPGDA | 5 | 92 |
| | CLT2/IOD(0.1%/0.5%) | TPGDA | 5 | 83 |
| | CLT2/IOD(0.1%/1%) | TPGDA | 5 | 88 |
| CLT2/NPG/IOD(0.1%/0.5%/0.5%) | TPGDA | 5 | 93 | |

[0089] 实施例8

[0090] 参照实施例5和6的方法,对ITX、BP进行同样的测试。

[0091] 表6 ITX引发单体聚合实验对比数据

[0092]

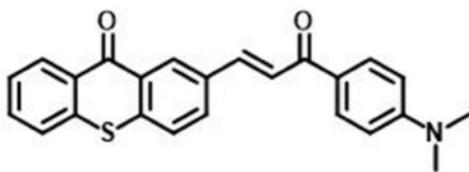
| | PI (w/w) | 单体 | 时间 (min) | 转化率 /% |
|------|-----------------------------|-------|----------|--------|
| 不同浓度 | ITX (0.1%) | TPGDA | 3 | 78 |
| | ITX (0.1%) | TPGDA | 5 | 80 |
| | BP (0.1%) | TPGDA | 3 | 61 |
| | BP (0.1%) | TPGDA | 5 | 68 |
| 不同单体 | ITX (0.1%) | TPGDA | 3 | 78 |
| | ITX (0.1%) | HDDA | 3 | 59 |
| | ITX (0.1%) | TMPTA | 3 | 32 |
| | ITX (0.1%) | TPGDA | 5 | 80 |
| | ITX (0.1%) | HDDA | 5 | 64 |
| | ITX (0.1%) | TMPTA | 5 | 35 |
| 多组分 | ITX/NPG(0.1%/0.5%) | TPGDA | 3 | 63 |
| | ITX/NPG(0.1%/1%) | TPGDA | 3 | 83 |
| | ITX/IOD(0.1%/0.5%) | TPGDA | 3 | 81 |
| | ITX/IOD(0.1%/1%) | TPGDA | 3 | 83 |
| | ITX/NPG/IOD(0.1%/0.5%/0.5%) | TPGDA | 3 | 82 |
| | ITX/NPG(0.1%/0.5%) | TPGDA | 5 | 65 |
| | ITX/NPG(0.1%/1%) | TPGDA | 5 | 85 |
| | ITX/IOD(0.1%/0.5%) | TPGDA | 5 | 83 |
| | ITX/IOD(0.1%/1%) | TPGDA | 5 | 85 |
| | ITX/NPG/IOD(0.1%/0.5%/0.5%) | TPGDA | 5 | 83 |

[0093] 测试结果如表6所示,通过对比表4-6的数据可以看出,CLT1和CLT2相比于ITX、BP均具有较高的引发双键转化的效率。

[0094] 实施例9

[0095] TX-DMAP为文献已经公开的化合物,结构如下式所示。将本发明所得光引发剂CLT1、CLT2、TX-DMAP分别与TPGDA配制成含光引发剂0.1% w/w的混合液,取少许均匀涂在溴化钾盐片上,将其置于365nm的LED光源下进行辐照,光功率密度为100mW/cm²,用实时红外光谱仪(型号:Nicolet 5700FT-IR spectroscope)测试并实时记录单体双键的变化情况。测试结果如图8和表7所示,即光引发剂分子CLT1、CLT2、TX-DMAP引发单体TPGDA聚合时的双键转化率。

[0096]



TX-DMAP

[0097] 表7引发TPGDA单体聚合实验对比数据

[0098]

| PI (w/w) | 单体 | 时间/s | 转化率 |
|----------------|-------|------|-----|
| CLT1 (0.1%) | TPGDA | 300 | 91 |
| CLT2 (0.1%) | TPGDA | 300 | 92 |
| TX-DMAP (0.1%) | TPGDA | 300 | 57 |

