



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102746480 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 23

(21) 申请号 201110355051. 2

审查员 李春生

(22) 申请日 2011. 11. 10

(73) 专利权人 北京化工大学常州先进材料研究院

地址 213164 江苏省常州市常武中路 801 号  
常州科教城 B 座

(72) 发明人 马贵平 姜莘 聂俊 徐帅

(51) Int. Cl.

C08G 8/30 (2006. 01)

C08F 2/48 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1847275 A, 2006. 10. 18,

US 2007003707 A1, 2007. 01. 04,

CN 101812141 A, 2010. 08. 25,

权利要求书1页 说明书7页

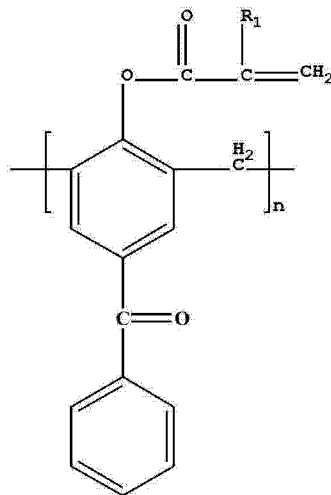
(54) 发明名称

一种可聚合的大分子光引发剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种可聚合的大分子光引发剂及其制备方法。将 4-羟基二苯甲酮和甲醛溶液加到含有碱作催化剂的三口烧瓶中,加热搅拌至 95℃,反应 2h;然后升温至 150℃反应,进行减压抽滤反应 20min,反应结束后冷却至 105℃收集产物,将产物倒入水中沉淀,经抽滤后得到含苯甲酮的大分子光引发剂;再将得到的含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于有机溶剂中,与三级胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌,将丙烯酰氯溶于有机溶剂中,缓慢滴进混合液,反应温度为 0-5℃,滴加完毕后,室温下搅拌 3h,静置过夜;将上述溶液进行抽滤,洗涤、干燥,旋转蒸发除去溶剂,即得可聚合的大分子光引发剂。该制备方法制得的光引发剂具有分子量大,迁移性相对较小,自身可聚合等特点。

1. 一种可聚合的大分子光引发剂, 结构通式如下:



式中,  $R_1$  为氢原子、甲基、甲氧基、卤素中的一种。

2. 一种可聚合的大分子光引发剂的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

(1) 将 4-羟基二苯甲酮和过量的甲醛溶液加入到三口烧瓶中, 混合均匀后, 加入碱作催化剂, 加热搅拌至  $95^{\circ}\text{C}$ , 反应 2h; 然后升温至  $150^{\circ}\text{C}$  反应, 进行减压抽滤反应 20min, 反应结束后冷却至  $105^{\circ}\text{C}$  收集产物, 将产物倒入水中沉淀, 经抽滤后得到含苯甲酮的大分子光引发剂;

(2) 将得到的含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于有机溶剂中, 与三级胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌, 将丙烯酰氯溶于有机溶剂中, 3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液, 反应温度为  $0\text{--}5^{\circ}\text{C}$ , 滴加完毕后, 室温下搅拌 3h, 静置过夜;

(3) 将上述溶液进行抽滤, 洗涤、干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 即得可聚合的大分子光引发剂。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中将含苯甲酮的大分子光引发剂与三级胺同时加入到三口烧瓶中, 其中 4-羟基二苯甲酮与三级胺的摩尔比为  $1:1\sim 3$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、乙醇中的一种。

5. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述的三级胺为三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三正丁胺中的一种。

6. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述的将丙烯酰氯滴加进混合液中, 其中 4-羟基二苯甲酮与丙烯酰氯的摩尔比为  $1:1\sim 2$ 。

7. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述的将丙烯酰氯滴加进混合液, 其中丙烯酰氯可替代为甲基丙烯酰氯、甲氧基丙烯酰氯、2-氯丙烯酰氯中的一种。

8. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 步骤(3)中所述的将反应完成之后的溶液抽滤、洗涤, 其中洗涤过程分别用  $1\text{mol/L}$  HCl 溶液、 $1\text{mol/L}$   $\text{NaHCO}_3$  溶液、去离子水洗涤三次。

## 一种可聚合的大分子光引发剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于感光分子材料领域,具体涉及一种可聚合含有苯甲酮的大分子光引发剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 光聚合(又称光固化)是通过光(紫外光或可见光)照射于对光敏感的化合物上,使其发生一系列的光物理、光化学反应,生成活性碎片,活性碎片又引发液态低聚物(包括单体)聚合,最终将液态涂层瞬间转化为固态的高分子材料的过程。

