



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112939779 B

(45) 授权公告日 2024.03.26

(21) 申请号 202110195940.0

(22) 申请日 2021.02.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112939779 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(73) 专利权人 湖北固润科技股份有限公司
地址 448000 湖北省荆门市化工循环产业园(荆门市掇刀区白庙街道办事处冯庙村三组)

(72) 发明人 孙芳 何相龙

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 刘金辉

(51) Int. Cl.
C07C 69/738 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
C08F 122/14 (2006.01)
C08F 122/20 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111423394 A, 2020.07.17
CN 111574352 A, 2020.08.25
CN 111574425 A, 2020.08.25
FR 2041423 A5, 1971.01.29
US 4038164 A, 1977.07.26
Takahito Itoh等. Molecular Oxygen Insertion Polymerization into Crystals of Tetrakis(alkoxycarbonyl)quinodimethanes. *Macromolecules*. 2004, 第37卷8230-8238.
Ismatov, D. N.等. Synthesis and properties of 1,4-benzenediketo- and 1,4-benzenemonoketodicarboxylic acids and their derivatives. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 1991, 第25卷(第7期), 56-59.
Paul Gauss等. α -Ketoesters as Nonaromatic Photoinitiators for Radical Polymerization of (Meth)acrylates. *Macromolecules*. 2019, 第52卷全文.

审查员 郭格

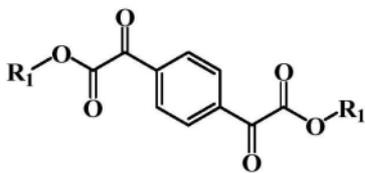
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂及其制备方法

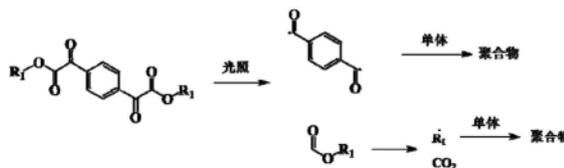
(57) 摘要

本发明公开一类适用于紫外发光二极管(UV-LED)深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂,涉及感光高分子领域,基于现有的光引发剂在UV-LED光源的照射下引发性能较差且在深层聚合领域应用受限的问题而提出的,所述光引发剂的化学结构通式为:

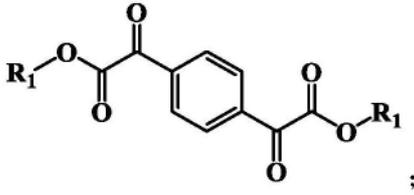


其中, R₁选自C1-

C16脂肪烃基、芳烷基、醚和芳基;本发明还提供上述光引发剂的制备方法及其在光聚合体系中的应用;本发明的有益效果在于:本发明的制备的光引发剂在可见光区具有适当的吸收能力,既确保了在UV-LED光源作用下具有较高的光聚合效率,又能应用于深层聚合领域,有助于UV-LED光聚合工业的发展。

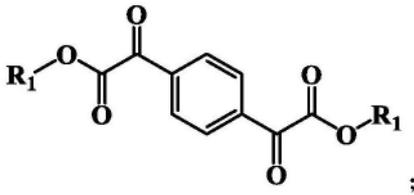


1. 一种适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂,其特征在于:所述光引发剂的化学结构通式如下所示:



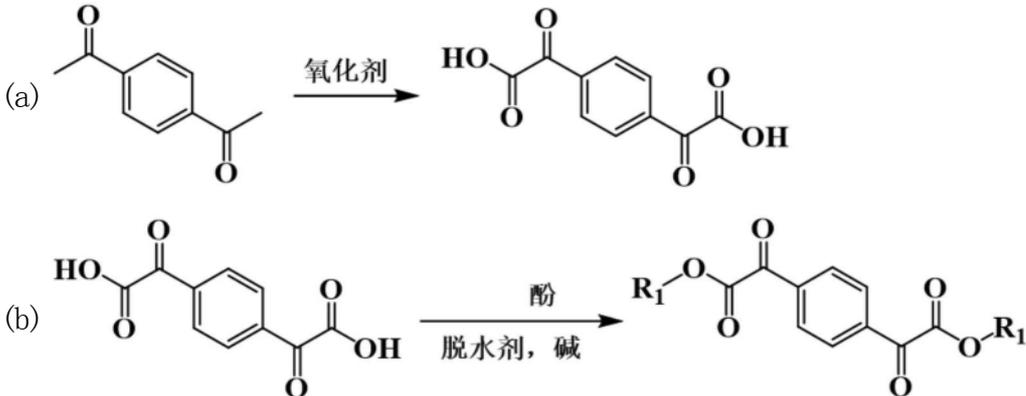
其中, R_1 为苯基。

2. 制备适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂的方法,所述光引发剂的化学结构通式如下所示:



