



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115819643 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202211521553.2

(22) 申请日 2022.11.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115819643 A

(43) 申请公布日 2023.03.21

(73) 专利权人 北京化工大学
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15
号北京化工大学材料科学与工程学院

(72) 发明人 常银成 刘瑞鑫 聂俊

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401
专利代理师 巴晓艳

(51) Int. Cl.

C08F 2/46 (2006.01)

C07D 209/90 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111454598 A, 2020.07.28

CN 115304539 A, 2022.11.08

KR 101476639 B1, 2014.12.26

审查员 刘琼琼

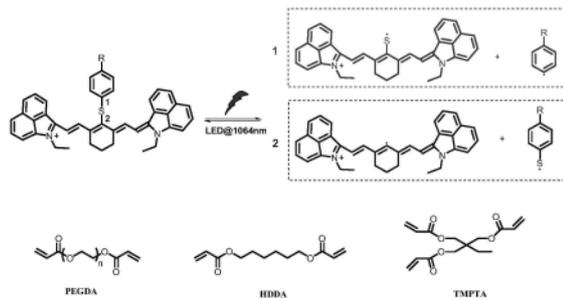
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

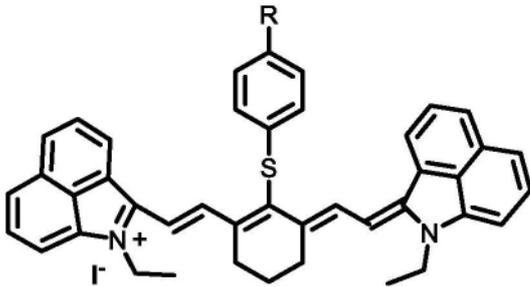
一种含硫花菁分子作为光引发剂的应用

(57) 摘要

本发明属于光聚合和光固化领域涉,提供了一种含硫花菁分子作为近红外二区光聚合引发剂的应用。含硫花菁分子有如下图1所示的结构,是一种Type I型光引发剂。在光辐照条件下,花菁分子按照1、2两种断裂形成自由基,可以高效引发单体的光聚合反应。与传统商业光引发剂相比,本发明提供的光引发剂在近红外二区有较强的吸收,本身安全无毒,不需要任何其他助剂,在1064nm光辐照断裂后形成自由基,可引发单体光聚合。由于近红外二区光(1000-1700nm)具有较好的组织穿透性和生物安全性,因此本引发剂在生物原位聚合领域会表现出极大的优势。



1. 一种含硫花菁类光引发剂在光聚合领域的应用,其特征在于含硫花菁在近红外二区有较强的吸收,同时能分散在单体中,在光辐照下,无需添加其他助剂,在单组份条件下,含硫花菁类光引发剂即可断裂生成自由基引发单体的光聚合反应,具有通式I所示结构:



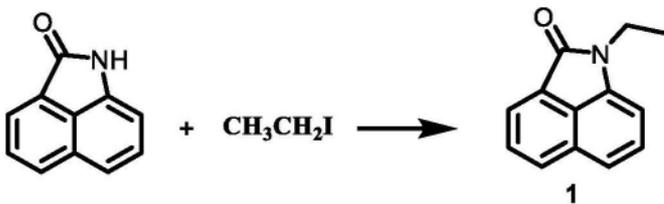
通式 I

通式I中:R是烷基、卤原子、硝基。

2. 如权利要求1所述的含硫花菁类光引发剂在光聚合领域的应用,其特征在于,所述含硫花菁类光引发剂的具体制备步骤如下:

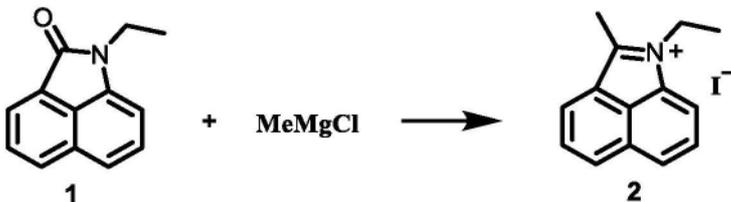
(1) 化合物1的合成

称取1,8-萘内酰亚胺和氢化钠,在氮气的保护下,加入无水DMF作溶剂,将混合物冷却到0℃,在该温度下搅拌10min,随后逐滴滴加碘乙烷,在室温下反应3h,反应结束后加入盐水洗涤,并用乙酸乙酯萃取得有机层,再加入无水硫酸钠干燥,将无水硫酸钠过滤掉,旋蒸除去乙酸乙酯,然后通过柱层析纯化粗产物,最终得到化合物1,其中1,8-萘内酰亚胺、氢化钠与碘乙烷投料摩尔比为1:1.5:1.2;