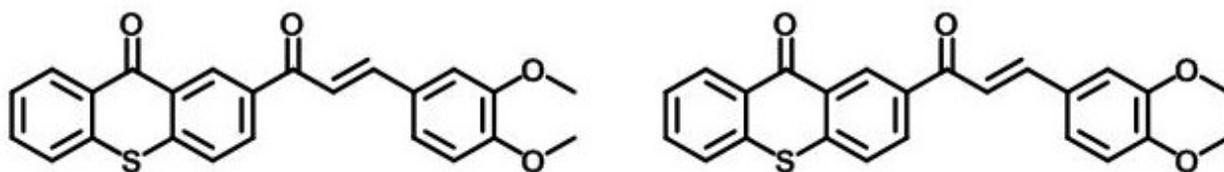


图 1

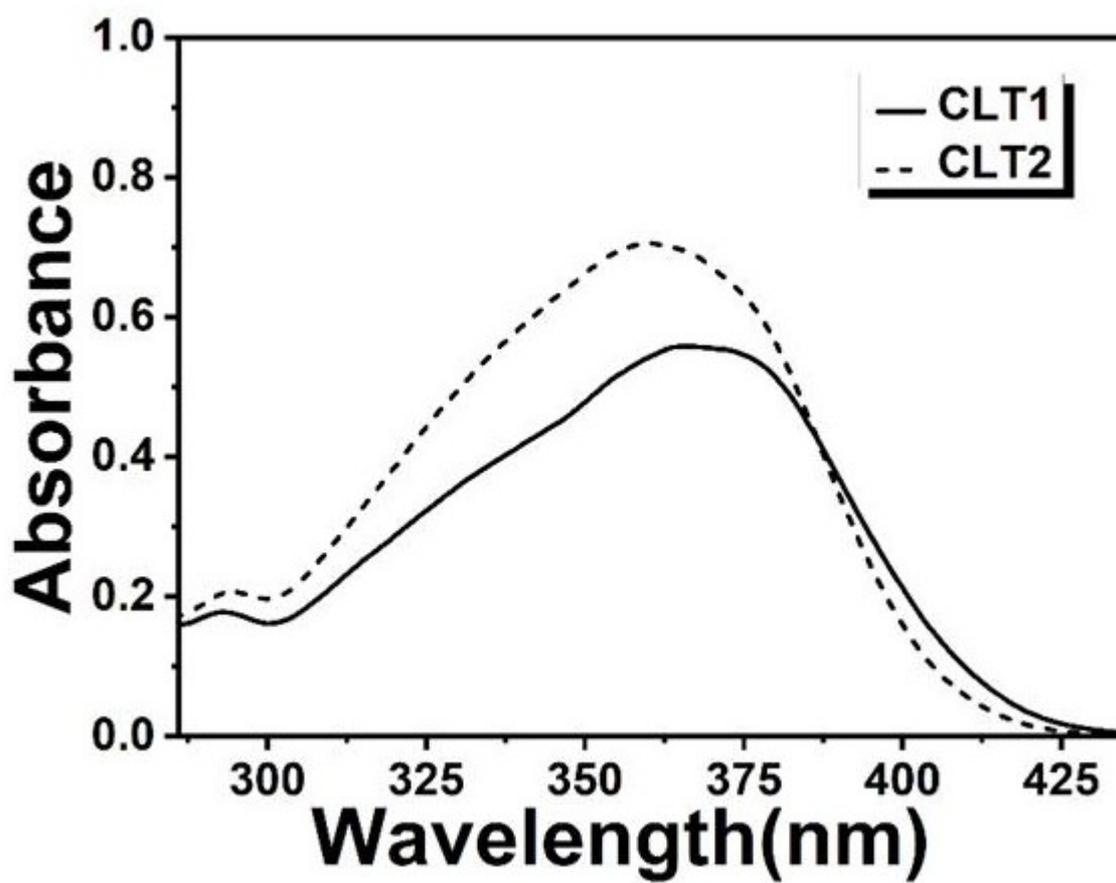