其中, R_1 为苯基;

其特征在于:其通用的合成工艺如下所示:



其中,所述步骤b中,所述酚为苯酚。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述光引发剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 所述步骤a中,将1,4-二乙酰苯与氧化剂加入到反应容器中,并加入适量的吡啶做溶剂,在120℃反应温度下回流搅拌1h,再降温至90℃反应4h,反应在氮气氛围下进行;反应结束后,待反应液冷却至室温,将反应液倒入水中,过滤除去黑色的硒粉,加入适量的稀盐酸至pH值为3,再用适量的乙酸乙酯萃取水层三次,合并有机相,有机相使用干燥剂干燥,减压蒸馏除去乙酸乙酯得到粗产物,然后用柱色谱提纯粗产物,得到中间产物A;

(2) 所述步骤b中,将酚、脱水剂和碱加入反应容器中,并加入适量的乙酸乙酯做溶剂,中间产物A用乙酸乙酯溶解,缓慢滴加至反应容器中,25℃搅拌直至滴加结束;滴加结束后过滤除去白色沉淀,减压蒸馏除去溶剂得到粗产物,然后,用柱色谱提纯粗产物,得到最终产物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述步骤a中,所述氧化剂选自二氧化硒、高锰酸钾、重铬酸钾、双氧水;所述氧化剂与1,4-二乙酰苯的摩尔比为1:3;所述稀盐酸的浓

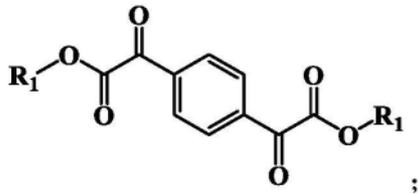
度为 1mol L^{-1} ;所述干燥剂选自无水硫酸钠、无水硫酸镁。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述步骤b中,所述脱水剂选自二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺和1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺;所述碱选自吡啶、3-甲基吡啶、2-甲基吡啶、4-二甲氨基吡啶、三乙胺、二乙胺;中间产物A、酚、脱水剂以及碱的摩尔比为1:3:3:0.05。

6. 一种可自由基光聚合的组合物,其特征在于,包含权利要求1所述的适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂;该组合物包含1%-5%的所述对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂和95%-99%的光固化树脂或单体,基于该组合物的总重量。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其特征在于,所述光固化树脂选自环氧(甲基)丙烯酸树脂、聚氨酯(甲基)丙烯酸树脂、聚酯(甲基)丙烯酸树脂、聚醚(甲基)丙烯酸树脂、丙烯酸酯化聚(甲基)丙烯酸树脂中的一种或多种;所述的单体为单官能度、双官能度或多官能度(甲基)丙烯酸酯中的一种或多种。

8. 利用适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂在深度光聚合中的应用,其特征在于:所述光引发剂的化学结构通式如下所示:



其中, R_1 选自甲基、乙基和苯基。

适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于感光高分子材料领域,具体涉及一类适用于紫外发光二极管(UV-LED)深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂及其在光聚合领域中的应用。

背景技术

[0002] 光聚合技术是指液体单体或低聚物在光(紫外光、可见光或红外光)的照射下,转变成固体材料的技术。与传统的热聚合相比,光聚合是一项绿色技术,具有低VOC、固化速度快、节能环保及固化温度低等优势。此外,光聚合技术因其“5E”特性——高效(Efficiency)、适应性广(Enabling)、经济(Economical)、节能(Energy Saving)、环境友好(Environmental Friendly)而被广泛应用于诸多领域,如功能涂层、油墨、胶黏剂、光刻胶、医疗及3D打印等。

[0003] UV-LED光固化技术首次出现在2008年,即使到现在,其仍然是光聚合领域的热点,LED光源的优点如下:(1)寿命长、输出能量集中、能量转化效率高;LED光源的寿命普遍在10000h以上,相比而言汞灯寿命仅1000h左右。LED光源发射光主峰狭窄单一,90%以上光输出集中在主波峰10nm范围之内。(2)工作温度低;LED光源的灯体温度在100℃以下,灯表温度60℃左右,而汞灯灯体表面温度可高达600℃,工作面温度也可达80℃左右。(3)瞬间出光;LED光源即开即用,无需预热,使用寿命不受开关次数影响。汞灯则需3~5min的预热,且关灯后,要等5~10min冷却后,才能重新启动,使用寿命受开关次数的影响。(4)输出电压低,功率可调;LED光源在发光强度、均匀性、稳定性方面都优于汞灯。并且可通过电流调整LED光源的输出功率,但汞灯无法调节。(5)无汞污染,不产生臭氧;汞是一种有害的重金属,严重影响生态环境与人类健康,使用汞灯不可避免的会造成汞污染。而LED光源不使用汞,其环保效应不言而喻,同时无臭氧产生,这也造就了用LED光源代替汞灯光源是光聚合领域的必经之路。

