

# 高分子型米喹酮光引发剂的制备方法

申请号：[200810039196.X](#)

申请日：2008-06-19

申请(专利权)人 [上海交通大学](#)  
地址 200240上海市闵行区东川路800号  
发明(设计)人 [温延娜](#) [姜学松](#) [印杰](#)  
主分类号 [C08G59/02\(2006.01\)I](#)  
分类号 [C08G59/02\(2006.01\)I](#) [C08F2/50\(2006.01\)I](#)  
公开(公告)号 101293951  
公开(公告)日 2008-10-29  
专利代理机构 [上海交达专利事务所](#)  
代理人 [毛翠莹](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101293951 B

(45) 授权公告日 2010.07.28

(21) 申请号 200810039196.X

(22) 申请日 2008.06.19

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 温延娜 姜学松 印杰

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C08G 59/02 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

审查员 吴浩

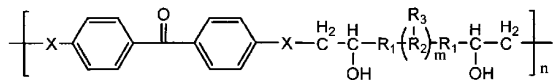
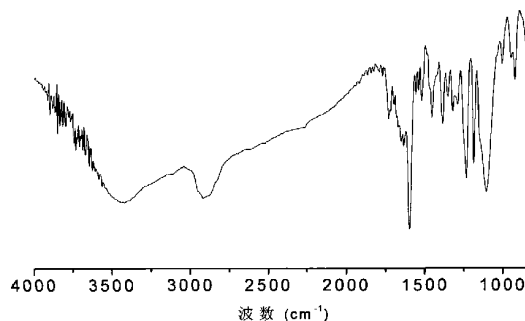
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

高分子型米啞酮光引发剂的制备方法

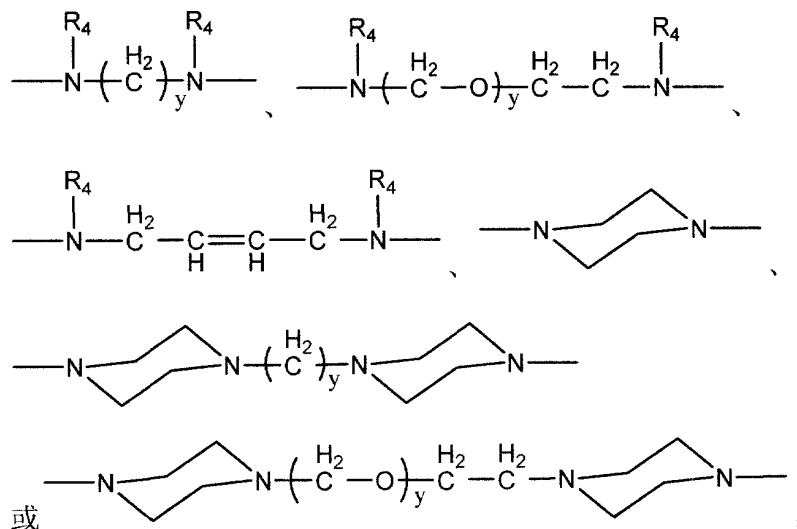
(57) 摘要

本发明公开了下式所示的高分子型米啞酮光引发剂的制备方法,先以 4,4'-二氟二苯甲酮和哌嗪为原料合成含有两个甲基叔胺的米啞酮,再将米啞酮和双环氧单体溶于有机溶剂中,升温聚合几小时,得到高分子型米啞酮光引发剂。该光引发剂主链上同时含有米啞酮和助引发剂胺,具有较高的光引发性能。相对于小分子光引发体系,此类高分子光引发体系具有迁移率低、毒性小等特点,在涂料、微电子及光学领域有着广阔的应用前景。





基,  $R_3$  选自氢或含 1-3 个碳原子的烷基;  $X$  为二元叔胺基团, 选自



其中:  $y = 1-18$ ;  $R_4$  选自氢或含有 1-3 个碳原子的烷基。

## 高分子型米喹酮光引发剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光引发剂的制备方法,特别是一种高分子型米喹酮光引发剂的制备方法。属于光化学技术领域。

### 背景技术

[0002] 紫外光固化技术在光固化涂料、光刻胶、光固化油墨、电子封装材料、粘合剂、光盘复制、纸张上光等工业领域上的广泛应用,显示了良好的发展前景。在光固化技术进步的过程中,光引发剂体系的研究与开发占据着重要的位置。

[0003] 随着科学技术的发展,对光引发剂的性能(引发速度、与光固化体系的相容性、毒性、储存稳定性)的要求也越来越高。对于光固化体系来说,在长时间的保存过程中,小分子型光引发剂由于与光固化体系相容性差和活动性强而容易发生挥发和迁移,这一方面导致了光聚合引发效率降低,另一方面也会导致产品黄变、产生气味和毒性,难以符合环保要求。因此研究高效、环保的光引发剂越来越受到关注。

