



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107400112 B

(45)授权公告日 2020.04.10

(21)申请号 201710719832.2

(22)申请日 2017.08.21

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107400112 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(73)专利权人 中山大学  
地址 510275 广东省广州市新港西路135号

(72)发明人 黄李江 廖焕妍 杨建文 曾兆华

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 张月光

(51)Int.Cl.

C07D 335/16(2006.01)

C08F 2/48(2006.01)

(56)对比文件

CN 104910131 A,2015.09.16,

US 2008234234 A1,2008.09.25,

CN 103897077 A,2014.07.02,

CN 101812143 A,2010.08.25,

CN 106883210 A,2017.06.23,

审查员 马晓婧

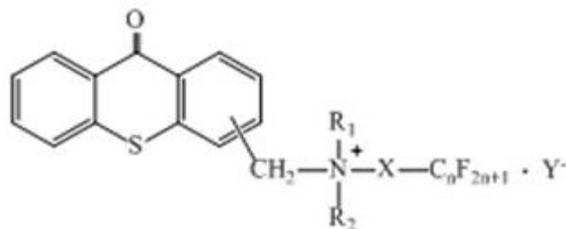
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

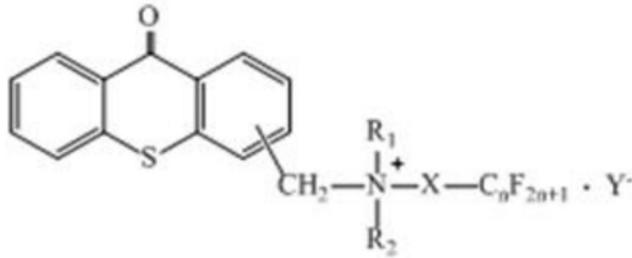
一种光引发剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及感光材料及光固化领域,具体涉及一种光引发剂及其制备方法,所述光引发剂基于硫杂蒽酮母核实现长波吸收,对395nm UV LED光源具有较强吸收。通过引入氟碳链赋予光引发剂低表面张力,使光引发剂在配方体系中得以上浮至涂层/墨层表面,即光引发剂可以在表面富集,吸光后在表面产生高浓度自由基,对抗表面氧阻聚。该新型光引发剂含有季铵基团,通过一个亚甲基与硫杂蒽酮芳环连接,该结构具有感光裂解特性,光解产生具有抗氧阻聚功能的叔胺,同时作为硫杂蒽酮的助引发剂协同产生自由基。以上所有行为均在涂层/墨层表面发生,具备高效对抗表面氧阻聚的特征。



1. 一种光引发剂,其特征在于,其结构如式(M)所示:



(M)

其中,硫杂蒽酮芳环上的取代位置为2和/或4位; $R_1$ 和 $R_2$ 为1~7个碳原子的烷基; $X$ 为一 $Z-S-CH_2CH_2-$ ,其中 $Z$ 为2~6个碳原子的亚烷基,且 $Z$ 基团与季铵盐氮原子连接;氟碳链中 $n$ 为6~8; $Y^-$ 为亲核性阴离子。

2. 根据权利要求1所述光引发剂,其特征在于,所述亲核性阴离子为Lewis碱。

3. 根据权利要求1所述光引发剂,其特征在于,所述 $Y^-$ 为 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 或 $Ph_4B^-$ 。

4. 根据权利要求1所述光引发剂,其特征在于,所述 $Y^-$ 优选为 $Ph_4B^-$ 。

5. 根据权利要求1所述光引发剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S<sub>1</sub>. 氟碳链季铵盐的制备:

全氟烷基溴乙烷与巯基叔胺化合物反应得到氟碳链季铵盐,其中,所述全氟烷基的碳原子数为6~8个;所述巯基叔胺化合物为 $R_1R_2N-Z-SH$ , $R_1$ 和 $R_2$ 为1~7个碳原子的烷基, $Z$ 为2~6个碳原子的亚烷基;

S<sub>2</sub>. 氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮的制备:

2-和/或4-溴甲基硫杂蒽酮与步骤S<sub>1</sub>得到的氟碳链季铵盐反应得到以溴负离子为配对的氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮;

