



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114478844 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(21) 申请号 202210078852.7

C08F 220/18 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.24

(71) 申请人 深圳市科信新材料科技有限公司  
地址 518000 广东省深圳市坪山区碧岭街  
道沙湖社区卢屋新龙工业区7号1栋  
104

(72) 发明人 郭新明 任德磊

(74) 专利代理机构 北京冠和权律师事务所  
11399

专利代理师 时嘉鸿

(51) Int. Cl.

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08F 283/10 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种UV LED光引发剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种UV LED光引发剂的制备方法,包括以下步骤:(1)将咪唑衍生物溶于有机溶剂中,加入无机碱搅拌,加入溴代烯基衍生物,反应完全,淬灭反应,提纯得产物1;(2)将步骤(1)产物1溶于有机溶剂,加入2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯中,滴加对甲酚,搅拌;回流反应,提纯得产物2;(3)将步骤(2)产物2和甲基三苯基溴化膦溶于N,N-二甲基甲酰胺中搅拌反应,提纯得产物3;(4)将步骤(3)产物3溶于有机溶剂中,加入三氯化锌搅拌反应,提纯得UV LED光引发剂。本发明用于UV-LED光固化涂层,具有低迁移率、高引发速率、易溶解等优点,且合成方法产率高。

1. 一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将低聚物溶于有机溶剂中,加入无机碱搅拌,加入单官能团丙烯酸酯,反应完全,淬灭反应,提纯得产物1;

(2) 将步骤(1)产物1溶于有机溶剂,加入2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯中,滴加对甲酚,搅拌;回流反应,提纯得产物2;

(3) 将步骤(2)产物2和甲基三苯基溴化膦溶于N,N-二甲基甲酰胺中搅拌反应,提纯得产物3;

(4) 将步骤(3)产物3溶于有机溶剂中,加入三氯化锌搅拌反应,提纯得UV LED光引发剂。

2. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的有机溶剂包括乙醇、1,2-二氯甲烷、三氯甲烷中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的淬灭反应为加入4-羟基二苯甲酮进行淬灭反应。

4. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的无机碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钠的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的有机溶剂包括氯苯、1,2-二氯甲烷的一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中的有机溶剂为三氯甲烷、四氢呋喃中的一种或两种。

7. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的提纯为用N,N-二甲基甲酰胺萃取,用饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂,以聚二甲基硅氧烷为流动相,硅胶为固定相进行柱层析,得产物1。

8. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的提纯为加入无机碱调节pH为7-8,用N,N-二甲基甲酰胺萃取,用饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂,以聚二甲基硅氧烷与N,N-二甲基甲酰胺混合物为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得产物2。

9. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的提纯为过滤,将滤饼用N,N-二甲基甲酰胺洗涤,干燥后得产物3。

10. 根据权利要求1所述的一种UV LED光引发剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中的提纯为用硅藻土过滤,再用三氯甲烷洗脱产物,滤液经减压蒸馏除去溶剂,干燥,得产物4。

## 一种UV LED光引发剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,特别是涉及一种UV LED光引发剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前人们为了配合UV-LED光源使用的光引发剂一般为传统的氨基酮类、酰基磷氧类、噻吨酮类、叔胺助引发剂中的几种组合;专利CN102532967公开一种可用于UV-LED光源固化的涂料,其组分主要包括巯基改性丙烯酸树脂、单体、光引发剂TPO、活性胺助引发剂以及相应的助剂和颜料等;专利CN102863848公开了一类UV-LED固化油墨配方,该油墨适合在平板印刷机、凸版印刷机及柔性印刷机上进行图文印刷,其所使用光引发剂包括:369、TPO、TEPO、907以及PBZ等,用量较大(15%~20%);专利CN103396689公开了一种UV-LED光固化涂料,组分包括30~65%的丙烯酸酯低聚物、20~50%单体、2~8%的光引发剂等,该组合物用于厚膜涂层,其所使用光引发剂包括ITX、DETX、TPO及其组合;专利CN102719143公开一种使用UV-LED面光源固化的户外丝印油墨组合物,其中光引发剂组合为:光引发剂819、TPO、ITX、EDB组合,各引发剂组分所占比例均为2~4%;虽然目前的配方设计能勉强满足UV-LED光源的要求,但一般光引发剂的用量很大,造成了成本上的压力,如果降低光引发剂的用量,则固化效果不理想;因此,有必要提出一种UV LED光引发剂的制备方法,以至少部分地解决现有技术中存在的问题。

### 发明内容

[0003] 本发明主要解决的技术问题是提供一种UV LED光引发剂的制备方法,用于UV-LED光固化涂层,具有低迁移率、高引发速率、易溶解等优点,且合成方法产率高。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案是:提供一种UV LED光引发剂的制备方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 将低聚物溶于有机溶剂中,加入无机碱搅拌,加入单官能团丙烯酸酯,反应完全,淬灭反应,提纯得产物1;

[0006] (2) 将步骤(1)产物1溶于有机溶剂,加入2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯中,滴加对甲酚,搅拌;回流反应,提纯得产物2;