[0003] 光引发剂在光聚合体系中至关重要,它关系到配方体系在光照射时低聚物及稀释剂能否迅速由液态转变成固态。随着科学技术的不断发展及对环保的日益重视,光固化技术迅猛发展,目前该技术在实际生活中应用于涂料、油墨、胶粘剂、微电子、齿科修复和生物材料等领域。

[0004] 目前,光引发剂主要分为阳离子型和自由基型两大类。阳离子光引发剂主要有硫鎓盐、碘鎓盐。阳离子型光引发剂一般是利用阳离子光引发剂在光照下产生的质子酸催化环氧基的开环聚合或富电子碳碳双键(如乙烯基醚)的阳离子聚合。阳离子光固化体系最大的优点是没有氧阻聚的问题,另外固化收缩较小而黏附力较强。缺点是固化速度比自由基体系慢,且原料价格较贵。自由基型光引发剂在光照下接受光能从基态变为激发态,然后进一步分解成自由基。自由基与单体的碳碳双键结合,并在此基础上进行链式增长,使碳碳双键发生聚合。自由基光固化体系是光固化涂料中应用最广泛的体系,优点是固化速度快,原料价格相对低廉。但该体系存在收缩大、氧阻聚等问题,尤其是后者,常常是配方设计中必须克服的问题。因此,有必要对自由基型光引发剂进行改进,解决其氧阻聚和收缩大等问题。另外,在实际配方中,大多数是小分子光引发剂,在聚合时会发生光裂解反应产生游离的小分子有机物,这一点制约其在生物、医药和食品包装材料上的应用。所以,研究一种自身可聚合的大分子光引发剂来减少光解产物对体系的影响具有良好的发展前景。

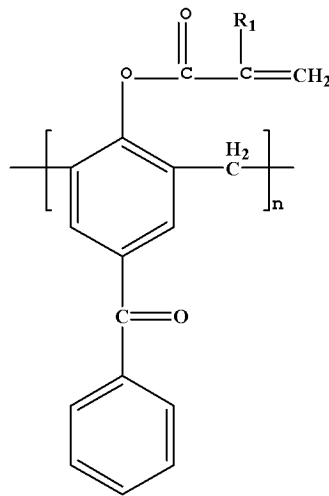
[0005] 二苯甲酮类光引发剂是使用的最为广泛的自由基型光引发剂,但是其紫外吸收较低,引发效果较差(R. Liska, Journal of Polymer Science PartA: polymerchemistry, 2002(40):1504-1518)。F. Sun 等人研究了(Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B, 2009(267):3590-3593)一种含硅的二苯甲酮衍生物光引发剂的动力学性能研究。中国专利 CN1850798A(公开日:2006.10.25)公开了一种含硫的二苯甲酮光引发剂及其制备方法。中国专利 CN101220106A(公开日:2008.7.16)公开了一种含硅大分子光引发剂、其合成方法及用途。中国专利 CN1850784A(公开日:2006.10.25)公开了含苯氧基的二苯甲酮光引发剂及其制备方法。

[0006] 以上这些方法存在以下缺点:1、引发剂的分子量相对较小,迁移性较大,光解时容易产生游离的小分子;2、分子中不含双键,本身不可聚合。

### 发明内容

[0007] 本发明目的在于解决现有技术中的问题,从分子结构设计出发,将丙烯酸酯中的双键引入酚醛树脂分子中,提供一种分子量相对较大,迁移性小,自身可聚合的大分子光引发剂的制备方法。此引发剂结构通式如下:

[0008]



[0009] 式中,  $R_1$  为氢原子、甲基、甲氧基、卤素中的一种。

[0010] 1、一种可聚合的大分子光引发剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0011] (1) 将 4-羟基二苯甲酮和过量的甲醛溶液加入到三口烧瓶中,混合均匀后,加入碱作催化剂,加热搅拌至  $95^{\circ}\text{C}$ ,反应 2h;然后升温至  $150^{\circ}\text{C}$  反应,进行减压抽滤反应 20min,反应结束后冷却至  $105^{\circ}\text{C}$  收集产物,将产物倒入水中沉淀,经抽滤后得到含苯甲酮的大分子光引发剂;

[0012] (2) 将得到的含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于有机溶剂中,与三级胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌,将丙烯酰氯溶于有机溶剂中,3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液,反应温度为  $0\text{--}5^{\circ}\text{C}$ ,滴加完毕后,室温下搅拌 3h,静置过夜;

