



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675489 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201210138156. 7

(22) 申请日 2012. 05. 04

(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 白静 史子兴 印杰

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

31213

代理人 祖志翔

(51) Int. Cl.

C07D 265/14 (2006. 01)

C07D 265/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5543516 A, 1996. 08. 06,

CN 102093556 A, 2011. 06. 15,

US 5973144 A, 1999. 10. 26,

Tarek Agag et al..Low-Viscosity

Polyether-Based Main-Chain

Benzoxazine Polymers: Precursors

for Flexible Thermosetting Polymers.

《Macromolecules》.2010, 第 43 卷 (第 17 期),

审查员 尹巍巍

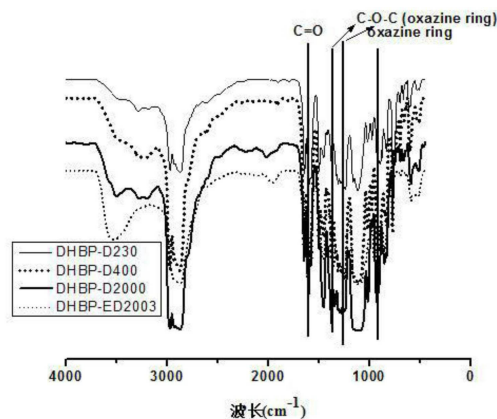
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

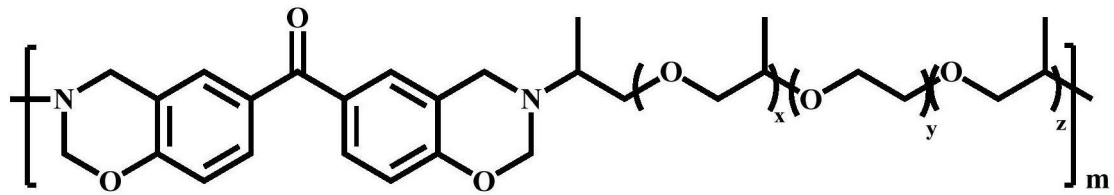
含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂及其制备方法,将小分子夺氢型光引发剂和共引发剂胺引入到同一高分子链上,制备出一种新型的光引发剂,制备方法简单,原料易得,成本较低,所得光引发剂主链上同时含有光引发结构和共引发叔胺结构,有利于两者之间的能量转移,提高了光引发效率,同时长链烷氧基的引入与许多溶剂和单体都有很好的相容性,而且迁移率低,毒性小,环境兼容性好,在涂料、油墨、微电子、光致抗蚀剂、齿科材料等方面有广阔的应用前景。



1. 一种含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂,其特征在于所述的结构如下式所示:



其中 $m=1 \sim 500$; $x=2.5 \sim 33$, $y=0$, $z=0$ 或者 $x+z=6$, $y=39$ 。

2. 一种权利要求 1 所述的含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的制备方法,其特征在于以摩尔份计,1 份 4,4'-二羟基二苯甲酮、1 份聚醚二胺和 4 份甲醛溶解在有机溶剂中,在氮气保护下 $60 \sim 140^\circ\text{C}$ 反应 $5 \sim 40\text{h}$,反应产物去除溶剂后,碱洗水洗,得到含有苯并噁嗪结构二苯甲酮光引发剂。

3. 根据权利要求 2 所述的一种含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的制备方法,其特征在于所述的聚醚二胺为聚醚二胺 D230、聚醚二胺 D400、聚醚二胺 D2000 或聚醚二胺 ED2003。

4. 根据权利要求 2 所述的一种含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的制备方法,其特征在于有机溶剂为醇类、氯仿、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、甲苯或二甲苯。

5. 根据权利要求 2 所述的一种含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的制备方法,其特征在于旋蒸法除去所述的有机溶剂。

含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及感光高分子领域,特别涉及一种二苯甲酮光引发剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 紫外光固化技术由于具有固化速度快、节能环保等优点,因而在光固化涂料、光固化油墨、光刻胶、电子封装材料、粘合剂、纸张上光、光盘复制等工业领域有广泛的应用和良好的发展前景。在紫外光固化体系中,光引发剂至关重要,二苯甲酮类光引发剂是一类常见的夺氢型自由基光引发剂,具有良好的光引发性能。