S<sub>3</sub>. 阴离子交换:

在步骤S<sub>2</sub>所得到的以溴负离子为配对的氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮中加入碱金属弱亲核阴离子盐进行阴离子交换反应。

6. 根据权利要求5所述光引发剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S<sub>1</sub>中,所述全氟烷基溴乙烷与巯基叔胺化合物反应的反应温度为50~100℃,全氟烷基溴乙烷与巯基叔胺化合物的投料摩尔比为1:1.1~5。

7. 根据权利要求5所述光引发剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S<sub>2</sub>中,2-和/或4-溴甲基硫杂蒽酮与步骤S<sub>1</sub>得到的氟碳链季铵盐反应温度为30~90℃,2-和/或4-溴甲基硫杂蒽酮与步骤S<sub>1</sub>得到的氟碳链季铵盐的投料摩尔比为1.5~5:1.0。

8. 根据权利要求5所述光引发剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S<sub>3</sub>中,阴离子交换反应的温度为20~40℃。

## 一种光引发剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及感光材料及光固化领域,具体涉及一种光引发剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 光固化是指有机配方材料体系在紫外光辐照下瞬间聚合交联固化的技术,其组成主要包括光固化树脂、光固化活性稀释单体、光引发剂,主要应用于涂料、油墨、胶黏剂领域。传统自由基型光引发剂引发聚合反应,尽管固化速度快,但是由于自由基聚合反应普遍存在的氧阻聚效应,光固化涂层表面始终存在不容忽视的氧阻聚,导致涂层表面聚合交联不充分,出现表层耐磨性不足,甚至表面发粘、返粘等弊病。

[0003] 另一方面,传统光固化使用中压汞灯作为辐照光源,电能转换为紫外光能的效率不高,较多电能转换为热能和相对无用的红外,且其产生的紫外光为连续光源,吸收最强的紫外光光强较弱,影响了辐照效率,较大的发热量影响了光固化技术在某些热敏基材上的使用,同时在节能方面还有很大挖掘空间。有鉴于此,能够发射较窄谱带宽度紫外光且其光强强强的UV-LED光源可以在光固化领域获得应用,产生更高的节能效益和更小的热效应。能有效抑制或者减少氧阻聚办法是:1)峰值辐照,即采用价格低廉,光强高的395nm和405nm的UV-LED进行光固化反应;2)加入氢原子供体(比如胺类,巯基类,硅烷类,亚磷酸酯类等氢供体)化合物,有效抑制氧阻聚。

[0004] 然而光固化领域适合主流385-395nm发射的UV-LED的光引发剂性能普遍不佳,现有光引发剂对385-395nm发射的紫外光的吸收能力较低,感光产生自由基的效率不高,依然导致严重表面氧阻聚,限制UV-LED在光固化中的应用。且对于含有叔胺的光引发体系,绝大部分叔胺抗氧阻聚成份只是处于固化体系的内部,表面含有叔胺很少,表面氧阻聚问题并没有得到很好的解决。因此,为适应传统汞灯光固化技术向UV LED光固化技术的转化,有必要研发新型光引发剂,应对表面氧阻聚问题。

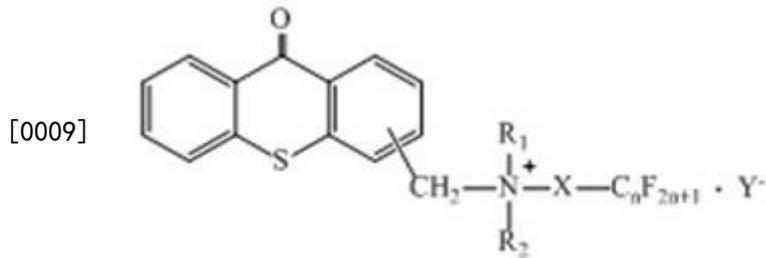
### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术中的不足,提供一种光引发剂,上述光引发剂可以具有长波吸光、较低表面张力、光解后能产生叔胺,能够有效降低光UV LED固化表面氧阻聚。