[0004] LED光源的辐射波长一般在385nm以上,常用的波长有395nm、405nm、455nm等。传统的紫外光引发剂由于其吸收波长难以达到可见光区,故不能与LED光源较好地匹配,这限制了UV-LED光聚合技术的推广与应用。此外,随着光源波长的红移,光引发剂的吸收波长势必会红移,故常用的UV-LED光聚合用光引发剂在可见光区均具有良好的吸收能力,导致其带有颜色;在深层聚合时,由于UV-LED光引发剂在可见光区的吸收能力较强,光源所照射出的光会几乎被处于光聚合体系表层的光引发剂全部吸收,导致处于聚合体系内部的光引发剂无法有效地吸收光能,影响深层的聚合,从而限制光引发剂的应用范围。

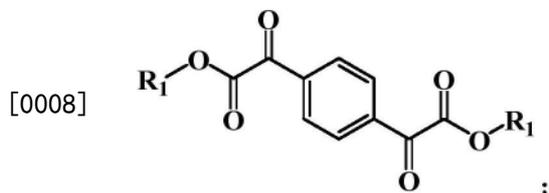
发明内容

[0005] 本发明提供一种适用于紫外发光二极管(UV-LED)深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂。该光引发剂能够很好地与常用的UV-LED光源(发射波长为385nm、395nm以及405nm)匹配使用,具有良好的引发能力,同时与商用的UV-LED型光引发剂相比,本发明提供

的光引发剂在可见光区的吸收能力较弱,这就赋予了其运用于深层聚合领域的的能力。此种光引发剂的合成工艺简单,在制备上具有很大的优势。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

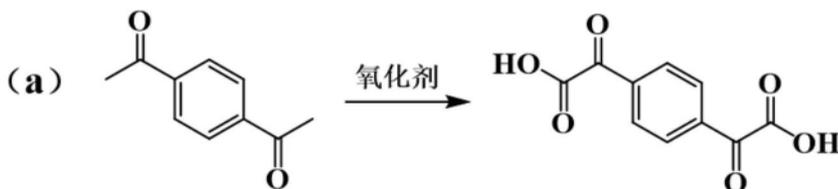
[0007] 1.一种适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂,其特征在于:所述光引发剂的化学结构通式如下所示:



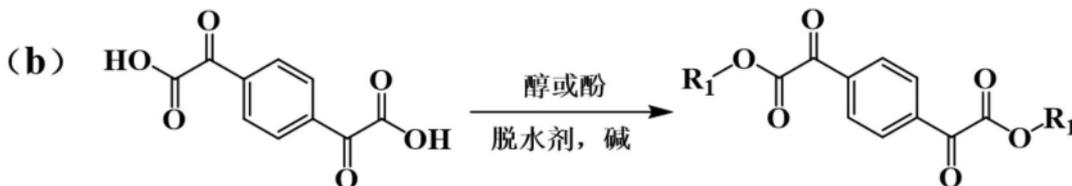
[0009] 其中, R_1 选自C1-C16脂肪烃基、芳烷基、醚和芳基。

[0010] 2.根据项1所述的适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂,其特征在于: R_1 选自甲基、乙基和苯基。

[0011] 3.制备如项1或2所述的适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂的方法,其特征在于:其通用的合成工艺如下所示:



[0012]



[0013] 4.根据项3所述的方法,其特征在于:所述光引发剂的制备方法包括以下步骤:

[0014] (1) 所属步骤a中,将1,4-二乙酰苯与氧化剂加入到反应容器中,并加入适量的吡啶做溶剂,在120℃反应温度下回流搅拌1h,再降温至90℃反应4h,反应在氮气氛围下进行;反应结束后,待反应液冷却至室温,将反应液倒入水中,过滤除去黑色的硒粉,加入适量的稀盐酸至pH值为3左右,再用适量的乙酸乙酯萃取水层三次,合并有机相,有机相使用干燥剂干燥,减压蒸馏除去乙酸乙酯得到粗产物,然后用柱色谱提纯粗产物,得到中间产物A;