[0003] 近年来,由光引发剂和共引发剂胺组成的夺氢型光引发体系受到广泛关注。但随着科学技术的发展,不仅要求光引发剂有良好的光引发性能,而且要求与光固化体系相容性好,迁移率低、毒性小,环境兼容性好,存储稳定性高。传统的小分子由于与固化体系的相容性差,固化后容易挥发和迁移,一方面导致引发效率减低,另一方面会产生气味和毒性。因此,开发稳定、低毒、高效环保且与固化体系具有良好相容性的光引发体系受到越来越多的关注。

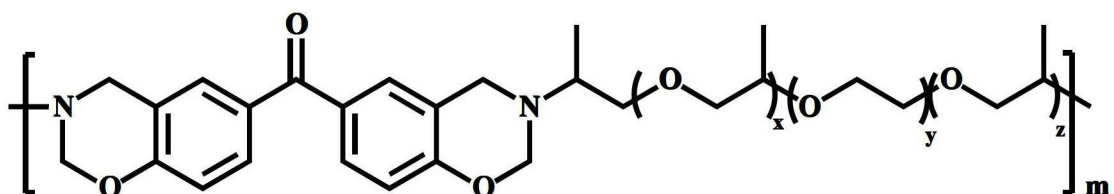
发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种含有苯并噁嗪结构二苯甲酮光引发剂及其制备方法,由于噁嗪环中有叔胺结构,可以提供共引发剂,由于引发剂官能团与共引发剂官能团位于同一分子链上,故所得光引发剂具有较高的引发效率,与很多溶剂和单体有良好的相容性,毒性低,应用范围广泛,同时制备方法简单,容易实现。

[0005] 为实现这一目的,本发明通过缩聚的方法把小分子光引发剂和共引发剂胺合成到同一大分子上,制备出一种新型的光引发剂。

[0006] 本发明中的含有苯并噁嗪结构二苯甲酮光引发剂,其结构式如下:

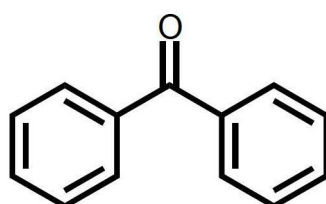
[0007]



[0008] 其中的 $m = 1 \sim 500$; $x = 2.5 \sim 33$, $y = 0$, $z = 0$ 或者 $x+z = 6$, $y = 39$ 。

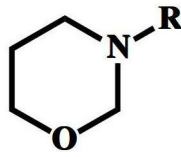
[0009] 本发明光引发剂中吸收光子激发的结构如下:

[0010]



[0011] 本发明光引发剂中提供氢原子的结构如下：

[0012]



[0013] 其中 R 为由烷氧基组成的线性结构。

[0014] 本发明中的含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的制备方法如下步骤进行：

[0015] 以下所述的“份”为“摩尔份”。

[0016] 一份 4,4-二羟基二苯甲酮、1 份聚醚二胺、4 份甲醛溶解在有机溶剂中，在氮气保护下 60 ~ 140℃ 反应 5 ~ 40h，反应产物去除溶剂后，碱洗水洗，得到含有苯并噁嗪结构二苯甲酮光引发剂。

[0017] 本发明中的甲醛可以用等醛基摩尔量的多聚甲醛代替。

[0018] 本发明所用的聚醚二胺为聚醚二胺 D230、聚醚二胺 D400、聚醚二胺 D2000、聚醚二胺 ED2003 中的任一种。

[0019] 本发明所使用的有机溶剂为醇类、氯仿、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、N, N' - 二甲基甲酰胺、N, N' - 二甲基乙酰胺、N- 甲基 - 吡咯烷酮、甲苯或二甲苯中的任一种。