[0013] (3) 将上述溶液进行抽滤,洗涤、干燥,旋转蒸发除去溶剂,即得可聚合的大分子光引发剂。

[0014] 2、根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中将含苯甲酮的大分子光引发剂与三级胺同时加入到三口烧瓶中,其中 4-羟基二苯甲酮与三级胺的摩尔比为  $1 : 1 \sim 3$ 。

[0015] 3、根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、乙醇中的一种。

[0016] 4、根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述的三级胺为三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三正丁胺中的一种。

[0017] 5、根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述的将丙烯酰氯滴加进混合液中,其中 4-羟基二苯甲酮与丙烯酰氯的摩尔比为  $1 : 1 \sim 2$ 。

[0018] 6、根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述的将丙烯酰氯滴加进混合液,其中丙烯酰氯为甲基丙烯酰氯、甲氧基丙烯酰氯、2-氯丙烯酰氯中的一种。

[0019] 7、根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 中所述的将反应完成之后的溶液抽滤、洗涤,其中洗涤过程分别用  $1\text{mol/L}$  HCl 溶液、 $1\text{mol/L}$   $\text{NaHCO}_3$  溶液、去离子水洗涤三次。

[0020] 与现有技术相比较,本发明具有以下优点:

[0021] 1、本发明提供的一种可聚合的大分子光引发剂的制备方法,避免了过多的反应步骤,操作条件简单,活性高,降低了实际操作过程中的成本。

[0022] 2、本发明制备的可聚合的大分子光引发剂在波长为 300nm 处,可以吸收紫外光,引发单体进行聚合,提高了光引发剂的引发性能。

[0023] 3、本发明制备的可聚合的大分子光引发剂,分子中含有双键可以自身聚合,增大了分子量,减少了光裂解反应产生的游离小分子有机物,有应用于生物材料,食品、药品包装材料领域的潜力。

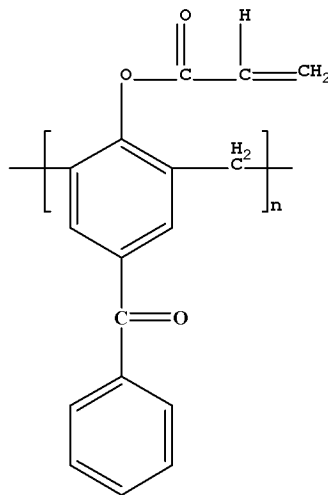
### 具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 氢取代的可聚合大分子光引发剂的合成

[0026] 将 10g 4-羟基二苯甲酮和 4.5g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中,加入 0.44g NaOH,加热搅拌至 95°C,反应 2h;然后升温至 150°C,进行减压抽滤反应 20min,反应结束后冷却至 105°C 收集产物,将产物倒入水中沉淀,经抽滤后得到淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂。将得到的淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于 21.2g 二氯甲烷中,与 10.21g 三乙胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌,将 5.48g 丙烯酰氯溶于 11g 二氯甲烷中,3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液,反应温度为 0-5°C,滴加完毕后,室温下搅拌 3h,静置过夜。将上面得到的黄色液体依次用稀盐酸溶液 (1mol/L)、NaHCO<sub>3</sub> (1mol/L) 溶液和蒸馏水洗涤 (保留液体均为上层液) 后,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,过滤,除去溶剂,得到黄色固体为氢取代的可聚合大分子光引发剂,其结构如结构式 1 所示。

[0027]



[0028] 结构式 1

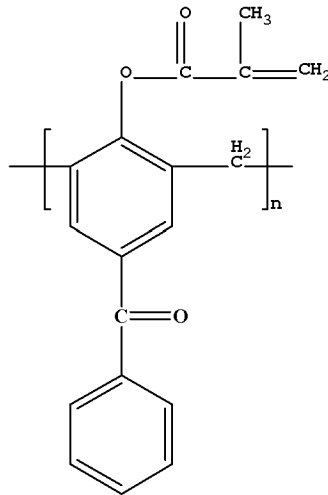
[0029] 实施例 2

[0030] 甲基取代的可聚合大分子光引发剂的合成

[0031] 将 10g 4-羟基二苯甲酮和 4.5g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中,加入 0.44g NaOH,加热搅拌至 95°C,反应 2h;然后升温至 150°C,进行减压抽滤反应 20min,反应结束后冷却至 105°C 收集产物,将产物倒入水中沉淀,经抽滤后得到淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂。将得到的淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于 22g 二氯甲烷中,与 10.21g 三乙胺同时