[0015] (2) 所属步骤b中,将醇或酚、脱水剂和碱加入反应容器中,并加入适量的乙酸乙酯做溶剂,中间产物A用乙酸乙酯溶解,缓慢滴加至反应容器中,25℃搅拌直至滴加结束;滴加结束后过滤除去白色沉淀,减压蒸馏除去溶剂得到粗产物,然后,用柱色谱提纯粗产物,得到最终产物。

[0016] 5.根据项4所述的方法,其特征在于:所述步骤a中,所述氧化剂选自二氧化硒、高锰酸钾、重铬酸钾、双氧水;所述氧化剂与1,4-二乙酰苯的摩尔比为1:3;所述稀盐酸的浓度为 1mol L^{-1} ;所述干燥剂选自无水硫酸钠、无水硫酸镁。

[0017] 6.根据4所述的方法,其特征在于:所述步骤b中,所述醇选自C1-C16脂肪烃基醇、芳烷基醇、羟基醚;所述酚为苯酚;所述脱水剂选自二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺

和1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺;所述碱选自吡啶、3-甲基吡啶、2-甲基吡啶、4-二甲氨基吡啶、三乙胺、二乙胺;中间产物A、醇或酚、脱水剂以及碱的摩尔比为1:3:3:0.05。

[0018] 7.一种可自由基光聚合的组合物,其特征在于,包含项1或2所述的适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂;该组合物包含1%-5%的所述对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂和95%-99%的光固化树脂或单体,基于该组合物的总重量。

[0019] 8.根据项7所述的组合物,其特征在于,所述光固化树脂选自环氧(甲基)丙烯酸树脂、聚氨酯(甲基)丙烯酸树脂、聚酯(甲基)丙烯酸树脂、聚醚(甲基)丙烯酸树脂、丙烯酸酯化聚(甲基)丙烯酸树脂中的一种或多种;所述的单体为单官能度、双官能度或多官能度(甲基)丙烯酸酯中的一种或多种。

[0020] 9.利用项1或2所述的适用于UV-LED深层光聚合的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂在深度光聚合中的应用。

[0021] 在下文对本发明的描述中,除另有明确说明,本申请中的数值均可视为被措词“大约”修饰。但是,本发明人已尽可能精确地报道了实施例中的数值,尽管这些数值不可避免地包括一定的误差。

[0022] 本发明的有益效果在于:与传统光引发剂相比,本发明的制备的光引发剂不仅能够应用于UV-LED光聚合领域,且克服了常用的UV-LED光引发剂难以运用到深层聚合领域这一限制,有助于光聚合行业的发展。

附图说明

[0023] 图1是本发明提供的光引发剂的光引发机理图;

[0024] 图2与图3是合成实施例1、实施例2以及实施例3制备的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂紫外吸收谱图;

[0025] 图4与图5分别是合成实施例1制备的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂引发单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯与二缩三丙二醇二丙烯酸酯聚合的实时红外谱图;

[0026] 图6是合成实施例1制备的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂与商用光引发剂819引发单体二缩三丙二醇二丙烯酸酯深层聚合的对比图。

具体实施方式

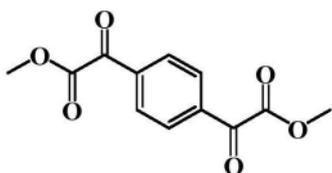
[0027] 为了使本发明的技术方案及优点更加清楚明白,以下通过实施例并结合附图对本发明作进一步详细说明,下列实施例详细说明本发明,但并不限制本发明的范围。

[0028] 上述光引发剂能在常用UV-LED光源(发射波长为385nm,395nm以及405nm)的照射下发生光解从而引发聚合,其机理如附图1所示:在光照下,光引发剂首先发生第一步裂解生成一分子的对苯二甲酰基自由基与两分子的氧酰基自由基,随后氧酰基发生第二步裂解脱去一分子的二氧化碳,生成一分子自由基,该自由基与第一步断裂所生成的对苯二甲酰基自由基均能引发单体发生聚合反应。

[0029] 实施例1:

[0030] 光引发剂DM-BD-F的合成,DM-BD-F的结构式如下:

[0031]



[0032] (a) 将1,4-二苯乙酮(0.649g,0.004mol),二氧化硒(1.553g,0.012mol)以及5mL吡啶加入到的250mL单口烧瓶中,在氮气保护下,升温至120℃,恒温搅拌1h,再降温至90℃,恒温搅拌4h。反应结束后,待反应液冷却至室温,过滤除去黑色沉淀,再与50mL去离子水合并,加入20mL稀盐酸(1mol/L)至Ph=3;随后,使用乙酸乙酯(30mL×3)萃取水层三次,合并有机层并使用无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂,然后用柱色谱提纯粗产物,得到中间产物BDFa。