[0020] 去除溶剂的方法为已知任何方法，优选旋蒸除去。

[0021] 本发明得到的含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂，其分子中同时含有夺氢型光引发结构和共引发的叔胺结构，有利于两者之间的能量转移，能更多、更快的产生自由基活性种，提高了引发效率，并且使用过程无需再加共引发剂；同时，环境相容性好，而且其长链烷氧基提供了与商业化的单体的良好的相容性，既提高了光引发性能，又在光固化后不易迁移到树脂表面，降低了光引发剂的毒性。因此它在光固化领域有广阔的应用前景。

附图说明

[0022] 图 1 是含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的红外光谱。

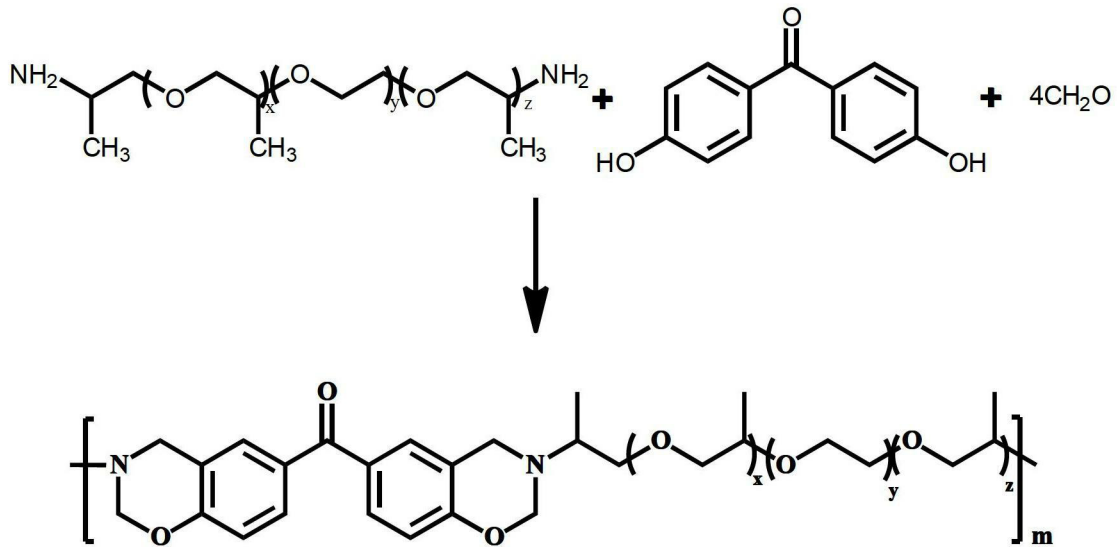
[0023] 图 2 是含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的核磁氢谱。

[0024] 图 3 是含有苯并噁嗪结构的二苯甲酮光引发剂的光量热系统 photo-DSC 转化率 - 时间图。

具体实施方式

[0025] 发明制备含有苯并噁嗪结构二苯甲酮光引发剂的整个反应方程式可表示为：

[0026]



[0027] 以下结合实施例对本发明进行详细说明。但应理解，以下实施例仅是对本发明实施方式的举例说明，而非是对本发明的范围限定。

[0028] 测试方法：

[0029] 红外光谱采用傅立叶变换红外光谱仪，Spectrum 100 测试。

[0030] 核磁氢谱采用核磁共振波谱仪 (NMR) MERCURYplus 400 测试。

[0031] 光引发转化率 - 时间图采用示差扫描量热计 DSC 6200 (SeikoInstrument Inc.) 测试。

[0032] 以下实施例中的原料除非特别指明外，其余均为市售。

[0033] 实施例 1

[0034] 2.142g (0.01mol) 4,4'-二羟基二苯甲酮、2.3g (0.01mol) 亨斯曼公司的聚醚二胺 D230 ($x = 2.5$ 左右, $y = 0$, $z = 0$) 和 1.2g (含有 0.04mol 醛基) 多聚甲醛以氯仿为溶剂在氮气保护下 60° C 回流 40h。反应结束后，产物旋蒸除去溶剂后，碱洗水洗，得到目标产物 DHBP-D230。

