



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109535124 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201710648065.0

(22)申请日 2017.08.01

(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室

(72)发明人 杨金梁 尹祥祥 聂俊

(51)Int.Cl.

C07D 335/16(2006.01)

C09D 11/101(2014.01)

C09D 7/40(2018.01)

C09J 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种大分子硫杂蒽酮类光引发剂及其制备方法

(57)摘要

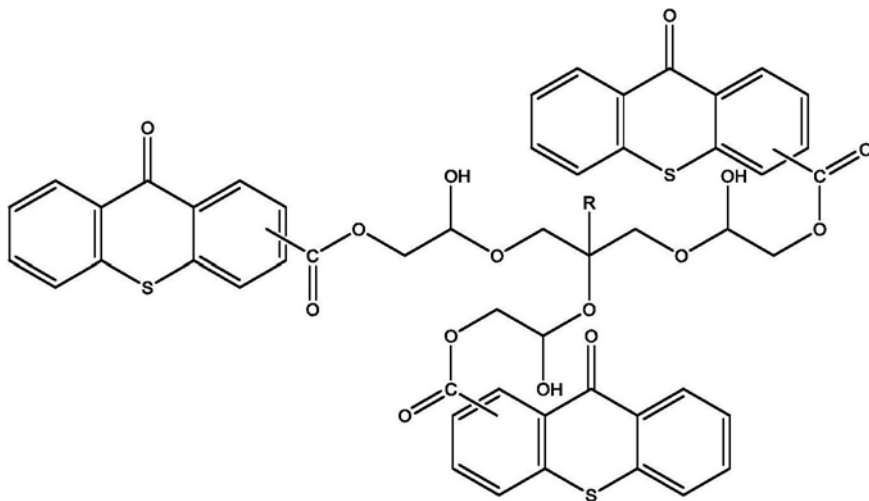
本发明属于感光高分子材料领域。本发明提供了一种大分子硫杂蒽酮类光引发剂,通过合成反应将小分子的硫杂蒽酮通过羧基开环氧反应合成大分子的光引发剂,大大降低小分子光引发剂体系的迁移带来的毒性、黄变和难闻的气味等问题。本发明提供了这种大分子硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,反应过程简单,反应条件温和,无溶剂,后处理简单并且容易纯化。

1. 一种大分子硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,其特征包括如下步骤:

步骤1) 将三缩水甘油醚放入250ml三口烧瓶中,加热到95℃,搅拌下开始慢慢滴加带羧基硫杂蒽酮引发剂与少量三苯基磷作催化剂,约滴加7小时滴加完毕,降温至90℃持续反应一段时间;

步骤2) 反应完成后无水硫酸钠干燥抽滤滤除去杂质,得到无色透明澄清液体;

所述大分子硫杂蒽酮类光引发剂的结构式为:



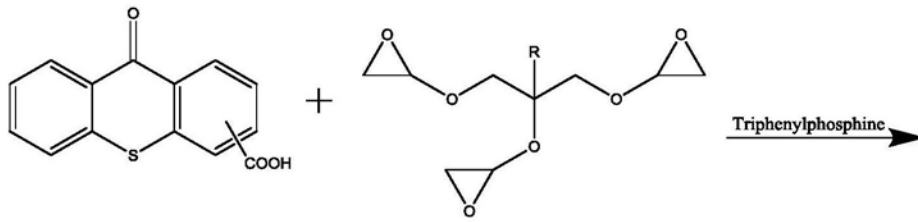
2. 如权利要求1所述的一种大分子硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,其特征包括:所述羧基可以在苯环的不同取代位置。

3. 如权利要求1所述的一种大分子硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,其特征包括:所述三缩水甘油醚的R基团可为不同基团。