加入到三口烧瓶中进行搅拌,将 6.33g 甲基丙烯酰氯溶于 13g 二氯甲烷中,3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液,反应温度为 0-5℃,滴加完毕后,室温下搅拌 3h,静置过夜。将上面得到的黄色液体依次用稀盐酸溶液 (1mol/L)、NaHCO<sub>3</sub> (1mol/L) 溶液和蒸馏水洗涤 (保留液体均为上层液) 后,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,过滤,除去溶剂,得到黄色固体为甲基取代的可聚合大分子光引发剂,其结构如结构式 2 所示。

[0032]



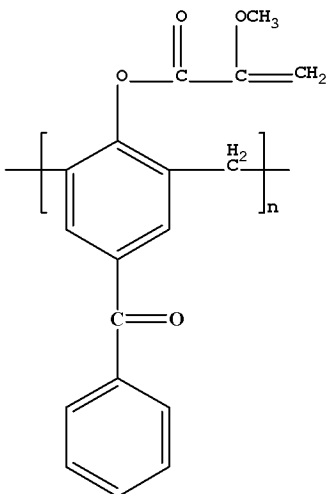
[0033] 结构式 2

[0034] 实施例 3

[0035] 甲氧基取代的可聚合大分子光引发剂的合成

[0036] 将 10g 4-羟基二苯甲酮和 4.6g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中,加入 0.5g 碱,加热搅拌至 95℃,反应 2h;然后升温至 150℃,进行减压抽滤反应 20min,反应结束后冷却至 105℃ 收集产物,将产物倒入水中沉淀,经抽滤后得到淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂。将得到的淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于 21g 二氯甲烷中,与 10.3g 三乙胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌,将 7.3g 甲氧基丙烯酰氯溶于 15g 二氯甲烷中,3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液,反应温度为 0-5℃,滴加完毕后,室温下搅拌 3h,静置过夜。将上面得到的黄色液体依次用稀盐酸溶液 (1mol/L)、NaHCO<sub>3</sub> (1mol/L) 溶液和蒸馏水洗涤 (保留液体均为上层液) 后,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,过滤,除去溶剂,得到黄色固体为甲氧基取代的可聚合大分子光引发剂,其结构如结构式 3 所示。

[0037]



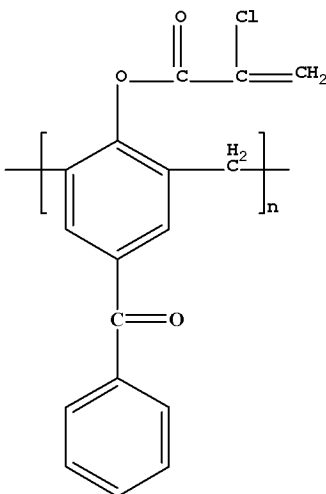
[0038] 结构式 3

[0039] 实施例 4

[0040] 氯取代的可聚合大分子光引发剂的合成

[0041] 将 10g 4-羟基二苯甲酮和 4.5g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中, 加入 0.44g 碱, 加热搅拌至 95℃, 反应 2h; 然后升温至 150℃, 进行减压抽滤反应 20min, 反应结束后冷却至 105℃ 收集产物, 将产物倒入水中沉淀, 经抽滤后得到淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂。将得到的淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于 22g 二氯甲烷中, 与 10.21g 三乙胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌, 将 7.57g 2-氯丙烯酰氯溶于 15g 二氯甲烷中, 3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液, 反应温度为 0-5℃, 滴加完毕后, 室温下搅拌 3h, 静置过夜。将上面得到的黄色液体依次用稀盐酸溶液 (1mol/L)、NaHCO<sub>3</sub> (1mol/L) 溶液和蒸馏水洗涤 (保留液体均为上层液) 后, 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤, 除去溶剂, 得到黄色固体为氯取代的可聚合大分子光引发剂, 其结构如结构式 4 所示。

[0042]



[0043] 结构式 4

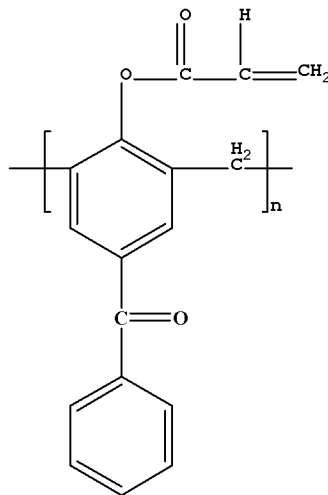
[0044] 实施例 5

[0045] 氢取代的可聚合大分子光引发剂的合成

[0046] 将 11.5g 4-羟基二苯甲酮和 5.22g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中, 加入 0.5g NaOH, 加热搅拌至 98℃, 反应 2h; 然后升温至 145℃, 进行减压抽滤反应 20min, 反应结束后冷却至