图 2

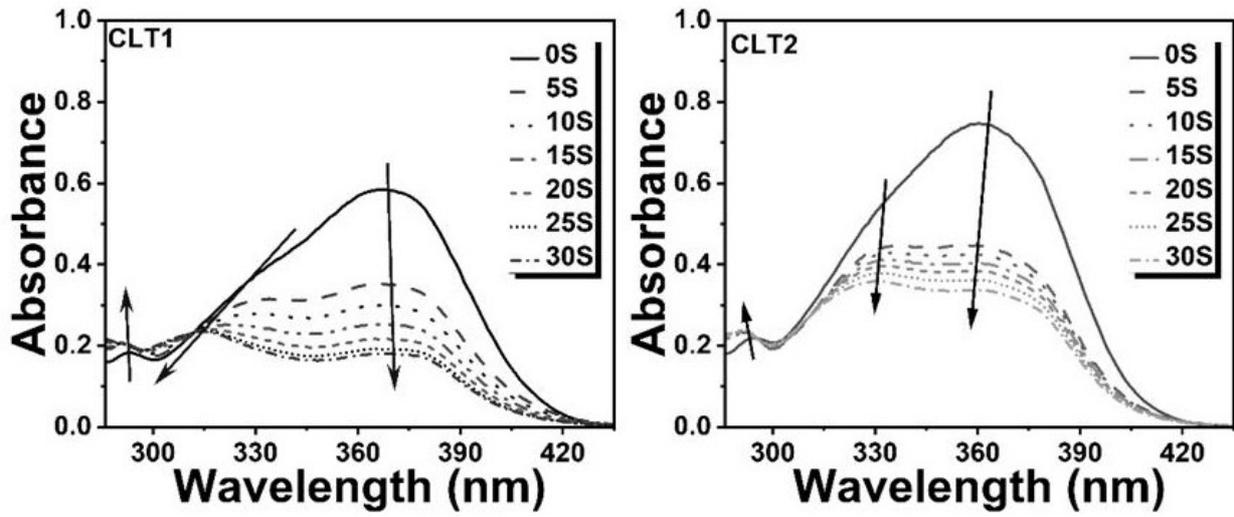


图 3