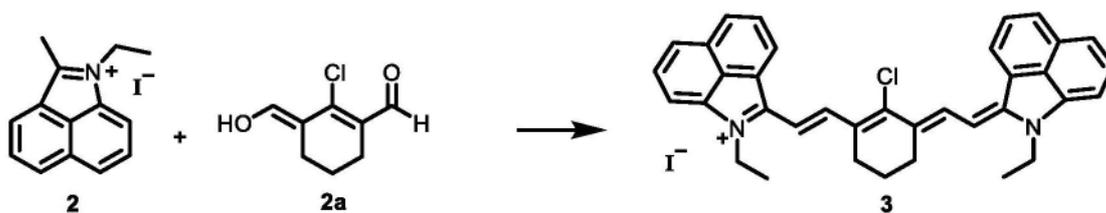
(2) 化合物2的合成

称取化合物1溶于无水THF中,在氮气保护下,逐滴滴加甲基氯化镁,温度升至60℃,反应1h,冷却至室温后加入盐酸,旋蒸除THF,添加碘化钾溶液得红褐色沉淀,过滤得化合物2,其中化合物1与甲基氯化镁投料摩尔比为1:1-1:1.2;



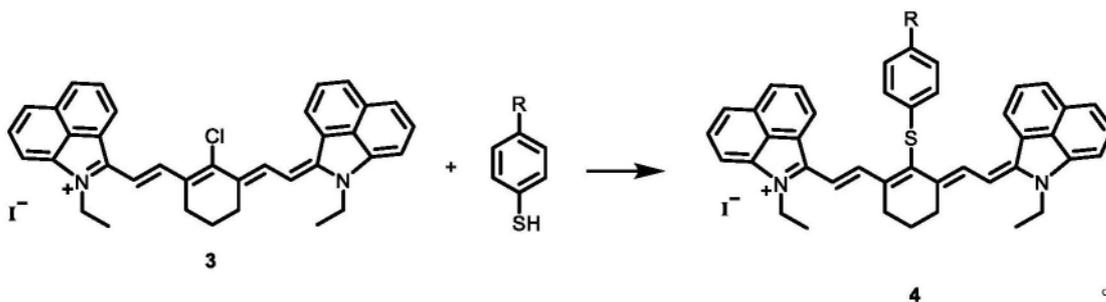
(3) 化合物3的合成

称取化合物2与2-氯-1-甲酰基-3-羟亚甲基环己烯2a,加入醋酸溶液,三乙胺和醋酸酐,温度升至60℃,反应30min,冷却至室温后加入乙酸乙酯,生成黑色沉淀,在乙醇中重结晶,过滤得化合物3,其中化合物2和2-氯-1-甲酰基-3-羟亚甲基环己烯2a投料摩尔比为2:1;



(4) 含硫花菁类光引发剂4的合成

称取化合物3溶解在DMF中,称取苯硫醇溶解在DMF中,在冰浴中逐滴添加到化合物3中,在氮气保护下,温度升至70℃,反应3.5h,冷却至室温,旋蒸除溶剂得黑色固体,将固体混合物溶解在少量二氯甲烷中,并逐滴添加到快速搅拌的正己烷溶液中得黑色沉淀含硫花菁类光引发剂,其中化合物3和苯硫醇投料摩尔比为1:6