[0033] (b) 将甲醇(0.192g,0.006mol),二环己基碳二亚胺(1.236g,0.006mol)以及4-二甲氨基吡啶(12.2mg,0.1mmol)加入到100mL单口烧瓶中,加入30mL乙酸乙酯做溶剂;再将BDFa(0.444g,0.002mol)用30mL乙酸乙酯溶解,并在25℃温度下以每秒1滴的速度滴加至250mL单口烧瓶中搅拌。反应结束后,过滤除去白色沉淀,减压蒸馏除去溶剂得到粗产物,然后用柱色谱提纯粗产物,得到最终产物DM-BD-F,并通过核磁共振波谱进行结构鉴定。

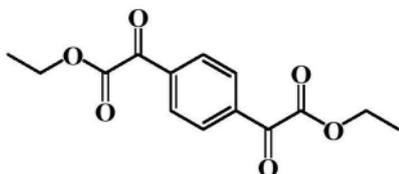
[0034] 光引发剂DM-BD-F的氢谱数据为:¹H NMR(400MHz,CDCl₃,ppm):δ8.11(s,4H),3.94(s,6H)。

[0035] 光引发剂DM-BD-F的碳谱数据为:¹³C NMR(100MHz,CDCl₃,ppm):δ190.31,167.79,141.80,135.54,58.43。

[0036] 实施例2:

[0037] 光引发剂DE-BD-F的合成,DE-BD-F结构式如下:

[0038]



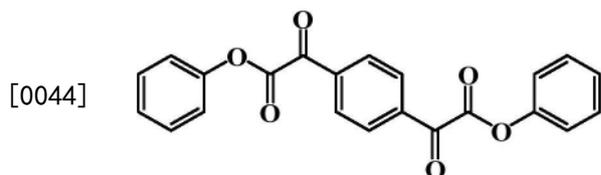
[0039] 将乙醇(0.276g,0.006mol),二环己基碳二亚胺(1.236g,0.006mol)以及4-二甲氨基吡啶(12.2mg,0.1mmol)加入到100mL单口烧瓶中,加入30mL乙酸乙酯做溶剂;将实施例1中合成的中间产物BDFa(0.444g,0.002mol)用30mL乙酸乙酯溶解,并在25℃温度下以每秒1滴的速度滴加至100mL单口烧瓶中搅拌。反应结束后,过滤除去白色沉淀,减压蒸馏除去溶剂得到粗产物,然后用柱色谱提纯粗产物,得到最终产物DE-BD-F,并通过核磁共振波谱进行结构鉴定。

[0040] 光引发剂DE-BD-F的氢谱数据为:¹H NMR(400MHz,CDCl₃,ppm):δ8.10(s,4H),4.35(dd,J=8.0,8.0Hz,4H),1.39(t,J=7.6,6H)。

[0041] 光引发剂DE-BD-F的碳谱数据为:¹³C NMR(100MHz,CDCl₃,ppm):δ185.63,164.15,138.82,130.56,60.85,13.84。

[0042] 实施例3:

[0043] 光引发剂DP-BD-F的合成,DP-BD-F结构式如下:



[0045] 将苯酚(0.564g, 0.006mol), 二环己基碳二亚胺(1.236g, 0.006mol) 以及4-二甲氨基吡啶(12.2mg, 0.1mmol) 加入到100mL单口烧瓶中, 加入30mL乙酸乙酯做溶剂; 将实施例1中合成的中间产物BDFa(0.444g, 0.002mol) 用30mL乙酸乙酯溶解, 并在25℃温度下以每秒1滴的速度滴加至100mL单口烧瓶中搅拌。反应结束后, 过滤除去白色沉淀, 减压蒸馏除去溶剂得到粗产物, 然后用柱色谱提纯粗产物, 得到最终产物DP-BD-F, 并通过核磁共振波谱进行结构鉴定。

[0046] 光引发剂DP-BD-F的氢谱数据为: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.14(s, 4H), 7.44(t, $J=7.9\text{Hz}$, 4H), 7.33(m, 6H) .

[0047] 光引发剂DP-BD-F的碳谱数据为: $^{13}\text{C NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 185.63, 157.35, 151.38, 138.82, 130.44, 129.12, 125.56, 121.69 .