[0006] 本发明另一个目的在于,提供一种上述光引发剂的制备方法。

[0007] 本发明的目的通过以下技术方案予以实现:

[0008] 一种光引发剂,其结构如式(M)所示:



[0010] (M)

[0011] 其中,硫杂蒽酮芳环上的取代位置为2和/或4位;R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为1~7个碳原子的烷基或二者合并为4~5个碳原子的正亚烷基;X为—Z—S—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—,其中Z为2~6个碳原子的亚烷基,且Z基团与季铵盐氮原子连接;氟碳链中n为6~8;Y<sup>-</sup>为亲核性阴离子。

[0012] 该新型光引发剂基于硫杂蒽酮母核实现长波吸收,对395nm UV LED光源具有较强吸收。通过引入氟碳链赋予光引发剂低表面张力,使光引发剂在配方体系中得以上浮至涂层/墨层表面,即光引发剂可以在表面富集,吸光后在表面产生高浓度自由基,对抗表面氧阻聚。该新型光引发剂含有季铵基团,通过一个亚甲基与硫杂蒽酮芳环连接,该结构具有感光裂解特性,光解产生具有抗氧阻聚功能的叔胺,同时作为硫杂蒽酮的助引发剂协同产生自由基。以上所有行为均在涂层/墨层表面发生,具备高效对抗表面氧阻聚的特征。本发明使用的亲核性阴离子交换后光引发剂更稳定;光引发剂光照后,阴离子部分供给电子给硫杂蒽酮母核的同时会产生较稳定的自由基,促进反应。

[0013] 优选地,所述亲核性阴离子为Lewis碱。

[0014] 优选地,所述Y<sup>-</sup>为PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>或Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>。

[0015] 优选地,所述Y<sup>-</sup>为Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>。

[0016] 一种所述光引发剂的制备方法,包括以下步骤:

[0017] S<sub>1</sub>. 氟碳链季铵盐的制备:

[0018] 全氟烷基乙烷或全氟烷基溴乙烷(C)与巯基叔胺化合物(D)反应得到氟碳链季铵盐(B),其中,所述全氟烷基的碳原子数为6~8个;所述巯基叔胺化合物为R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N—Z—SH,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为1~7个碳原子的烷基或二者合并为4~5个碳原子的正亚烷基,Z为2~6个碳原子的亚烷基;

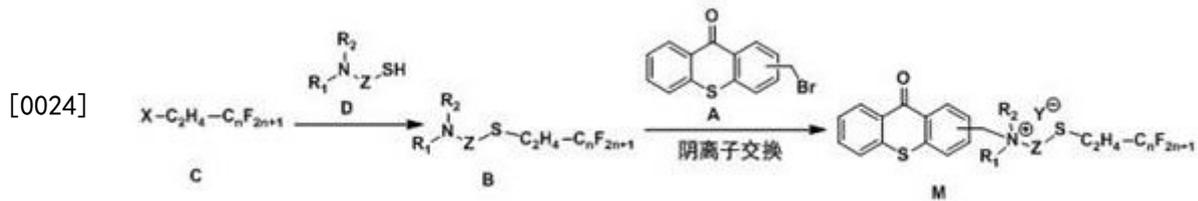
[0019] S<sub>2</sub>. 氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮的制备:

[0020] 2-和/或4-溴甲基硫杂蒽酮(A)与步骤S<sub>1</sub>得到的氟碳链季铵盐(A)反应得到以溴负离子为配对的氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮;

[0021] S<sub>3</sub>. 阴离子交换:

[0022] 在步骤S<sub>2</sub>所得到的以溴负离子为配对的氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮中加入以碱金属弱亲核阴离子盐进行阴离子交换反应,得到所述引发剂(M)。优选地,弱亲核阴离子包括相似性能的PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>等弱亲核性的阴离子,并优选为四苯基硼阴离子Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>。

[0023] 上述方法的反应式表示如下:



[0025] 优选地,所述步骤S<sub>1</sub>中,所述全氟烷基乙烷或全氟烷基溴乙烷与巯基叔胺化合物反应的反应温度为50~100℃,优选为65~75℃;全氟烷基乙烷或全氟烷基溴乙烷与巯基叔胺化合物的投料摩尔比为1:1.1~5。

[0026] 优选地,所述步骤S<sub>2</sub>中,2-和/或4-溴甲基硫杂蒽酮与步骤S<sub>1</sub>得到的氟碳链季铵盐反应温度为30~90℃,优选为35~45℃;2-和/或4-溴甲基硫杂蒽酮与步骤S<sub>1</sub>得到的氟碳链季铵盐的投料摩尔比为1.5~5:1.0。

[0027] 优选地,所述步骤S<sub>3</sub>中,阴离子交换放音的温度为20~40℃。

[0028] 与现有技术相比本发明具有以下技术效果:

[0029] 该新型光引发剂基于硫杂蒽酮母核实现长波吸收,对395nm UV LED光源具有较强吸收。通过引入氟碳链赋予光引发剂低表面张力,使光引发剂在配方体系中得以上浮至涂层/墨层表面,即光引发剂可以在表面富集,吸光后在表面产生高浓度自由基,对抗表面氧阻聚。该新型光引发剂含有季铵基团,通过一个亚甲基与硫杂蒽酮芳环连接,该结构具有感光裂解特性,光解产生具有抗氧阻聚功能的叔胺,同时作为硫杂蒽酮的助引发剂协同产生自由基。以上所有行为均在涂层/墨层表面发生,具备高效对抗表面氧阻聚的特征。

## 附图说明

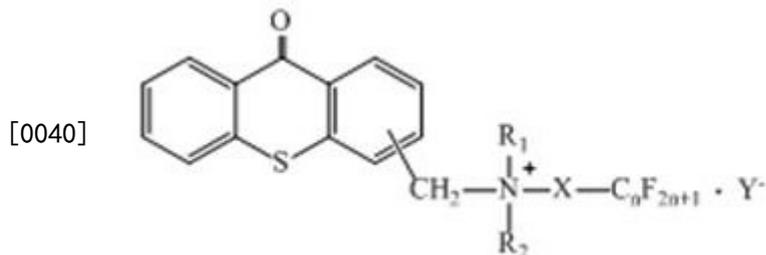
- [0030] 图1 光引发剂的结构式。  
 [0031] 图2 实施例2中B<sub>1</sub>的结构式。  
 [0032] 图3 实施例2中M<sub>1</sub>Br的结构式。  
 [0033] 图4 实施例2中M<sub>1</sub>的结构式。  
 [0034] 图5 实施例3中B<sub>2</sub>的结构式。  
 [0035] 图6 实施例3中M<sub>2</sub>Br的结构式。  
 [0036] 图7 实施例3中M<sub>2</sub>的结构式。

## 具体实施方式

[0037] 下面结合说明书附图和具体实施例,进一步阐述本发明。这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下例实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照本领域常规条件或按照制造厂商建议的条件。本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范畴。

[0038] 实施例1

[0039] 一种光引发剂,其结构如式(M)所示:



[0041] (M)

[0042] 其中,硫杂蒽酮芳环上的取代位置为2和/或4位; $R_1$ 和 $R_2$ 为1~7个碳原子的烷基或二者合并为4~5个碳原子的正亚烷基; $X$ 为 $-Z-S-CH_2CH_2-$ ,其中 $Z$ 为2~6个碳原子的亚烷基,且 $Z$ 基团与季铵盐氮原子连接;氟碳链中 $n$ 为6~8; $Y^-$ 为亲核性阴离子。

[0043] 优选地,所述 $Y^-$ 为 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 或 $Ph_4B^-$ 。

[0044] 优选地,所述 $Y^-$ 为 $Ph_4B^-$ 。

[0045] 实施例2

[0046] 上述光引发剂的制备方法,包括以下步骤:

[0047]  $S_1$ . 氟碳链季铵盐的制备:

[0048] 以20ml四氢呋喃为介质,加入2g全氟辛基溴乙烷、0.73g N,N-二乙基乙硫醇胺,反应体系加热至 $60^\circ C$ ,搅拌条件下加入氢氧化钠0.3 g,全氟辛基溴乙烷、N,N-二乙基乙硫醇胺、氢氧化钠三者投料摩尔比为1.0:1.5~5:1.5~5,反应体系于 $60^\circ C$ 反应48h;用水萃取,旋干溶剂,得到1.7g米白色的液体,产率84.16%,产物 $B_1$ 二乙氨基乙基-全氟辛基乙基硫醚的结构如图2所示,核磁数据为: $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): $\delta$ 2.71 (dd,  $J = 18.0, 9.4$  Hz, 1H), 2.66-2.54 (m, 2H), 2.50 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.42-2.26 (m, 1H), 0.98 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H)。

[0049]  $S_2$ . 氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮的制备:

[0050] 化合物A(溴甲基硫杂蒽酮,2-位与4-位取代比例2:3)3.23 g、化合物 $B_1$  1.0 g加入到20 ml氯仿中。于 $60^\circ C$ 搅拌反应24h,有略带黄色的沉淀产生,直接过滤,用丙酮洗涤3次,烘干,实际产量1.0 g,收率35%。产物 $M_1Br$ 结构如图3所示,所示核磁数据: $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) $\delta$ 8.55 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.29 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.61 (t,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.51 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 5.31 (s, 2H), 3.74-3.54 (m, 4H), 3.55-3.34 (m, 4H), 3.09-2.94 (m, 2H), 2.55 (td,  $J = 18.5, 9.2$  Hz, 2H), 1.54 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H)。

[0051]  $S_3$ . 阴离子交换:

[0052] 室温下,向化合物1.0 g  $M_1Br$ 的N,N-二甲基甲酰胺(15~30 ml)溶液中逐滴加入0.58~1.5g  $NaBPh_4$ 水溶液;有白色沉淀产生,搅拌8~12h,过滤,用水洗涤,干燥,得白色固体,产物结构如图4所示。产物质谱ESI(-)-MS中,没有 $Br^-$ ( $M=79.9$ ),只有 $BPh_4^-$ ( $M=319$ ),说明 $Br^-$ 已经完全交换成 $BPh_4^-$ ,合成获得目标化合物 $M_1$ ,即TX- $Q_1F$ - $BPh_4$ 。

[0053] 产物 $M_1$ (TX- $Q_1F$ - $BPh_4$ )以一定浓度溶于醋酸丁酯,经紫外-可见吸收光谱测试,测得其最大吸收波长 $\lambda_{max}$ 位于380 nm,其在395和405nm处消光系数分别为664和293  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。

[0054] 实施例3

[0055] 一种光引发剂的制备方法,包括以下步骤:

[0056] S<sub>1</sub>. 氟碳链季铵盐的制备:

[0057] 以20ml四氢呋喃为介质,加入2g全氟辛基溴乙烷、0.70g N,N-二甲基乙硫醇胺,反应体系加热至60℃,搅拌条件下加入氢氧化钠0.3 g,全氟辛基溴乙烷、N,N-二乙基乙硫醇胺、氢氧化钠三者投料摩尔比为1.0:1.5~5:1.5~5,反应体系于60℃反应48h;用水萃取,旋干溶剂,得到略带米色的液体,产率77.08%,产物B<sub>2</sub> N,N-二甲基乙基氨-全氟辛基乙基硫醚的结构如图5所示,核磁数据为<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.79 (t, J = 16.1, 8.2 Hz, 2H), 2.73-2.64 (t, 2H), 2.53 (t, J = 14.8, 8.1 Hz, 2H), 2.40 (m, J = 30.9, 19.6, 11.2 Hz, 2H), 2.33 (s, J = 38.0 Hz, 6H)。

[0058] S<sub>2</sub>. 氟碳链季铵盐改性的硫杂蒽酮的制备:

[0059] 化合物A(4-溴甲基硫杂蒽酮)0.18g、化合物B<sub>2</sub>N,N-二甲基乙基氨-全氟辛基乙基硫醚0.3g加入到15~40 ml氯仿溶液中,化合物A与化合物B<sub>2</sub>的摩尔比为1.1~5:1.0。于50℃搅拌反应24h,有淡黄色的沉淀产生,直接过滤,用氯仿洗涤3次,过滤,烘干产率51%。产物M<sub>2</sub>Br结构如图6所示,产物核磁数据:<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.56 (s, J = 11.0 Hz, 1H), 8.53 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.71- 7.58 (d, 2H), 7.59-7.43 (d, 2H), 5.34 (s, 2H), 4.07-3.91 (t, 2H), 3.42 (s, 6H), 3.31- 3.17 (t, 2H), 3.11-2.96 (t, 2H), 2.64-2.36 (m, 2H)。产物M<sub>2</sub>Br的ESI-MS(+): M<sub>TX-Q2F</sub> = 776.1, M<sub>Br</sub> = 79.9进一步证实产物为图5所示结构。

[0060] S<sub>3</sub>. 阴离子交换:

[0061] 室温下,向1.0g化合物M<sub>2</sub>Br的N,N-二甲基甲酰胺(15~40 ml)溶液中逐滴加入0.58~1.5g NaBPh<sub>4</sub>,有淡黄色沉淀产生,产物结构如图7,搅拌5~8h,过滤,用水洗涤3次,干燥,得淡黄色固体,产物的核磁数据为<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 1H), 8.51 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.87-7.77 (t, 1H), 7.70-7.55 (t, 1H), 7.18 (s, 8H), 6.93 (t, J = 7.3 Hz, 8H), 6.79 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 3.53 (t, J = 22.8 Hz, 2H), 3.22-3.08 (t, 2H), 3.04 (s, 6H), 2.92-2.80 (t, 2H), 2.72-2.54 (m, 2H);产物质谱ESI(-)-MS中,没有Br<sup>-</sup>(M=79.9),只有BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>(M=319),说明Br<sup>-</sup>已经完全交换成BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>,合成获得目标化合物M<sub>2</sub>,即TX-Q<sub>2</sub>F-BPh<sub>4</sub>。

[0062] 产物M<sub>2</sub>(TX-Q<sub>2</sub>F-BPh<sub>4</sub>)以一定浓度溶于醋酸丁酯,经紫外-可见吸收光谱测试,测得其最大吸收波长λ<sub>max</sub>位于380 nm,其在395和405nm处消光系数分别为2100和950 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>。

[0063] 实施例4~5,对照例1~2

[0064] 实施例2、实施例3得到的光引发剂与ITX(2-异丙基硫杂蒽酮)+1%BDMA(N,N-二甲基苄胺),TPO(2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦)进行对比。取三羟甲基丙烷三丙烯酸酯TMPTA 0.5 g、活性稀释剂聚乙二醇200双丙烯酸酯PEGDA-200 0.5 g、六官能聚氨酯丙烯酸酯B605(广东博兴新材料有限公司) 1.5g,光引发剂 0.015g(1wt%),搅拌均匀,线棒涂膜玻璃板上,控制膜厚约25 μm。分别以不同光源辐照固化,1000W中压汞灯辐照光强24.9mW/cm<sup>2</sup>,辐照时间10 sec;395 nm UV LED辐照光强1800 mW/cm<sup>2</sup>,辐照时间30 sec。以指触法检测表面固化情况,涂层表面出现指纹压痕,以×表示,表明存在显著表面氧阻聚;涂层表面未出现指纹压痕,以○表示,表明光固化表面氧阻聚得到克服。测试结果列于表1。结

果表明本发明制备的光引发剂可以适用395 nm UV LED体系,并且可以克服光固化表面氧阻聚。

[0065] 表1 光催化剂对催化体系表面氧阻聚的影响

	光引发体系	辐照方式	指触法结果
实施例 4	M <sub>1</sub> (TX-Q <sub>1</sub> F-BPh <sub>4</sub> )	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	⊙
实施例 5	M <sub>2</sub> (TX-Q <sub>2</sub> F-BPh <sub>4</sub> )	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	⊙
对照例 1	ITX+1%BDMA	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	×
对照例 2	TPO	中压汞灯	⊙
		395 UV LED	×