[0004] 商业上大量用作高效光引发剂的二苯甲酮由于与聚合体系相容性差,而且需要在共引发剂胺的存在下才能引发聚合,使得其引发效率降低,也限制了应用领域。米喹酮是二苯甲酮的衍生物,虽然其分子上引入了共引发剂胺,但由于和苯环相连,胺的反应活性较低,引发性能并没有显著提高,而且与聚合体系的相容性仍然较差。而通过将引发剂和共引发剂同时引入到高分子链的方法制备的高分子型光引发剂由于自身自身与光固化体系相容性好、运动能力相对较弱而不易迁移,可以避免以上所说的缺点。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种高分子型米喹酮光引发剂的制备方法,所得的光引发剂具有光引发效率较高、毒性较低、应用范围更为广泛的特点,同时方法简单,容易实现。

[0006] 为实现上述目的,本发明以 4,4'-二氟二苯甲酮和二元胺为原料合成小分子米喹酮光引发剂,然后将小分子米喹酮与双环氧单体加成聚合,制备得到高分子型米喹酮光引发剂。

[0007] 本发明中高分子型米喹酮光引发剂的具体制备方法如下:

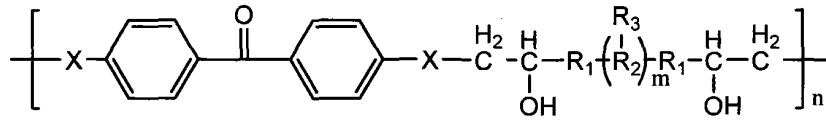
[0008] a) 在带有磁力搅拌并通有氮气的三口瓶中,将 4,4'-二氟二苯甲酮、二元胺和无水碳酸钾依次加入到二甲基亚砜中,得到的溶液中固含量为 10-40%,其中 4,4'-二氟二苯甲酮:二元胺:无水碳酸钾的摩尔比为 1:6-10:2-4;将溶液升温至 140-170°C,避光反应 40-60 小时,冷却至 10-30°C 后,将溶液倒入 10 倍于溶液体积的水中,沉淀后过滤,将沉淀物真空烘干,得到含叔胺的米喹酮小分子光引发剂;

[0009] b) 在带有磁力搅拌并通有氮气的三口瓶中,加入有机溶剂,然后加入等摩尔的含叔胺的米喹酮小分子光引发剂和双环氧单体,使得到的溶液中固含量为 10-40%;将溶液升温至 60-85°C,避光反应 2-12 小时,冷却至 10-30°C;然后将溶液倒入 10 倍于溶液体积的无

水乙醚中,沉淀后过滤,将沉淀物真空烘干,得到高分子型米喹酮光引发剂。

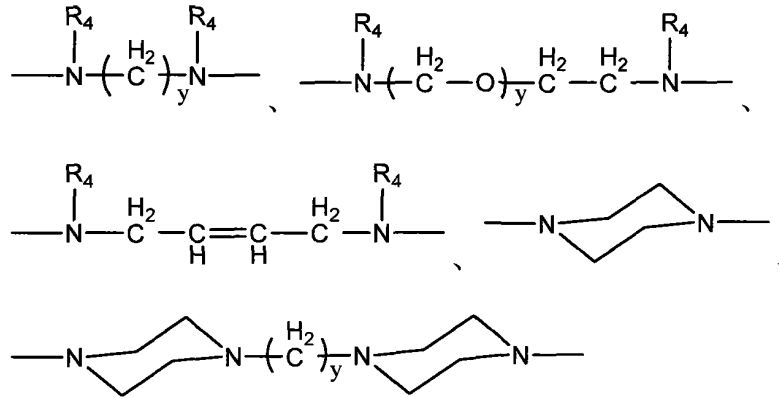
[0010] 本发明中的高分子型米喹酮光引发剂,其重复结构单元如下:

[0011]

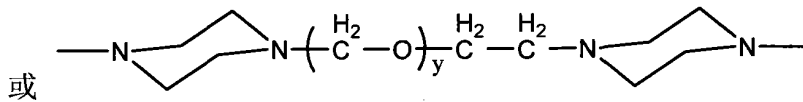


[0012] 其中 :n = 1-200 ;m = 1-20 ;R<sub>1</sub> 选自 C1-C6 的烷基或醚基 ;R<sub>2</sub> 选自 C1-C6 的烷基或醚基 ;R<sub>3</sub> 选自氢或含 1-3 个碳原子的烷基 ;X 为二元叔胺基团,选自