[0048] 实施例4:

[0049] 实施例4的目的在于说明实施例1-3所制备的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂在LED发射波长下有吸收。

[0050] 分别配制实施例1、实施例2与实施例3所合成的光引发剂的无水乙腈溶液50mL, 浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$ 。使用紫外分光光度计分别测试三种不同溶液在220-500nm波长范围内的吸收曲线, 即紫外可见吸收光谱。

[0051] 测得的三种光引发剂的紫外可见吸收光谱如图2以及图3所示; 从图2和图3可以发现, 三种光引发剂最大吸收波长均低于300nm, 但他们在400nm左右, 即LED发射波长下均有一定的吸收能力, 而这种弱的吸收能力不仅能够赋予引发剂在LED发射波长下引发能力, 还有利于深层固化。

[0052] 实施例5-6:

[0053] 实施例5-6的目的在于说明实施例1所制备的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂在UV-LED光源照射下, 可以有效引发单体聚合。

[0054] 1、配置感光性树脂组合物

[0055] 分别选用两种丙烯酸酯单体与实施例1所制备的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂, 按照如下比例, 配置两种感光树脂组合物:

[0056] 实施例5: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(99质量份), 光引发剂(1质量份)

[0057] 实施例6: 二缩三丙二醇二丙烯酸酯(99质量份), 光引发剂(1质量份)

[0058] 2、聚合性能测试

[0059] 将上述组合物避光搅拌均匀后, 用毛细管均匀涂抹到溴化钾盐片上, 形成约 $30\mu\text{m}$ 的涂膜, 然后盖上另一片溴化钾盐片, 放置于实时红外仪器中(美国赛默飞世尔科技公司, 型号Nicolet 5700), 然后用UV-LED光源(深圳市兰谱里克科技有限公司, 型号UVEC-4II, 光强 $100\text{mW}/\text{cm}^2$) 在405nm波长下, 对涂膜进行曝光, 曝光时间200s。

[0060] 实施例5配制的感光树脂组合物与实施例6配制的感光树脂组合物的测试结果分别如附图4与附图5所示。本发明所制备的光引发剂在发射波长为405nm的UV-LED光源照射

下,可以顺利引发丙烯酸酯单体光聚合反应,这表明本发明的光引发剂在UV-LED光聚合体系下具有较好的适用性。

[0061] 实施例7-8:

[0062] 测定了目前已商用的UV-LED光引发剂819与实施例1所制备的对苯二甲酰甲酸酯型光引发剂在UV-LED光源照射下,引发深层光聚合的效果:

[0063] 1、按照如下比例,配置两种感光树脂组合物:

[0064] 实施例7:二缩三丙二醇二丙烯酸酯(99质量份),光引发剂819(1质量份)

[0065] 实施例8:二缩三丙二醇二丙烯酸酯(99质量份),光引发剂DM-BD-F(1质量份)

[0066] 2、聚合深度测试

[0067] 将两种感光树脂注入深度为7.5cm,直径为0.7cm的玻璃管中,用405nm的UV-LED光源下管的底部照射,光源到玻璃管底部的距离为4cm。30秒之后将玻璃管倒置,并测定聚合后的聚二缩三丙二醇二丙烯酸酯在试管中的深度。测试结果如附图6所示。在相同条件下,本发明所制备的光引发剂的感光树脂组合物在405nm的UV-LED光源照射下聚合深度为6.6cm,可以顺利引发单体深层聚合,而商用光引发剂819的聚合深度仅为0.8cm,远低于光引发剂DM-BD-F,这表明本发明的光引发剂在UV-LED光聚合体系下具有优异的引发深层聚合的能力。

[0068] 以上仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例,与本发明构思无实质性差异的各种工艺方案均在本发明的保护范围内。