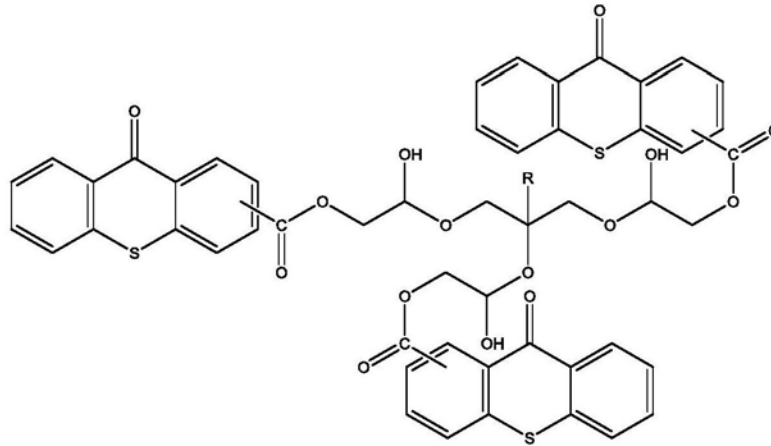
4. 如权利要求1所述的一种大分子硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,其特征包括:所述步骤1)中三缩水甘油醚与带羧基硫杂蒽酮反应物质量之比为1:3-1:2.8。

5. 如权利要求1所述的一种大分子硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,其特征包括:所述步骤1)中持续反应时间为5-7小时。





[0007]



[0008] 所述光固化引发剂制备方法,包括如下步骤:

[0009] 步骤1) 将三缩水甘油醚放入250ml三口烧瓶中,加热到95℃,搅拌下开始慢慢滴加带羧基硫杂蒽酮引发剂与少量三苯基磷作催化剂,约滴加7小时滴加完毕,降温至90℃持续反应一段时间;

[0010] 步骤2) 反应完成后无水硫酸钠干燥抽滤除去杂质,得到无色透明澄清液体;

[0011] 具体地,所述羧基可以在苯环的不同取代位置上;

[0012] 具体地,所述R基团可以为不同基团;

[0013] 具体地,所述步骤1) 中三缩水甘油醚与带羧基硫杂蒽酮反应物质量之比为1:3-1:2.8;

[0014] 具体地,所述步骤1) 中持续反应时间为5-7小时;

[0015] 本发明的有益效果是:将带羧基硫杂蒽酮光引发剂与缩水甘油醚反应,合成大分子的硫杂蒽酮类光引发剂,这类光引发剂在体系中使用相比小分子硫杂蒽酮类光引发剂毒性小、不黄变、气味小,对人和环境的危害更小也更加的环保。

[0016] 本发明提供了这种大分子硫杂蒽酮类光引发剂的制备方法,反应过程简单,反应条件温和,无溶剂,后处理简单并且容易纯化。

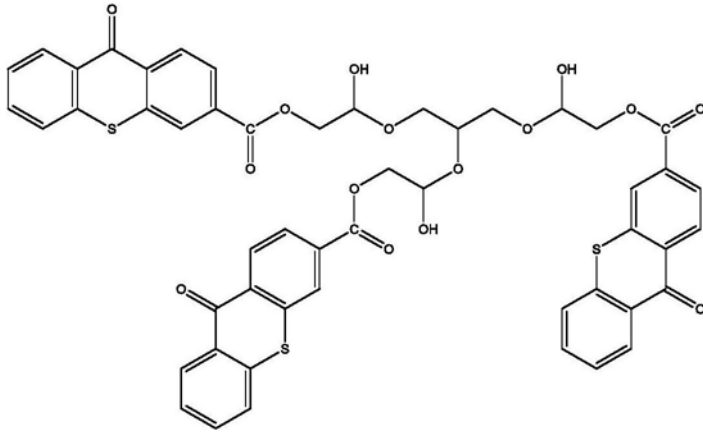
### 具体实施方式

[0017] 下列实施例详细说明本发明,但并不限制本发明的范围。

[0018] 实施例1:

[0019] 化合物1的结构式

[0020]