[0035] 图 1 和图 2 分别包括目标产物的红外光谱和核磁氢谱。

[0036] ¹H-NMR (DMSO) : $\delta = 4.9-4.0$ (-CH₂ of benzoxazine ring), $4.8-5.0$ (N-CH₂-O), $3.9-4.1$ (N-CH₂-ph), $0.9-1.1$ (-CH₃), $3.2-3.7$ (-CH₂), $6.5-8$ (aromatic)。

[0037] FT-IR (KBr) : 1367 (C-O-C oxazine ring), 1593 (C = O), 1249 (oxazine ring)

[0038] 图 3 显示目标产物光引发 1,6-己二醇二丙烯酸酯的光量热系统 photo-DSC 转化率 - 时间图像，图中对比物为二苯甲酮 (BP)。

[0039] 实施例 2

[0040] 2.142g (0.01mol) 4,4'-二羟基二苯甲酮、4.0g (0.01mol) 亨斯曼的聚醚二胺 D400 ($x = 6.1$ 左右, $y = 0$, $z = 0$) 和 1.2g (含有 0.04mol 醛基) 甲醛以丁醇为溶剂在氮气保护下 110° C 回流 20h。反应结束后，产物旋蒸除去溶剂后，碱洗水洗，得到目标产物 DHBP-D400。

[0041] 图 1 和图 2 分别包括目标产物的红外光谱和核磁氢谱。

[0042] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : $\delta = 4.9-4.0$ ($-\text{CH}_2$ of benzoxazine ring), $4.8-5.0$ ($\text{N-CH}_2\text{-O}$), $3.9-4.1$ ($\text{N-CH}_2\text{-ph}$), $0.9-1.1$ ($-\text{CH}_3$), $3.2-3.7$ ($-\text{CH}_2$), $6.5-8$ (aromatic).

[0043] FT-IR (KBr) : 1367 (C-O-C oxazine ring), 1593 (C = O), 1249 (oxazinering)

[0044] 图 3 显示了目标产物光引发 1,6- 己二醇二丙烯酸酯的光量热系统 photo-DSC 转化率 - 时间图像, 图中对比物为二苯甲酮 (BP)。

[0045] 实施例 3

[0046] 2.142g (0.01mol) 4,4- 二羟基二苯甲酮、20.0g (0.01mol) 亨斯曼公司的聚醚二胺 D2000 ($x = 33$ 左右, $y = 0$, $z = 0$) 和 1.2g (含有 0.04mol 醛基) 多聚甲醛以二甲亚砜为溶剂在氮气保护下 140°C 回流 5h。反应结束后, 产物旋蒸除去溶剂后, 碱洗水洗, 得到目标产物 DHPD-D2000。

[0047] 图 1 和图 2 分别包括目标产物的红外光谱和核磁氢谱。

[0048] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : $\delta = 4.9-4.0$ ($-\text{CH}_2$ of benzoxazine ring), $4.8-5.0$ ($\text{N-CH}_2\text{-O}$), $3.9-4.1$ ($\text{N-CH}_2\text{-ph}$), $0.9-1.1$ ($-\text{CH}_3$), $3.2-3.7$ ($-\text{CH}_2$), $6.5-8$ (aromatic).

[0049] FT-IR (KBr) : 1367 (C-O-C oxazine ring), 1593 (C = O), 1249 (oxazinering)

[0050] 图 3 显示了目标产物光引发 1,6- 己二醇二丙烯酸酯的光量热系统 photo-DSC 转化率 - 时间图像, 图中对比物为二苯甲酮 (BP)。

[0051] 实施例 4

[0052] 2.142g (0.01mol) 4,4- 二羟基二苯甲酮、20.0g (0.01mol) 亨斯曼公司的聚醚二胺 ED2003 ($x+z = 6$ 左右, $y = 39$ 左右) 和 1.2g (含有 0.04mol 醛基) 多聚甲醛以二甲苯为溶剂在氮气保护下 120°C 回流 10h。反应结束后, 产物旋蒸除去溶剂后, 碱洗水洗, 得到目标产物 DHPD-ED2003。

[0053] 图 1 和图 2 分别包括目标产物的红外光谱和核磁氢谱。

[0054] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : $\delta = 4.9-4.0$ ($-\text{CH}_2$ of benzoxazine ring), $4.8-5.0$ ($\text{N-CH}_2\text{-O}$), $3.9-4.1$ ($\text{N-CH}_2\text{-ph}$), $0.9-1.1$ ($-\text{CH}_3$), $3.2-3.7$ ($-\text{CH}_2$), $6.5-8$ (aromatic).