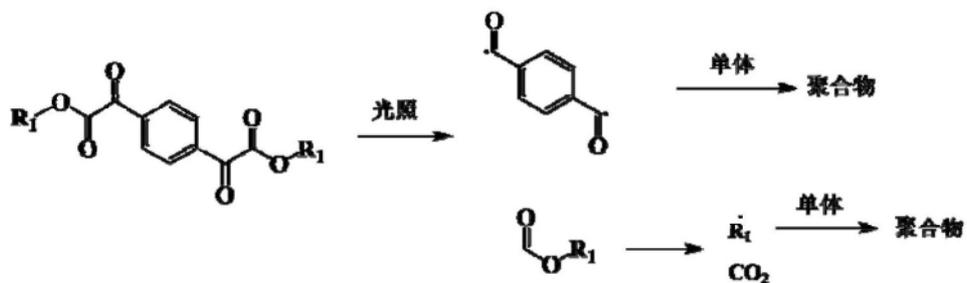


图1

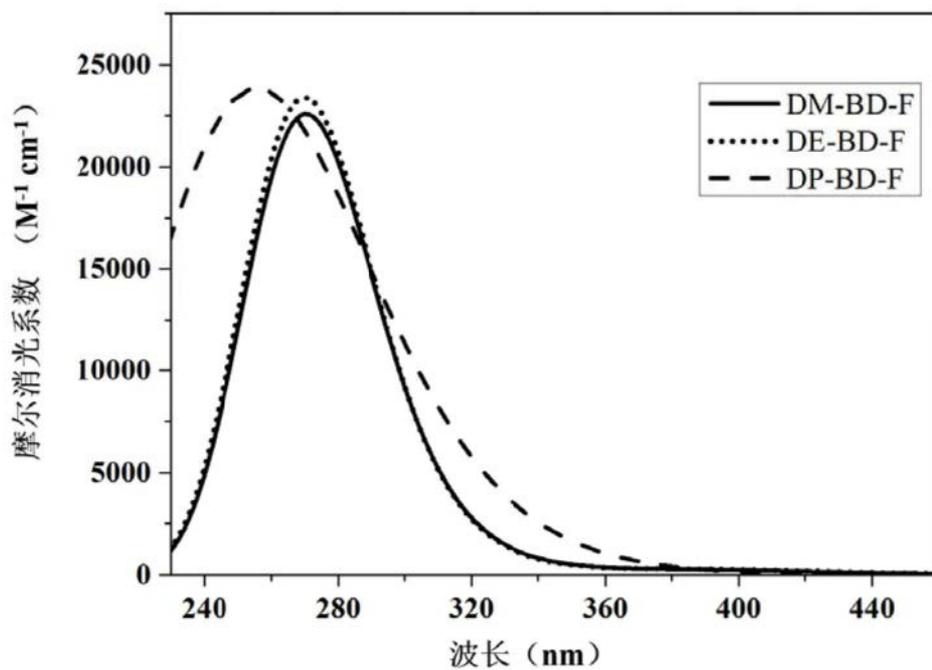


图2

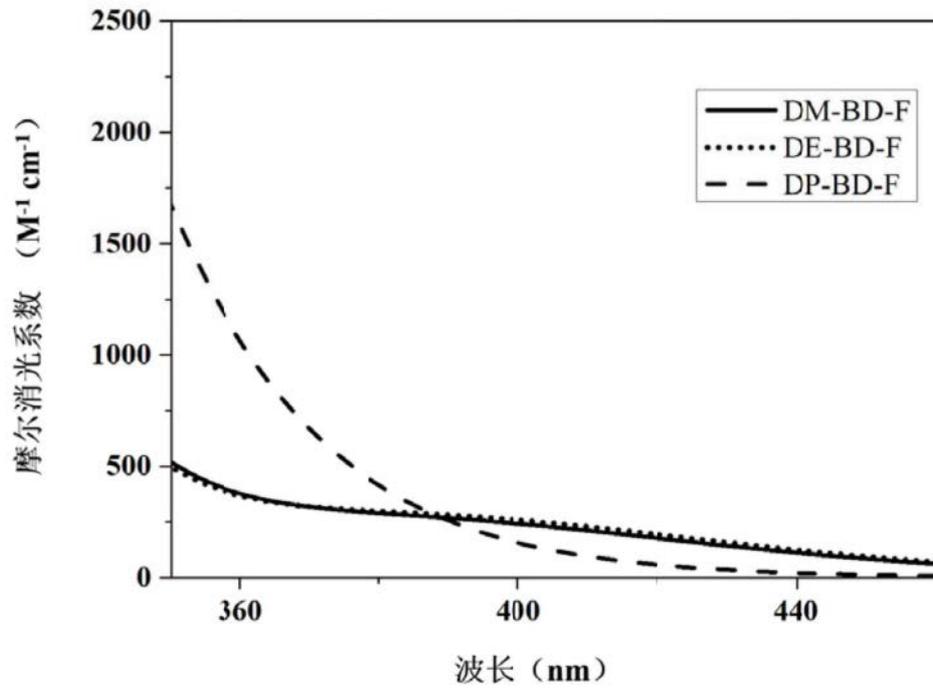


图3