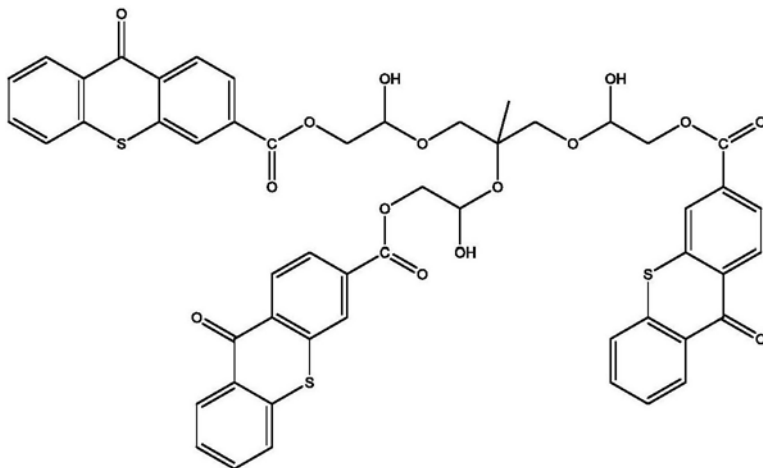
[0021] 将三缩水甘油醚放入250ml三口烧瓶中,加热到95℃,搅拌下开始慢慢滴加4-羧基硫杂蒽酮引发剂与少量三苯基磷作催化剂,约滴加7小时滴加完毕,降温至90℃持续反应一段时间,反应完成后无水硫酸钠干燥抽滤除去杂质,得到无色透明澄清液体;

[0022] 通过红外观察产物发现环氧峰消失,说明硫杂蒽酮已经成功反应上去了。

[0023] 实施例2

[0024] 化合物2的结构式为:

[0025]



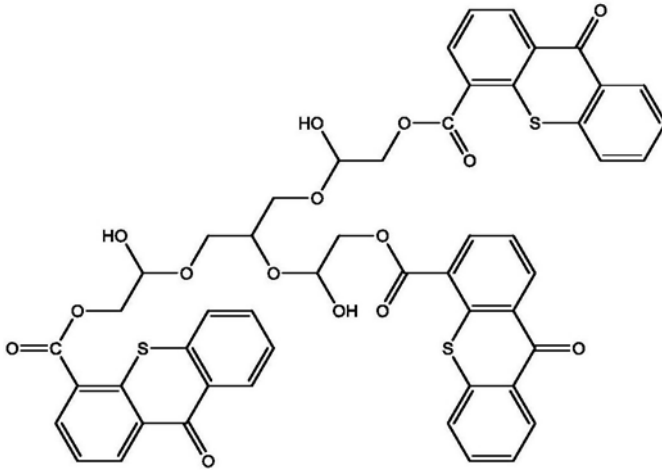
[0026] 将三羟甲基乙烷三缩水甘油醚放入250ml三口烧瓶中,加热到95℃,搅拌下开始慢慢滴加4-羧基硫杂蒽酮引发剂与少量三苯基磷作催化剂,约滴加7小时滴加完毕,降温至90℃持续反应一段时间,反应完成后无水硫酸钠干燥抽滤除去杂质,得到无色透明澄清液体;

[0027] 通过红外观察产物发现环氧峰消失,说明硫杂蒽酮已经成功反应上去了。

[0028] 实施例3

[0029] 化合物3的结构式为:

[0030]