一种含硫花菁分子作为光引发剂的应用

技术领域

[0001] 本发明属于光聚合和光固化领域,具体涉及一种含硫花菁分子作为光引发剂的应用。

背景技术

[0002] 光聚合技术因其快速高效、绿色环保等特点已经广泛应用于涂料、印刷油墨、3D打印、牙疗、光刻、激光成像等领域。但随着时代的发展,社会对光聚合技术的要求也在不断增加。随着对环保要求的不断提高,传统的小分子光引发剂的光源-高压汞灯,因其能耗高、光源利用率低、固化深度有限、寿命短且易产生汞污染和臭氧等,即将被市场淘汰。取而代之的是新型环保的LED光源($\geq 365\text{nm}$)。目前提出的光引发体系,大多数体系能够在可见光下引发聚合。而近红外光照射($>700\text{nm}$)的使用仍然是一个挑战,因为低光子能量降低了潜在的光化学反应性,但提高了反应安全性。同时,近红外光聚合策略可以解决与UV固化相关的主要毒性和固化深度问题。使用700nm以上的较长波长,特别是近红外二区的光是非常方便和有利的。因此,近红外二区光引发剂的开发和应用,在环境保护和安全性方面具有巨大的优势。

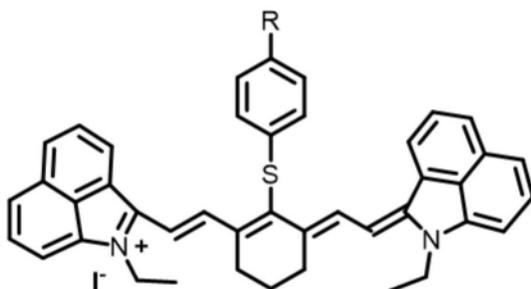
[0003] 针对这些问题,本发明提出利用含硫花菁分子作为光引发剂。在花菁分子上修饰上弱的C-S键,在光辐照下,吸收光子的能量,不同的结构中能量较低的C-S键先发生均裂,生成相应的碳自由基和硫自由基可高效引发不饱和单体自由基聚合。与传统商业光引发剂相比,本发明提供的光引发剂可在1064nm光的辐照下,不需要任何其他助剂,在光下断裂成自由基,直接引发单体光聚合。同时由于近红外光的穿透深度比紫外光和可见光高,有望实现深层聚合,并进一步应用到生物体的原位聚合中。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种新型含硫花菁分子类光引发剂,是一种新型的近红外二区类光引发剂,该引发剂除了在近红外二区具有较强的吸收,可以利用近红外二区光辐照聚合,同时引发体系简单,不需要任何其他助剂即可引发光聚合反应,满足日益增长的光引发剂安全无毒环保的需求。

[0005] 一种含硫花菁分子类光引发剂,其特征在于在七甲川花菁的中间位置修饰上含有不同取代基的C-S键。具有通式I所示结构:

[0006]



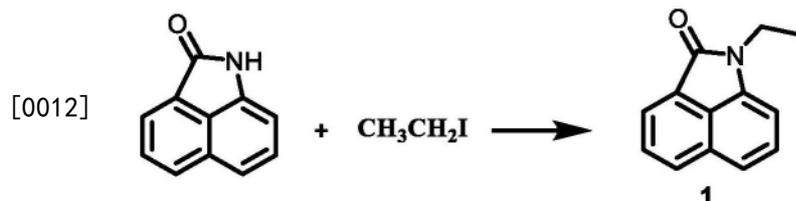
[0007] 通式I中:R是烷基、卤原子、硝基。

[0008] 在光辐射条件下,含硫花菁分子断裂形成硫自由基或苯自由基,可以高效引发单体的光聚合反应。

[0009] 本发明所提出的含硫花菁类光引发剂的制备方法,具体步骤如下:

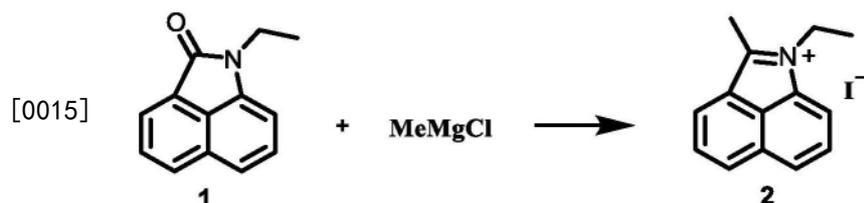
[0010] (1) 化合物1的合成

[0011] 称取1,8-萘内酰亚胺和氢氧化钠,在氮气的保护下,加入无水DMF作溶剂,将混合物冷却到0℃,在该温度下搅拌10min,随后逐滴滴加碘乙烷,在室温下反应3h,反应结束后加入盐水洗涤,并用乙酸乙酯萃取得有机层,再加入无水硫酸钠干燥,将无水硫酸钠过滤掉,旋蒸除去乙酸乙酯,然后通过柱层析纯化粗产物,最终得到化合物1,其中1,8-萘内酰亚胺、氢氧化钠与碘乙烷投料摩尔比为1:1.5:1.2;



