



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119192004 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 27

(21) 申请号 202310761215.4

(22) 申请日 2023.06.26

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72) 发明人 赵莹莹 李伟杰 朱晓群 聂俊

(74) 专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通合伙) 11550

专利代理师 吕寒

(51) Int. Cl.

C07C 225/22 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 122/14 (2006.01)

C08F 122/20 (2006.01)

C07C 221/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图3页

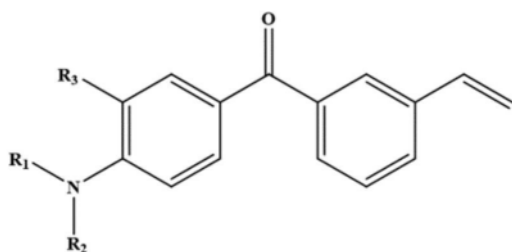
(54) 发明名称

一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种抗氧阻聚可聚合二苯甲酮类光引发剂,涉及光聚合领域中光引发剂的合成技术领域。本发明还提供上述光引发剂的制备方法。本发明的抗氧阻聚可聚合二苯甲酮类引发剂中同时含有二苯甲酮基团和乙烯基以及叔胺基团,能显著提高光引发活性、光解速率以及降低迁移率。由于乙烯基双键以及叔胺基团的引入,增大了其最大吸收波长,大大提高了引发效率,同时,其迁移稳定性好,具有低毒性和高安全性,并且具有一定的抗氧阻聚效果。本发明的抗氧阻聚可聚合二苯甲酮类光引发剂,迁移率低、抗氧阻聚效果好且与LED光匹配度高,可用于油墨印刷、包装、微电子等领域。本发明产品合成工艺简单,适合工业生产。

1. 一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,其特征在于:所述抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的结构如下式(I)所示



(I)

式(I)中, R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_{20} 烷基; R_3 选自氢原子、甲基、乙基、甲氧基或羟基。

2. 根据权利要求1所述的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,其特征在于:

R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_3 烷基。

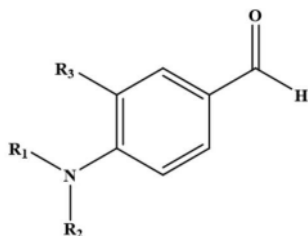
3. 一种如权利要求1~2之一所述的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的制备方法,其特征在于所述方法包括:

(1) 将3-卤代苯乙烯与镁溶于溶剂中,搅拌,加热反应,得到3-卤代苯乙炔;优选的,所述3-卤代苯乙炔选自3-氟代苯乙炔、3-氯代苯乙炔、3-溴代苯乙炔或3-碘代苯乙炔;

(2) 向所述3-卤代苯乙炔中加入含叔胺基苯甲醛,反应,得到所述的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:

所述含叔胺基苯甲醛的结构如下式(II)所示



(II)

式(II)中, R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_{20} 烷基; R_3 选自氢原子、甲基、乙基、甲氧基或羟基。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:

R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_3 烷基。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:

所述含叔胺基苯甲醛选自4-(二甲基氨基)苯甲醛、4-二乙氨基苯甲醛、4-(二丁氨基)苯甲醛、4-(二甲基氨基)-3-甲基苯甲醛或4-二甲氨基-2-甲氧基苯甲醛。

7. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:

所述3-卤代苯乙炔和所述含叔胺基苯甲醛的摩尔比为1:1~1.5。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:

所述溶剂为二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、二甲基亚砜、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、乙腈、乙苯、苯甲醚、石油醚、己烷、二氧六环、四氢呋喃、丙酮、丁酮、甲醇、乙醇、丙醇中的至少一种。

9. 根据权利要求3所述的方法, 其特征在于:

步骤(1)中, 反应温度为25~60℃、反应时间为2~3h; 和/或

步骤(2)中, 反应温度为-10~0℃、反应时间为6~12h。

10. 一种根据权利要求1~2之一所述的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂和根据权利要求3~9之一所述的方法制备得到的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂在油墨印刷、包装、微电子的应用。

一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂及其制备方法和应用

[0001] 所属领域

[0002] 本发明涉及光聚合技术领域,具体是涉及一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂及其制备方法和应用。