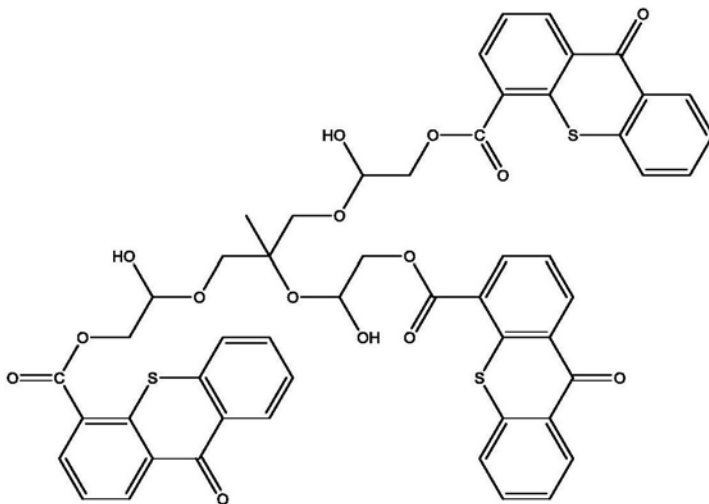
[0031] 将三缩水甘油醚放入250ml三口烧瓶中,加热到95℃,搅拌下开始慢慢滴加5-羧基硫杂蒽酮引发剂与少量三苯基磷作催化剂,约滴加7小时滴加完毕,降温至90℃持续反应一段时间,反应完成后无水硫酸钠干燥抽滤除去杂质,得到无色透明澄清液体;

[0032] 通过红外观察产物发现环氧峰消失,说明硫杂蒽酮已经成功反应上去了。

[0033] 实施例4

[0034] 化合物4的结构式为:

[0035]



[0036] 将三羟甲基乙烷三缩水甘油醚放入250ml三口烧瓶中,加热到95℃,搅拌下开始慢慢滴加5-羧基硫杂蒽酮引发剂与少量三苯基磷作催化剂,约滴加7小时滴加完毕,降温至90℃持续反应一段时间,反应完成后无水硫酸钠干燥抽滤除去杂质,得到无色透明澄清液体;

[0037] 通过红外观察产物发现环氧峰消失,说明硫杂蒽酮已经成功反应上去了。

[0038] 对比实施例5

[0039] 1、配制感光性树脂组合物

[0040] 按照如下比例和表1中的具体配方,配置感光树脂组合物:

[0041] A: 丙烯酸酯共聚物(100质量份)

[0042] B: 光引发剂(5质量份)

[0043] 表1:

	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	比 较 例 1
A	100	100	100	100
[0044] B1(产物 1)	5			
B2(产物 2)		5		
B3(产物 3)			5	
B4 (ITX)				5

[0045] 2、成膜性能测试

[0046] 将上述组合物避光搅拌混合均匀后,取料于PET模板上,利用线棒涂膜,形成膜厚约10 $\mu$ m的涂膜,然后用汞灯光源(光强240mJ/cm<sup>2</sup>)对涂膜进行曝光,曝光时间120s,观察其是否能够固化成膜。

[0047] 测试结果如表2中所示:

[0048] 表2

	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	比 较 例 1
[0049] 是否固化 成膜	是	是	是	是

[0050] 3、迁移性测试

[0051] 分别配制上述配方,将它们分别注入30mm\*4mm\*1mm的硅胶垫模具中,在UV固化箱中光照3min,光强为30mw/cm<sup>2</sup>。然后将样条粉碎,各取0.1g,用10ml乙腈在室温条件下萃取4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ITX的相对迁移率。

[0052]  $C=A/(\epsilon \times b)$  式(1)

[0053]  $R=C_{\text{产物}}/C_{\text{ITX}} \times 100\%$  式(2)

[0054] 其中C为萃取液中引发剂的浓度(mol·L<sup>-1</sup>);A为吸光度; $\epsilon$ 为摩尔消光系数(L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>);b为样品池厚度(cm);C<sub>产物</sub>为萃取液中产物的浓度;C<sub>ITX</sub>为萃取液中ITX的浓度;R为大分子引发剂的相对迁移率。

[0055] 测试结果如表3中所示:

[0056] 表3:

	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	比 较 例 1
[0057] 迁移率/R	23	25	20	100

[0058] 在同等条件下,合成物的迁移率仅为ITX的20-25%,大大降低了固化膜的毒性,这

说明大分子硫杂蒽酮类引发剂可以有效的降低引发剂的迁移,降低其带来的毒性气味黄变等问题。