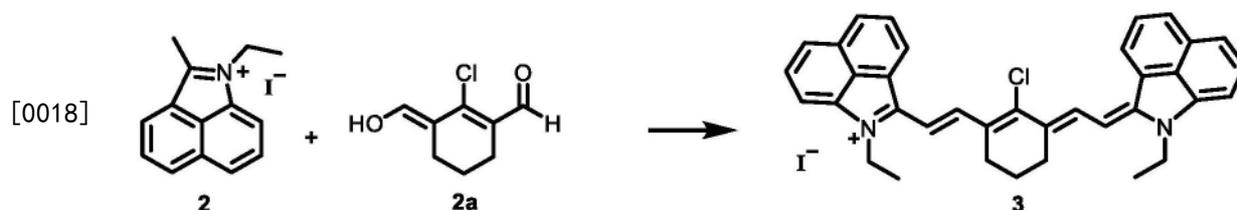
[0013] (2) 化合物2的合成

[0014] 称取化合物1溶于无水THF中,在氮气保护下,逐滴滴加甲基氯化镁,温度升至60℃,反应1h,冷却至室温后加入盐酸,旋蒸除THF,添加碘化钾溶液得红褐色沉淀,过滤得化合物2,其中化合物1与甲基氯化镁投料摩尔比为1:1-1:1.2;



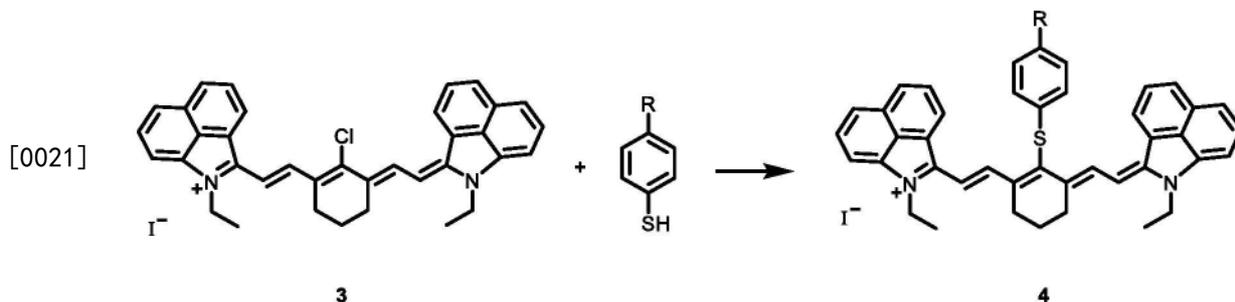
[0016] (3) 化合物3的合成

[0017] 称取化合物2与2-氯-1-甲酰基-3-羟亚甲基环己烯2a,加入醋酸溶液,三乙胺和醋酸酐,温度升至60℃,反应30min,冷却至室温后加入乙酸乙酯,生成黑色沉淀,在乙醇中重结晶,过滤得化合物3,其中化合物2和2-氯-1-甲酰基-3-羟亚甲基环己烯2a投料摩尔比为1:1;



[0019] (4) 含硫花菁类光引发剂4的合成

[0020] 称取化合物3溶解在DMF中,称取苯硫醇溶解在DMF中,在冰浴中逐滴添加到化合物3中,在氮气保护下,温度升至70℃,反应3.5h,冷却至室温,旋蒸除溶剂得黑色固体。将固体混合物溶解在少量二氯甲烷中,并逐滴添加到快速搅拌的正己烷溶液中得黑色沉淀含硫花菁类光引发剂,其中化合物3和苯硫醇投料摩尔比为1:6。



[0022] 下面结合实施例对本发明提供的方案进行详细的说明。但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