[0007] (3) 将步骤(2)产物2和甲基三苯基溴化膦溶于N,N-二甲基甲酰胺中搅拌反应,提纯得产物3;

[0008] (4) 将步骤(3)产物3溶于有机溶剂中,加入三氯化锌搅拌反应,提纯得UV LED光引发剂。

[0009] 本发明为了解决其技术问题所采用的进一步技术方案是:

[0010] 进一步地说,所述步骤(1)中的有机溶剂包括乙醇、1,2-二氯甲烷、三氯甲烷中的一种或多种。

[0011] 进一步地说,所述步骤(1)中的淬灭反应为加入4-羟基二苯甲酮进行淬灭反应。

[0012] 进一步地说,所述步骤(1)中的无机碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钠的一种或

多种。

[0013] 进一步地说,所述步骤(2)中的有机溶剂包括氯苯、1,2-二氯甲烷的一种或两种。

[0014] 进一步地说,所述步骤(4)中的有机溶剂为三氯甲烷、四氢呋喃中的一种或两种。

[0015] 进一步地说,所述步骤(1)中的提纯为用N,N-二甲基甲酰胺萃取,用饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂,以聚二甲基硅氧烷为流动相,硅胶为固定相进行柱层析,得产物1;

[0016] 进一步地说,所述步骤(2)中的提纯为加入无机碱调节pH为7-8,用N,N-二甲基甲酰胺萃取,用饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂,以聚二甲基硅氧烷与N,N-二甲基甲酰胺混合物为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得产物2;

[0017] 进一步地说,所述步骤(3)中的提纯为过滤,将滤饼用N,N-二甲基甲酰胺洗涤,干燥后得产物3;

[0018] 进一步地说,所述步骤(4)中的提纯为用硅藻土过滤,再用三氯甲烷洗脱产物,滤液经减压蒸馏除去溶剂,干燥,得产物4。

[0019] 本发明的有益效果是:本发明制备的光引发剂用于UV-LED光固化涂层,具有低迁移率、高引发速率、易溶解等优点,且合成方法产率高。

### 具体实施方式

[0020] 下面对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。

[0021] 实施例1

[0022] 一种UV LED光引发剂的制备方法,包括以下步骤:

[0023] (1)将聚酯丙烯酸酯(120mmol)溶于乙醇(2400mmol)中,加入氢氧化钾(320mmol)搅拌1h,加入丙烯酸异冰片酯(140mmol),反应13h后,加入4-羟基二苯甲酮5ml淬灭反应,用N,N-二甲基甲酰胺萃取3次,合并有机相,用饱和食盐水洗涤有机相1次,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去大量溶剂,以聚二甲基硅氧烷为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得白色固体,产率98%。

[0024] (2)将上一步产物(50mmol)溶于氯苯(520mmol),加入2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯(150mmol)中,冷却到0℃后滴加对甲酚(150mmol),滴加完毕后继续搅拌15min后,油浴升温至70℃回流。反应14h后,冰浴下加入15wt%氢氧化钠水溶液直至pH为7-8,用N,N-二甲基甲酰胺分3次萃取,合并有机相,用饱和食盐水洗涤1次,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去大量溶剂,以聚二甲基硅氧烷与N,N-二甲基甲酰胺混合物(体积比为15:1)为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得白色固体,产率92%。

[0025] (3)将上一步产物(40mmol)和甲基三苯基溴化膦(40mmol)溶于N,N-二甲基甲酰胺(1650mmol)中搅拌。在反应12h后,过滤,将滤饼用N,N-二甲基甲酰胺洗涤3次,干燥后得白色固体,产率87%。

[0026] (4)将上一步产物(35mmol)溶于三氯甲烷(3000mmol)中,加入活性三氯化锌(360mmol)搅拌2h后,用硅藻土过滤,再用三氯甲烷洗脱产物5次,滤液经减压蒸馏除去大量溶剂,真空干燥后,得黄色固体光引发剂产品,产率99%。

[0027] 实施例2

[0028] 一种UV LED光引发剂的制备方法,包括以下步骤:

[0029] (1) 将环氧丙烯酸酯(120mmol)溶于1,2-二氯甲烷(2600mmol)中,加入氢氧化钠(320mmol)搅拌3h,加入月桂酸丙烯酸酯(180mmol),反应10h后,加入4-羟基二苯甲酮5ml淬灭反应,用N,N-二甲基甲酰胺萃取3次,合并有机相,用饱和食盐水洗涤有机相1次,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去大量溶剂,以聚二甲基硅氧烷为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得白色固体,产率96%。

[0030] (2) 将上一步产物(50mmol)溶于1,2-二氯甲烷(550mmol),加入2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯(180mmol)中,冷却到3℃后滴加对甲酚(180mmol),滴加完毕后继续搅拌5min后,油浴升温至75℃回流。反应12h后,冰浴下加入15wt%氢氧化钠水溶液直至pH为7-8,用N,N-二甲基甲酰胺分3次萃取,合并有机相,用饱和食盐水洗涤1次,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去大量溶剂,以聚二甲基硅氧烷与N,N-二甲基甲酰胺混合物(体积比为15:5)为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得白色固体,产率91%。