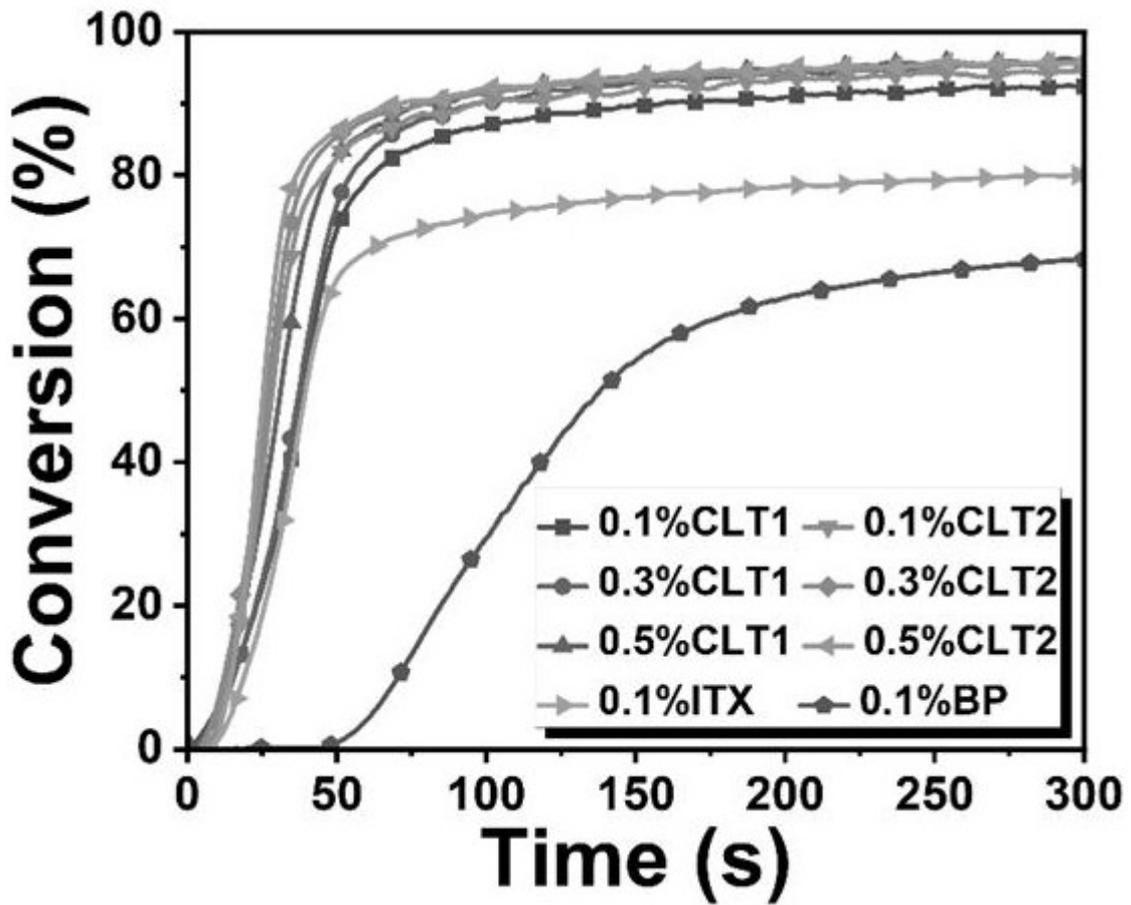


图 4

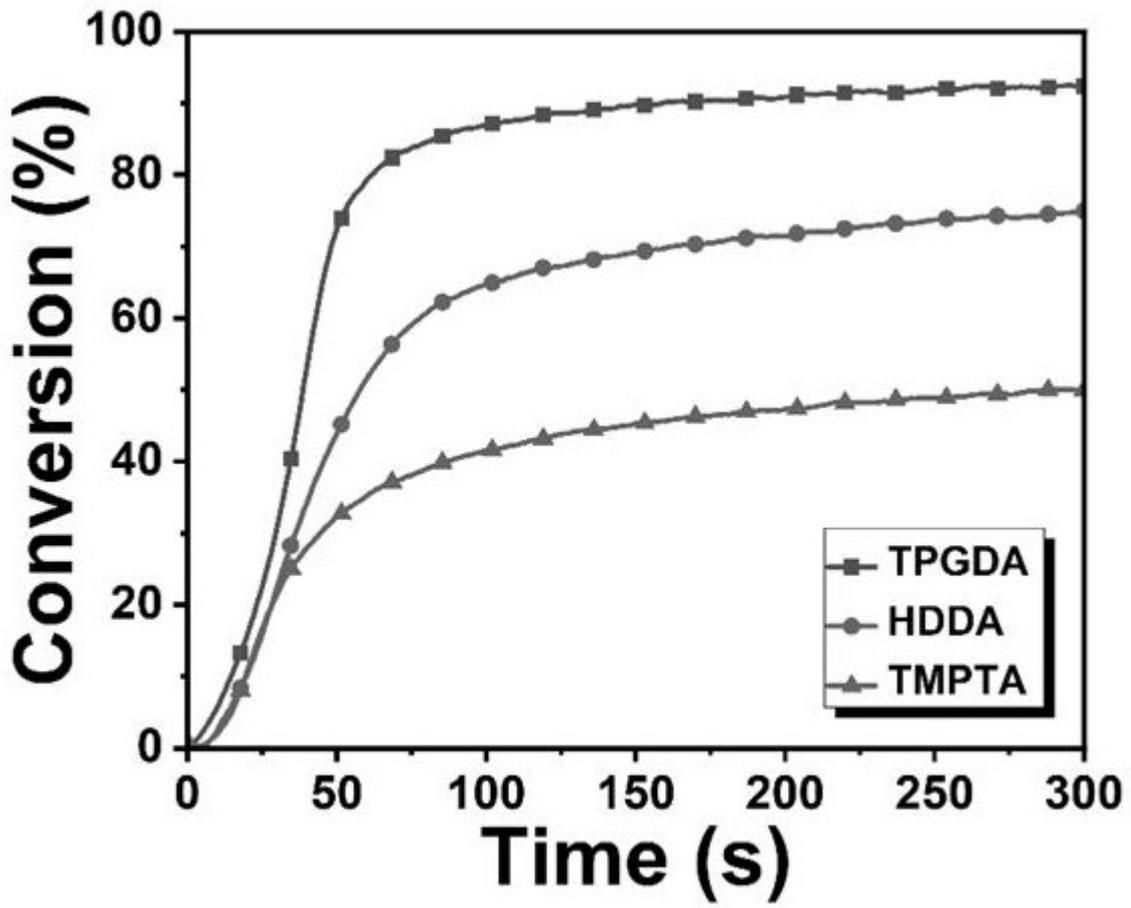