附图说明

[0023] 图1为含硫花菁分子的化学结构通式。

[0024] 图2为取代基为乙基的含硫花菁分子的紫外吸收光谱。

[0025] 图3为取代基为乙基的含硫花菁分子作为光引发剂的示意图和不同单体的化学结构式。

[0026] 图4为取代基为乙基的含硫花菁分子作为光引发剂引发不同单体的光聚合动力学曲线。

具体实施方式

[0027] 实施例1:

[0028] 含硫花菁类光引发剂的制备。具体步骤如下:

[0029] (1) 化合物1的合成

[0030] 称取NaH (360mg, 9mmol) 加到1,8-萘内酰亚胺 (1.015g, 6mmol) 中,在氮气的保护下,加入15ml无水DMF,将混合物冷却到0℃,在该温度下搅拌10min,逐滴滴加碘乙烷 (1.123g, 7.2mmol),在室温下反应3h,反应结束后加入盐水洗涤,乙酸乙酯萃取得有机层,再加入无水硫酸钠干燥,过滤掉无水硫酸钠,旋蒸除溶剂,通过柱层析纯化粗产物,最终得1 (0.986g, 83.4%)。

[0031] (2) 化合物2的合成

[0032] 称取化合物1 (986mg, 5mmol) 溶于20ml无水THF,在氮气保护下,逐滴滴加甲基氯化镁 (3M in THF) (2ml, 6mmol),然后在60℃下反应1h,冷却后加入盐酸 (2M, 10ml),旋蒸除溶剂,加入碘化钾溶液 (1M, 5ml) 得砖红色沉淀,过滤得化合物2 (0.976g, 51%)。

[0033] (3) 化合物3的合成

[0034] 称取化合物2 (323mg, 1mmol) 和2-氯-1-甲酰基-3-羟亚甲基环己烯 (86mg, 0.5mmol),加入1ml醋酸溶液、0.5ml三乙胺和0.5ml醋酸酐,在60℃下反应30min,冷却至室温后添加10ml乙酸乙酯,过滤得黑色沉淀,在乙醇中重结晶过滤得化合物3 (0.303g, 92.5%)。

[0035] (4) 含硫花菁类光引发剂的合成 (以取代基为乙基为例)

[0036] 称取化合物3 (88mg, 0.135mmol) 溶解在20mL DMF中,然后称取4-乙基苯硫酚 (93.2mg, 0.675mmol) 溶解在5mLDMF中,在冰浴条件下逐滴添加到化合物3中,在氮气氛下,

温度升至70℃,反应3.5h,反应结束后冷却至室温,旋蒸去除溶剂得黑色固体。将固体混合物溶解在少量二氯甲烷中,逐滴添加到强烈搅拌的己烷中得黑色固体沉淀即含硫花菁类化合物(85.3mg,83%)。

[0037] 实施例2:

[0038] 优选的,如图3,我们选择带有乙基取代基的含硫花菁分子引发剂,选择带带有两个双键的PEGDA和HDDA,带有三个双键的TMPTA作为聚合单体。称取20mg花菁分子,分别溶于1g PEGDA、HDDA、TMPTA单体中,配置质量分数为2%的引发剂-单体混合体系。然后在2.5W/cm² 1064nm灯辐照下,用实时红外测定其光聚合动力学曲线。

[0039] 实验结果如图4所示,花菁分子在光辐照下,PEGDA、HDDA两种单体的双键发生快速的转化,且最终的转化率达到90%以上,TMPTA的转化率达到50%左右。说明花菁分子作为光引发剂,可以高效的引发PEGDA、HDDA两种单体的光聚合。