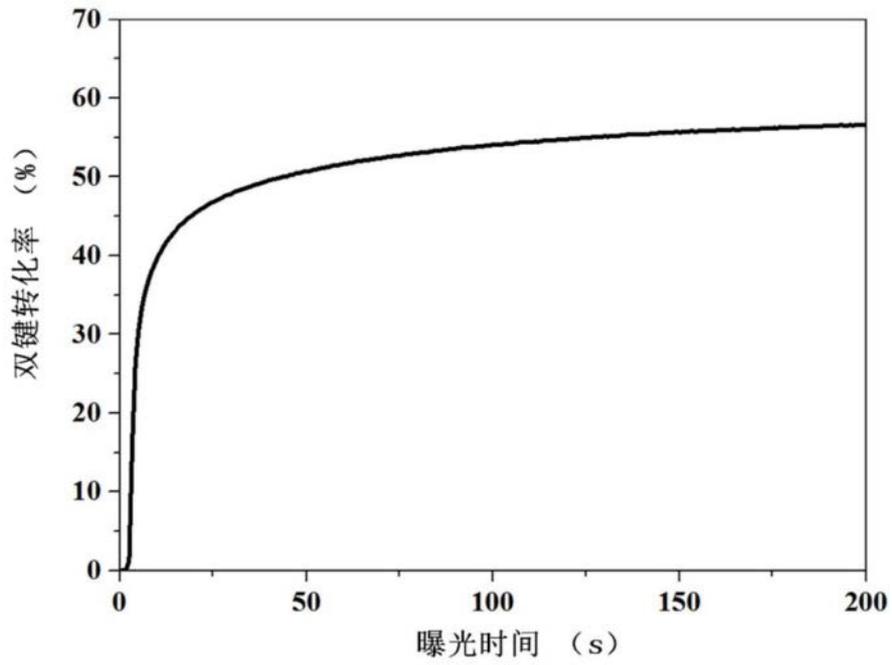


图4

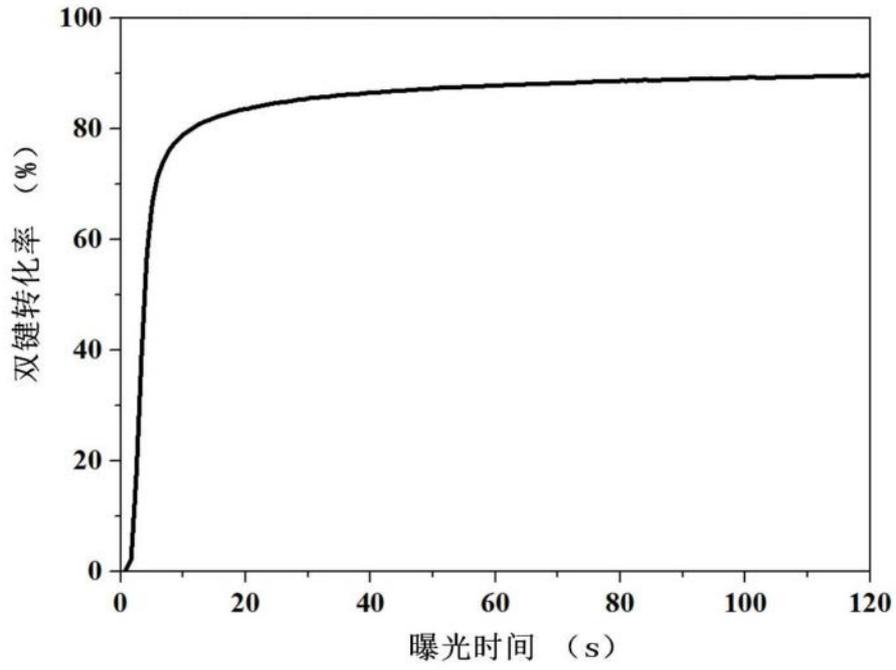


图5

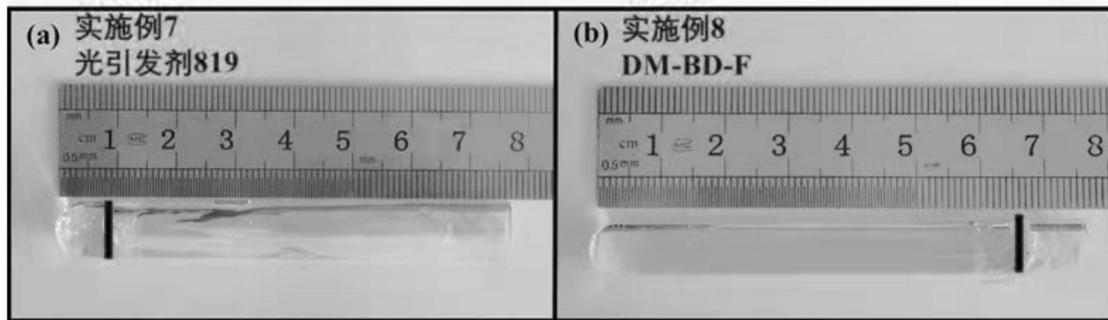


图6