[0013]



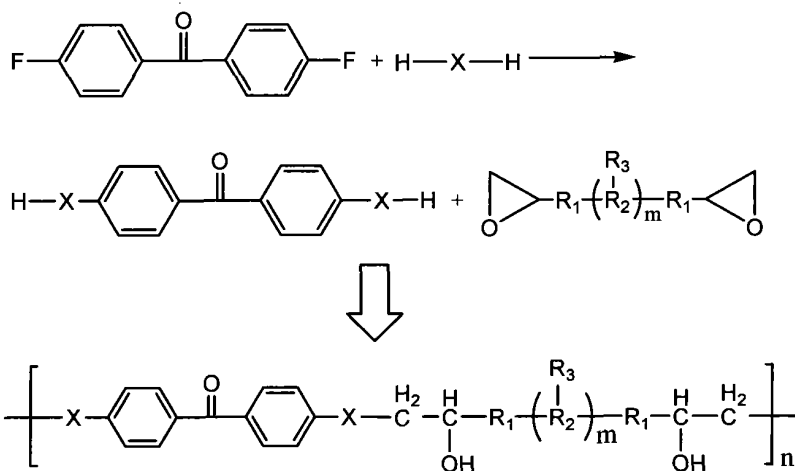
[0014]



[0015] 其中 :y = 1-18 ;R<sub>4</sub> 为含有 1-3 个碳原子的烷基。

[0016] 本发明制备高分子型米喹酮光引发剂的整个反应方程式如下:

[0017]



[0018] 本发明所使用的二元胺的化学结构式为:

[0019]



过滤,将滤饼于 80℃真空烘干,得到小分子光引发剂 4,4'-二哌嗪二苯甲酮 2.27g,产率为 66%。

[0031] b) 将 2mmol (1.0492g) 聚氧乙烯缩水甘油醚加入到 10ml N,N-二甲基甲酰胺中完全溶解,氮气保护下加入 1.9mmol (0.6634g) 4,4'-二哌嗪二苯甲酮,升温至 75℃反应 8 小时,冷却至室温,然后倒入 10 倍体积的无水乙醚中,过滤,将得到的固体真空烘干,得到高分子型米喹酮光引发剂 1.30g,产率 76%。Mn =  $1.9 \times 10^4$  (由 GPC 测得, N,N-二甲基甲酰胺为淋洗剂)。图 1,  $^1\text{H NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO}, 400\text{MHz})$ :  $\delta = 7.78-6.85$  (8H, 苯环), 4.05-3.90 (6H,  $-\text{OCH}_2$ ,  $-\text{OCH}$ ), 3.45-3.30, 2.70-2.40 (16H,  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2$ )。图 2, FT-IR (KBr): 3429 (O-H), 2914 (C-H), 1600 (C=O)。

#### [0032] 实施例 2

[0033] a) 在带有磁力搅拌和通有氮气的 100ml 三口瓶中,加入 0.02mol (4.36g) 的 4,4'-二氟二苯甲酮、0.2mol (17.23g) 的哌嗪、0.05mol (6.95g) 无水碳酸钾和 25ml 二甲亚砜中,在 160℃避光反应 50 小时,冷却至室温,然后倒入 10 倍体积的水中,得到黄色沉淀,过滤,将滤饼于 80℃真空烘干,得到小分子光引发剂 4,4'-二哌嗪二苯甲酮 2.27g,产率为 66%。

[0034] b) 将 2mmol (0.4084g) 丙三醇二缩水甘油醚在 10ml 乙醇中完全溶解,然后在氮气保护下加入 1.9mmol (0.6659g) 4,4'-二哌嗪二苯甲酮,升温至 80℃,反应 5 小时,冷却至室温,然后倒入 10 倍体积的无水乙醚中,沉淀完全后倒掉液体,真空烘干。得到高分子型米喹酮光引发剂 0.91g,产率为 85%。Mn =  $2.4 \times 10^4$  (由 GPC 测得, N,N'-二甲基甲酰胺为淋洗剂)。 $^1\text{H NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO}, 400\text{MHz})$ :  $\delta = 7.70-6.44$  (12H, 苯环), 4.84 (3H, 羟基), 4.04-3.80 (6H,  $-\text{OCH}_2$ ,  $-\text{OCH}$ ), 3.36-2.52 (16H,  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.43-2.32 (4H,  $-\text{NCH}_2$ )。FT-IR (KBr): 3420 (O-H), 2900 (C-H), 1600 (C=O)。