[0040] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

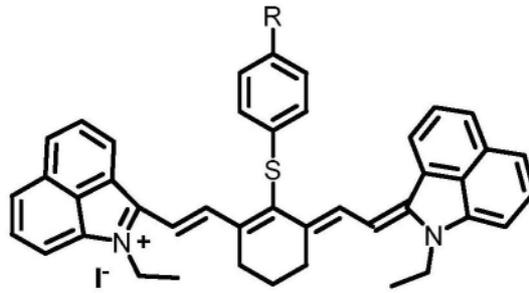


图1

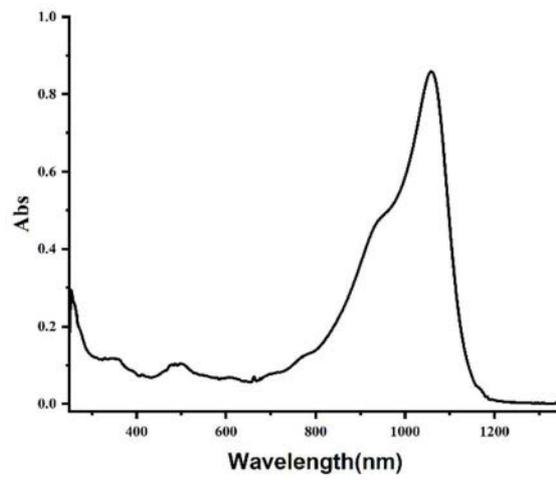


图2

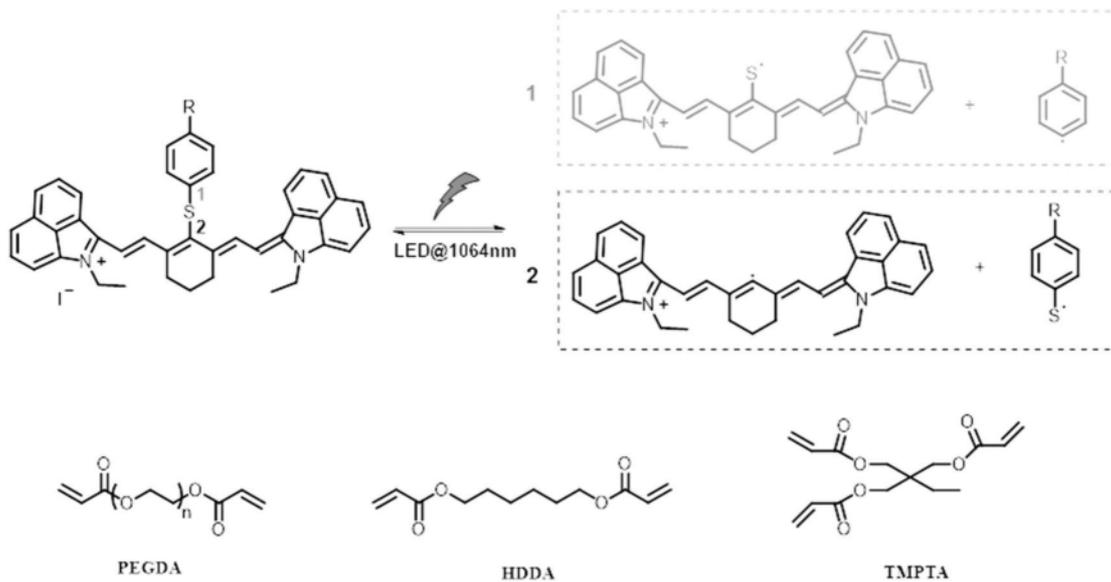


图3

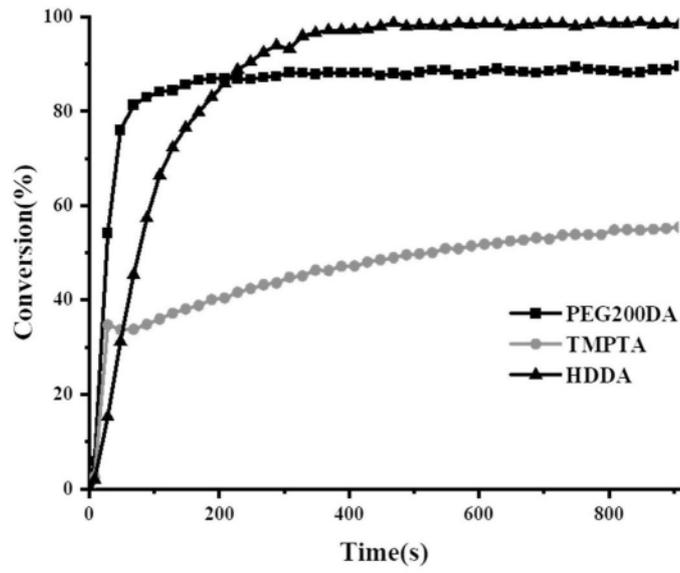


图4