图 5

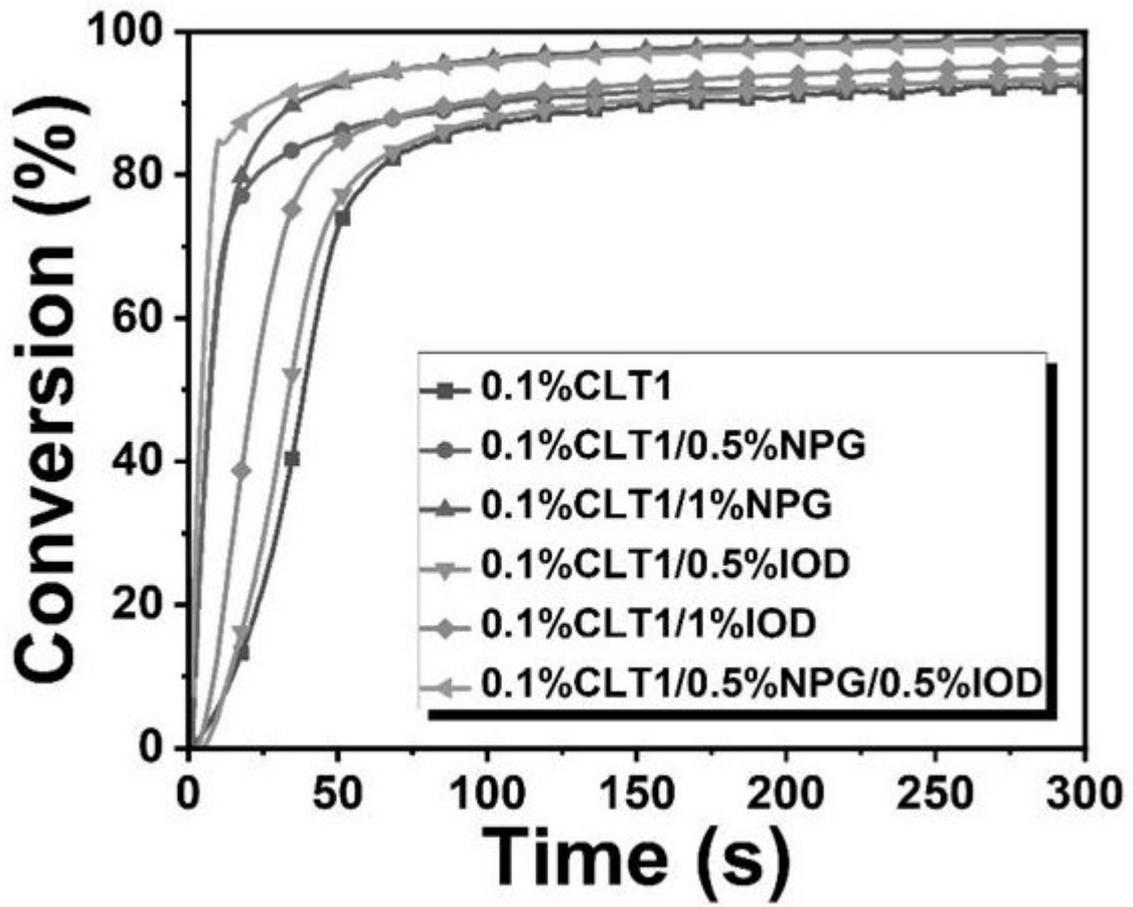


图 6