#### [0035] 实施例 3

[0036] a) 在带有磁力搅拌和通有氮气的 100ml 三口瓶中,加入 0.02mol (4.36g) 的 4,4'-二氟二苯甲酮、0.2mol (17.23g) 的哌嗪、0.05mol (6.95g) 无水碳酸钾和 25ml 二甲亚砜中,在 160℃避光反应 50 小时,冷却至室温,然后倒入 10 倍体积的水中,得到黄色沉淀,过滤,将滤饼于 80℃真空烘干,得到小分子光引发剂 4,4'-二哌嗪二苯甲酮 2.27g,产率为 66%。

[0037] b) 将 2mmol (1.28g) 聚环氧丙烷缩水甘油醚加入到 10ml 乙醇中完全溶解,氮气保护下加入 1.9mmol (0.6634g) 4,4'-二哌嗪二苯甲酮,升温至 75℃,反应 6 小时,冷却至室温,然后倒入 10 倍体积的无水乙醚中,得到黄色粘稠状液体,真空烘干,得到高分子型米喹酮光引发剂 1.55g,产率为 80%。Mn =  $2.7 \times 10^4$  (由 GPC 测得, N,N-二甲基甲酰胺为淋洗剂)。 $^1\text{H NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO}, 400\text{MHz})$ :  $\delta = 7.78-6.85$  (8H, 苯环), 4.04-3.80 (6H,  $-\text{OCH}_2$ ,  $-\text{OCH}$ )。FT-IR (KBr): 3422 (O-H), 2937, 2831 (C-H), 1600 (C=O)。



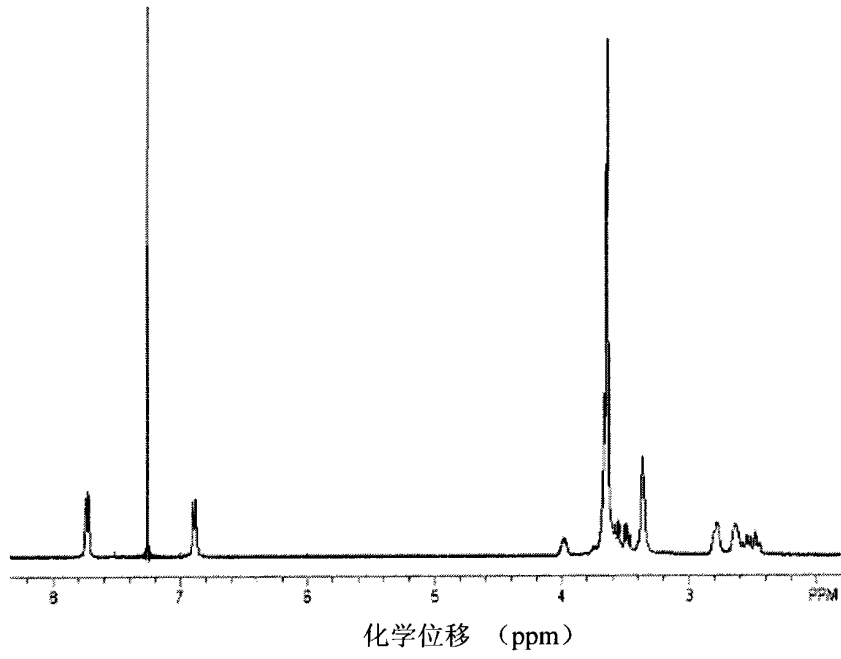


图 1

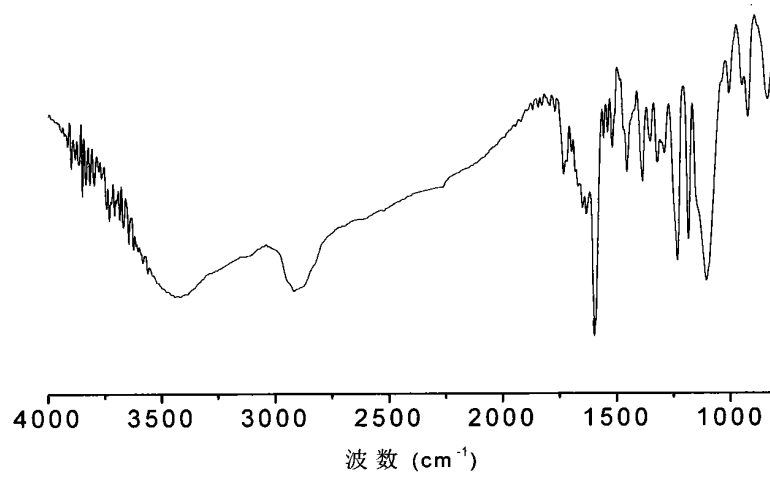


图 2