[0031] (3) 将上一步产物(40mmol)和甲基三苯基溴化膦(60mmol)溶于N,N-二甲基甲酰胺(1600mmol)中搅拌。在反应10h后,过滤,将滤饼用N,N-二甲基甲酰胺洗涤3次,干燥后得白色固体,产率88%。

[0032] (4) 将上一步产物(35mmol)溶于四氢呋喃(3500mmol)中,加入活性三氯化锌(350mmol)搅拌1h后,用硅藻土过滤,再用三氯甲烷洗脱产物5次,滤液经减压蒸馏除去大量溶剂,真空干燥后,得黄色固体光引发剂产品,产率98%。

[0033] 实施例3

[0034] 一种UV LED光引发剂的制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1) 将聚醚丙烯酸酯(120mmol)溶于三氯甲烷(3600mmol)中,加入氢化钠(240mmol)搅拌5h,加入3,3,5-三甲基环己烷丙烯酸酯(220mmol),反应15h后,加入4-羟基二苯甲酮5ml淬灭反应,用N,N-二甲基甲酰胺萃取3次,合并有机相,用饱和食盐水洗涤有机相1次,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去大量溶剂,以聚二甲基硅氧烷为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得白色固体,产率97%。

[0036] (2) 将上一步产物(50mmol)溶于氯苯(500mmol)和1,2-二氯甲烷混合溶剂(250mmol),加入2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸乙酯(165mmol)中,冷却到6℃后滴加对甲酚(165mmol),滴加完毕后继续搅拌20min后,油浴升温至80℃回流。反应16h后,冰浴下加入15wt%氢氧化钠水溶液直至pH为7-8,用N,N-二甲基甲酰胺分3次萃取,合并有机相,用饱和食盐水洗涤1次,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去大量溶剂,以聚二甲基硅氧烷与N,N-二甲基甲酰胺混合物(体积比为15:8)为流动相,硅胶为固定相进行柱层析得白色固体,产率93%。

[0037] (3) 将上一步产物(40mmol)和甲基三苯基溴化膦(72mmol)溶于N,N-二甲基甲酰胺(2000mmol)中搅拌。在反应20h后,过滤,将滤饼用N,N-二甲基甲酰胺洗涤3次,干燥后得白色固体,产率90%。

[0038] (4) 将上一步产物(35mmol)溶于三氯甲烷(2000mmol)和四氢呋喃(1800mmol)混合溶剂中,加入活性三氯化锌(450mmol)搅拌3h后,用硅藻土过滤,再用三氯甲烷洗脱产物5次,滤液经减压蒸馏除去大量溶剂,真空干燥后,得黄色固体光引发剂产品,产率97%。

[0039] 另计算三氯甲烷洗脱产物的洗脱量,计算公式如下:

$$[0040] \quad T_{elam:CHCl_3} = (V_{elam:CHCl_3}) * N_{elamo} \left( \int_0^t \frac{N_{elam}}{N_{elamo}} dt \right)$$

[0041] 其中,  $T_{elam:CHCl_3}$  代表三氯甲烷洗脱产物的洗脱量,  $V_{elam:CHCl_3}$  代表洗脱过程洗脱液流速,  $N_{elamo}$  代表洗脱液中被洗脱物的浓度,  $N_{elam}$  代表上样液中被洗脱物的浓度,  $t$  代表洗脱过程时间; 通过计算三氯甲烷洗脱产物的洗脱量, 精确控制光引发剂产品成分, 并大幅提高产率。

[0042] 溶解度测试:

[0043] 在室温下, 将光引发剂 (实施例1-3制备的光引发剂和TPO) 与甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 这三种单体混合, 超声15min, 不断地增加光引发剂直至光引发剂恰好完全溶解。测试引发剂在单体中的溶解性。

[0044] 表1光引发剂在不同单体中溶解度

单体	实施例1	实施例2	实施例3	TPO
HPMA	20.8%	20.5%	20.2%	20.3%
HDDA	15.3%	16.1%	16.9%	19.0%
TMPTA	16.3%	17.8%	17.4%	11.7%

[0046] 由表1可看出, 实施例的引发剂在TMPTA中的溶解度高于TPO, 因本发明在分子结构中引入了  $-C=C-$  双键, 提升了对高粘度且三官能度单体TMPTA的溶解效率, 因引发剂在单体HPMA与HDDA中的溶解性足够好, 已完全满足工业应用需求, 实施例与TPO均  $\geq 20\text{wt}\%$ , 属于溶解性优, 而引发剂在三官能度单体TMPTA中溶解度决定引发剂工业应用的溶解方式。引发剂在工业应用中, 高溶解性可以降低配方生成成本, 降低溶解引发剂产生的能耗, 提高生产效率, 光引发剂的溶解性制约其工业化应用的广度与深度。本发明引发剂在TMPTA中溶解度优, 达到设计目标。

[0047] 以上所述仅为本发明的实施例, 并非因此限制本发明的专利范围, 凡是利用本发明说明书所作的等效结构变换, 或直接或间接运用在其他相关的技术领域, 均同理包括在本发明的专利保护范围内。