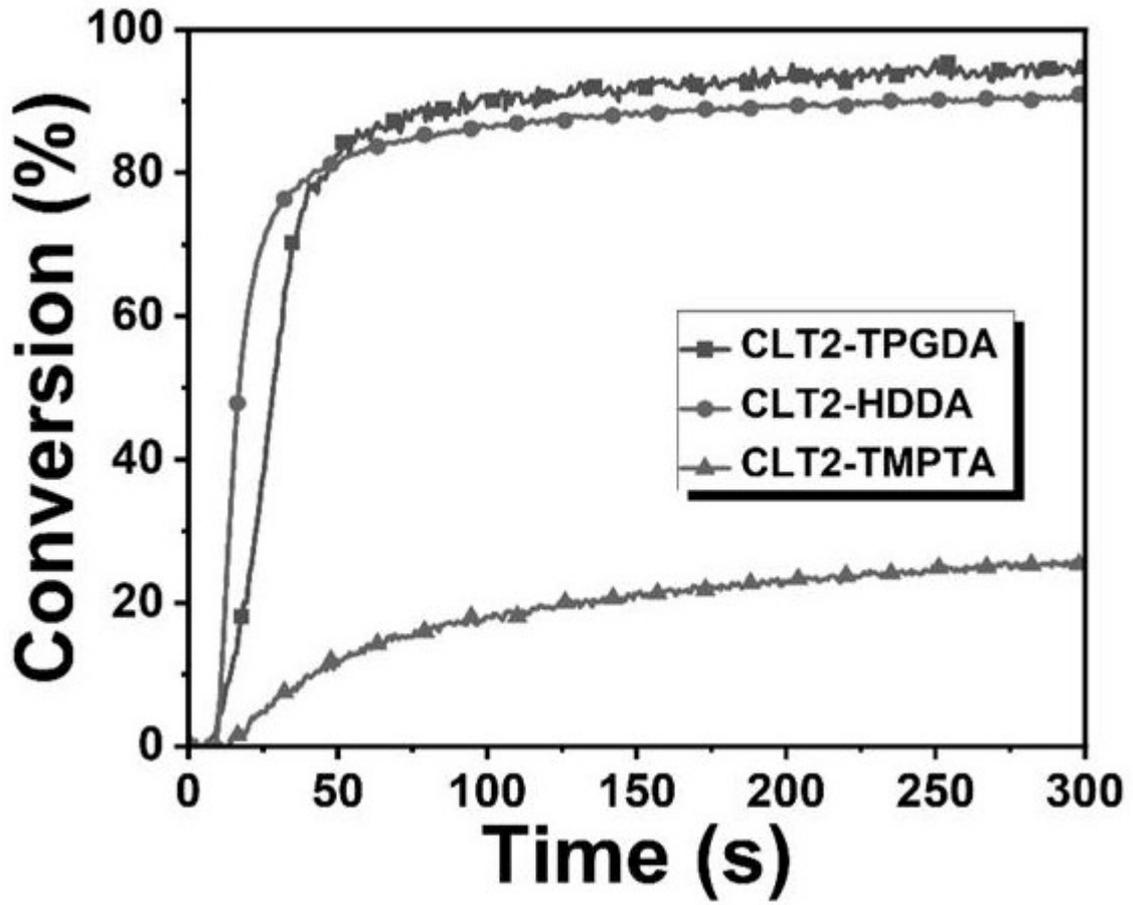


图 7

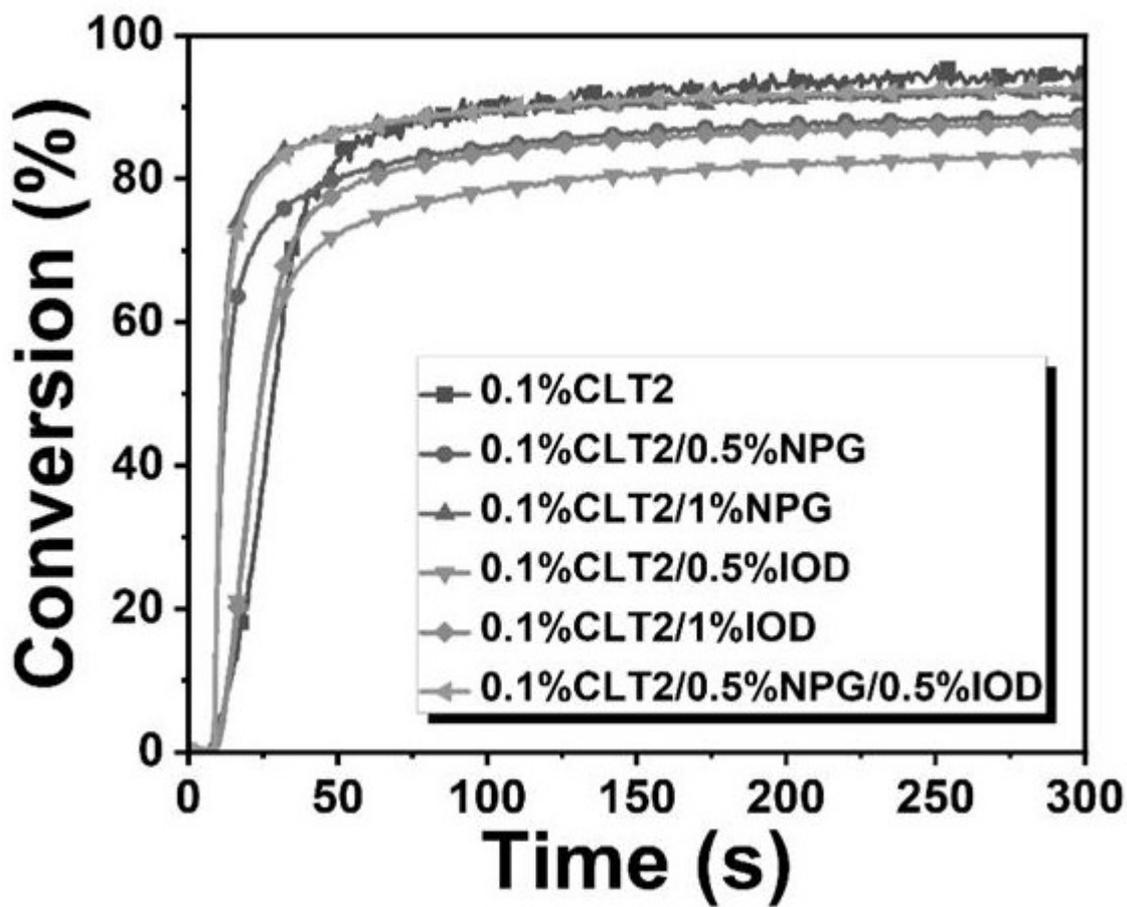