[0055] FT-IR (KBr) : 1367 (C-O-C oxazine ring), 1593 (C = O), 1249 (oxazinering)

[0056] 图 3 显示了目标产物光引发 1,6- 己二醇二丙烯酸酯的光量热系统 photo-DSC 转化率 - 时间图像, 图中对比物为二苯甲酮 (BP)。

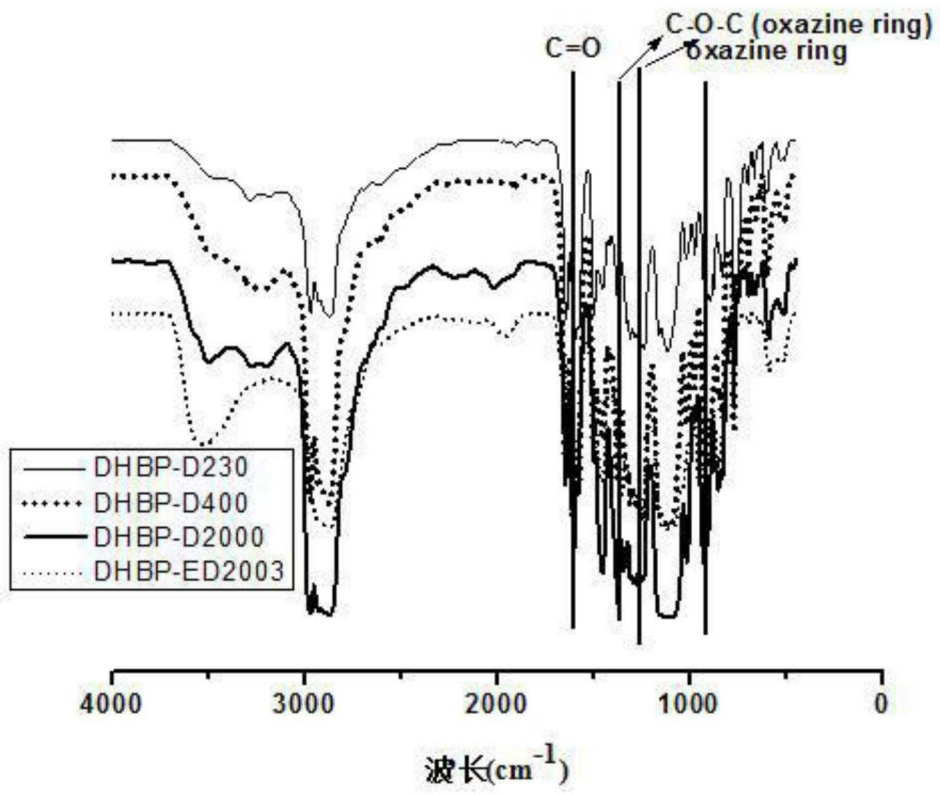


图 1

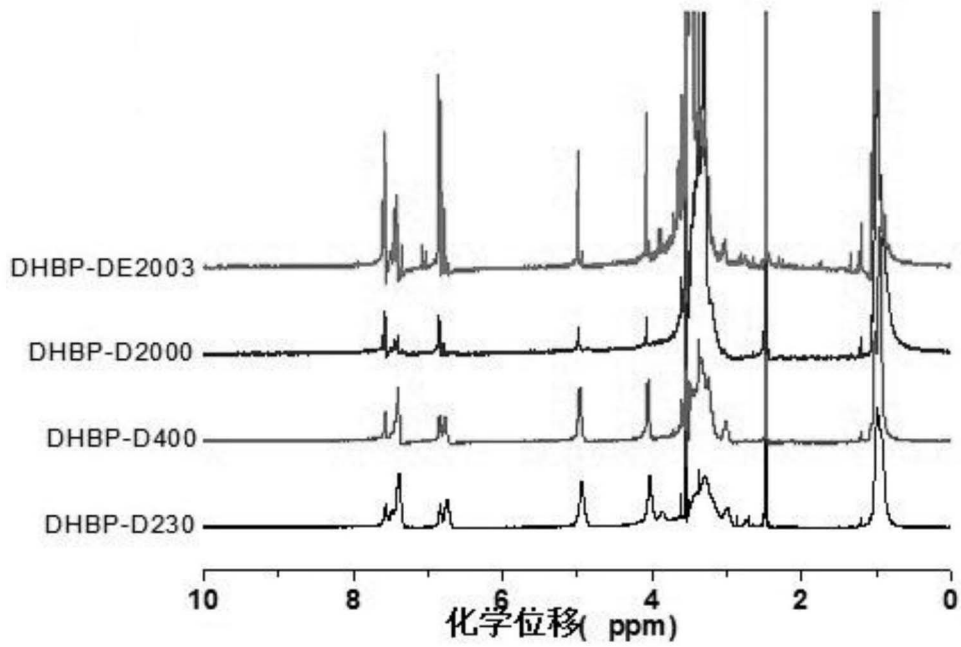


图 2

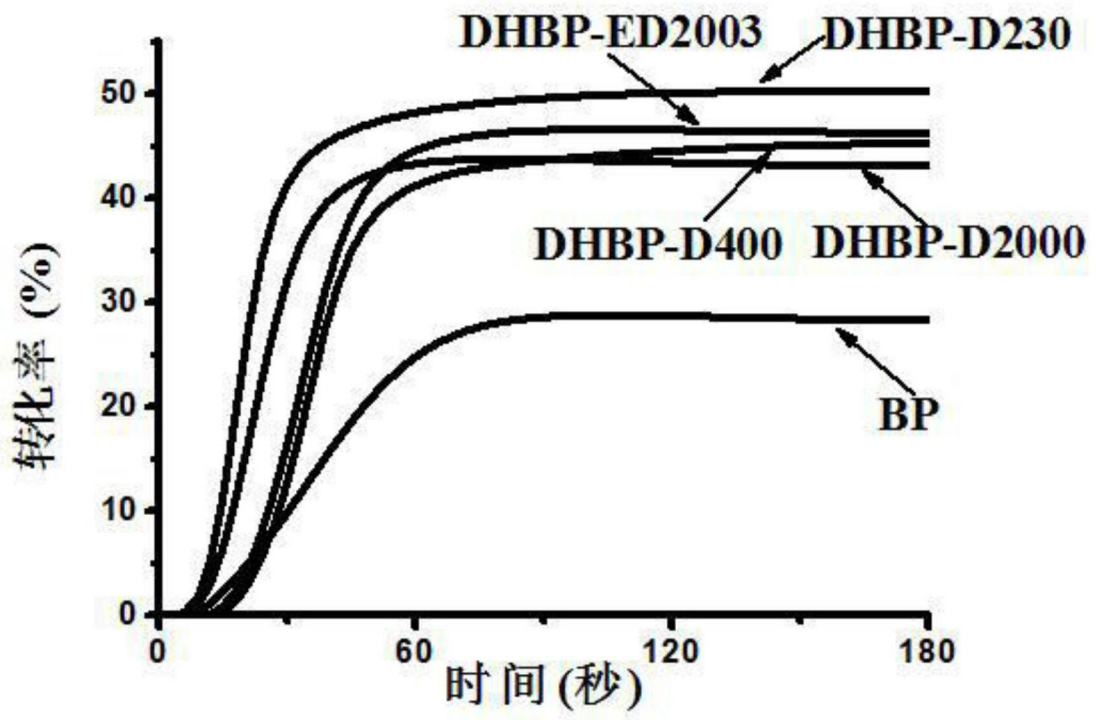


图 3