[0066]

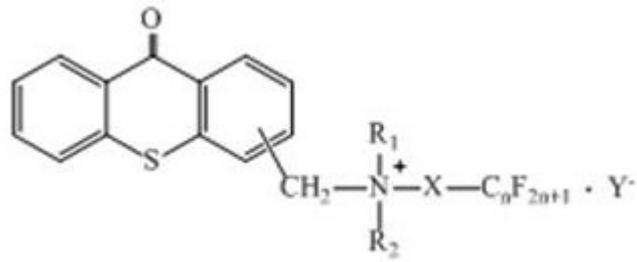


图1

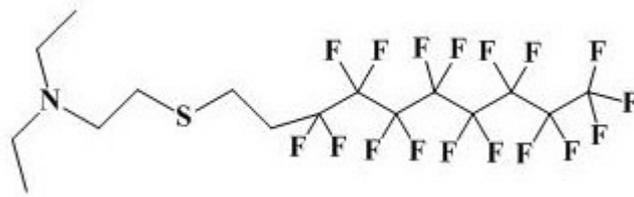


图2

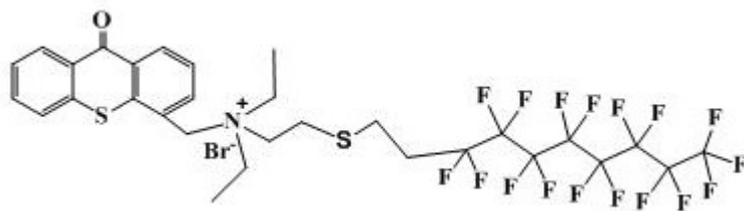


图3

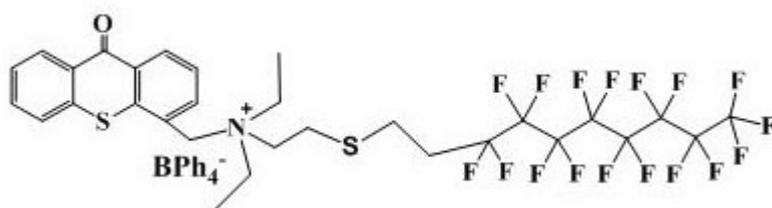


图4

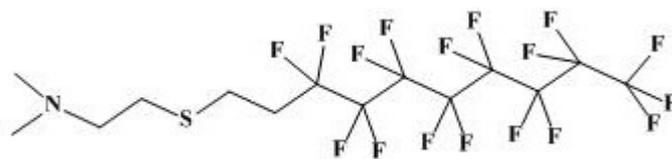


图5

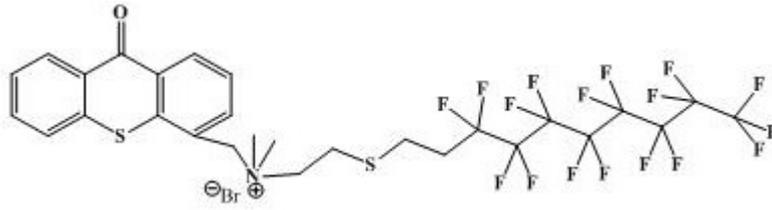


图6

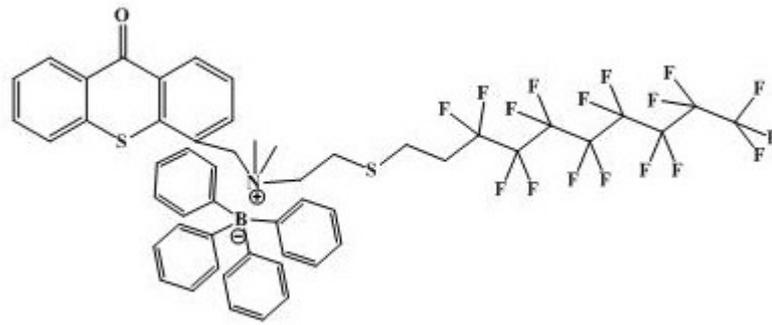


图7