图 8

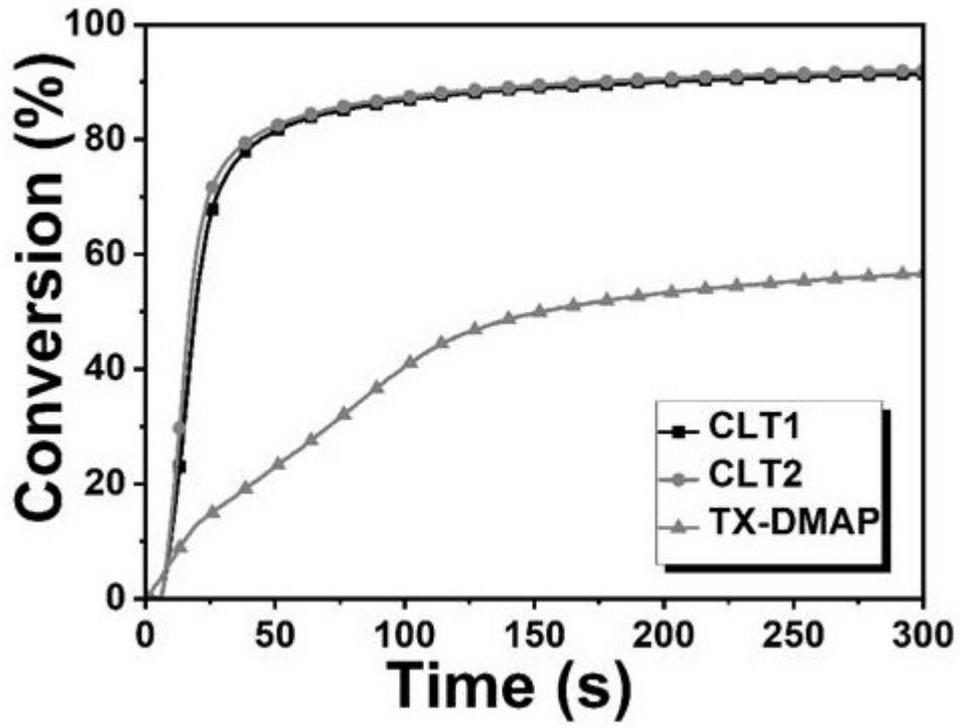


图 9