104℃收集产物,将产物倒入水中沉淀,经抽滤后得到淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂。将得到的淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于 25g 二氯甲烷中,与 11.74g 三乙胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌,将 6.3g 丙烯酰氯溶于 12.5g 二氯甲烷中,3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液,反应温度为 0-5℃,滴加完毕后,室温下搅拌 3h,静置过夜。将上面得到的黄色液体依次用稀盐酸溶液 (1mol/L)、NaHCO<sub>3</sub> (1mol/L) 溶液和蒸馏水洗涤 (保留液体均为上层液) 后,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,过滤,除去溶剂,得到黄色固体为氢取代的可聚合大分子光引发剂,其结构如结构式 5 所示。

[0047]



[0048] 结构式 5

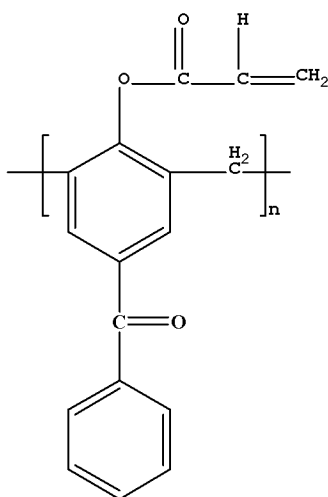
[0049] 实施例 6

[0050] 氢取代的可聚合大分子光引发剂的合成

[0051] 将 11.5g 4-羟基二苯甲酮和 5.22g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中,加入 0.5g NaOH,加热搅拌至 98℃,反应 2h;然后升温至 145℃,进行减压抽滤反应 20min,反应结束后冷却至 104℃收集产物,将产物倒入水中沉淀,经抽滤后得到淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂。将得到的淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于 25g 丙酮中,与 11.74g 三乙胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌,将 6.3g 丙烯酰氯溶于 12.5g 丙酮中,3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液,反应温度为 0-5℃,滴加完毕后,室温下搅拌 3h,静置过夜。将上面得到的黄色液体依次用稀盐酸溶液 (1mol/L)、NaHCO<sub>3</sub> (1mol/L) 溶液和蒸馏水洗涤 (保留液体均为上层液) 后,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,过滤,除去溶剂,得到黄色固体为氢取代的可聚合大分子光引发剂,其结构如结构式 6 所示。

[0052]





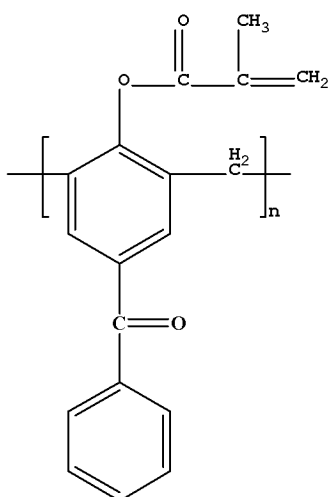
[0053] 结构式 6

[0054] 实施例 7

[0055] 甲基取代的可聚合大分子光引发剂的合成

[0056] 将 10g 4-羟基二苯甲酮和 4.5g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中, 加入 0.44g NaOH, 加热搅拌至 95°C, 反应 2h; 然后升温至 150°C, 进行减压抽滤反应 20min, 反应结束后冷却至 105°C 收集产物, 将产物倒入水中沉淀, 经抽滤后得到淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂。将得到的淡黄色含苯甲酮的大分子光引发剂溶解于 22g 三氯甲烷中, 与 10.21g 三乙胺同时加入到三口烧瓶中进行搅拌, 将 6.33g 甲基丙烯酰氯溶于 13g 三氯甲烷中, 3 小时内缓慢向三口烧瓶滴加混合液, 反应温度为 0-5°C, 滴加完毕后, 室温下搅拌 3h, 静置过夜。将上面得到的黄色液体依次用稀盐酸溶液 (1mol/L)、NaHCO<sub>3</sub> (1mol/L) 溶液和蒸馏水洗涤 (保留液体均为上层液) 后, 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤, 除去溶剂, 得到黄色固体为甲基取代的可聚合大分子光引发剂, 其结构如结构式 7 所示。

[0057]



[0058] 结构式 7