背景技术

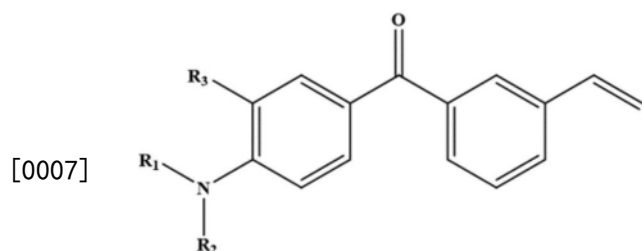
[0003] 光聚合是指利用光能引发单体聚合的反应。光引发剂经入射光源照射后,吸收辐射能量生成自由基、阳离子或阴离子等活性碎片,引发光敏材料(不饱和丙烯酸酯单体、环状单体、硫醇-烯等)发生聚合反应,从而将单体转化为聚合物。也因此,光引发剂在光聚合体系中用量虽少,但却是体系的关键组成成分。二苯甲酮作为一类应用极为广泛的夺氢型光引发剂,其应用十分广泛,引发效率高,但其在使用时必须与叔胺等氢供体同时使用,且极易在光聚合反应发生后造成残留小分子引发剂,从而限制了其应用。

[0004] 鉴于此,开发一种能够有效改善二苯甲酮的引发效率、抗氧阻聚效果以及克服小分子迁移的弊端的光引发剂,成为本领域技术人员亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 为解决现有技术中存在的问题,本发明提供了一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,在侧链中引入不饱和乙烯基双键,其经光照引发光聚合后,自身可以发生聚合反应,增加交联降低迁移,提高光引发剂迁移稳定性,降低毒性、黄变,减少气味。同时,在侧链中引入不同的叔胺氢供体基团,一方面能够增加光引发剂的最大吸收波长,使其尾吸收可到可见光区域,提高其应用领域;另一方面,其可光解为高活性的氨基自由基,与空气的氧气反应,从而避免引发剂在产品中氧阻聚,从而具有一定的抗氧阻聚效果,增加在领域的应用。

[0006] 本发明的发明目的之一在于提供一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂。所述抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的结构如下式(I)所示



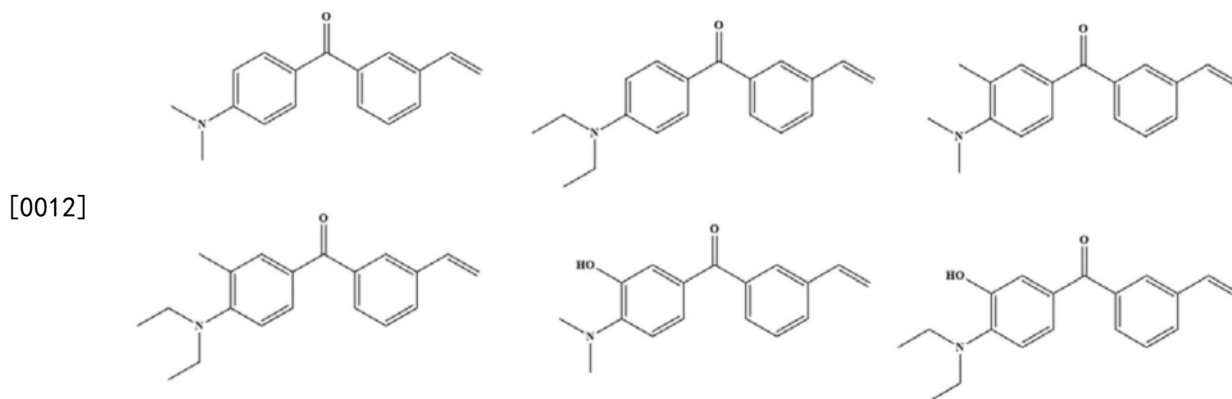
(I)

[0008] 式(I)中,R₁和R₂独立选自于C₁-C₂₀烷基;需要说明的是,R₁和R₂可为直链烷基或支链烷基,只要其碳原子数不超过20个即可。进一步的,R₁和R₂独立选自于C₁-C₃烷基。示例性的,R₁和R₂独立选自甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0009] R₃选自氢原子、甲基、乙基、甲氧基或羟基;更优选的选自氢原子、甲基或羟基。

[0010] 进一步优选：

[0011] 所述抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的结构选自如下六种结构之一：



[0013] 本发明的发明目的之二在于提供一种制备本发明目的之一抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的方法。所述方法包括：

[0014] (1) 将3-卤代苯乙烯与镁溶于溶剂中，搅拌，加热反应，得到3-卤代苯基镁；

[0015] (2) 向所述3-卤代苯基镁中加入含叔胺基苯甲醛，反应，得到所述的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂。

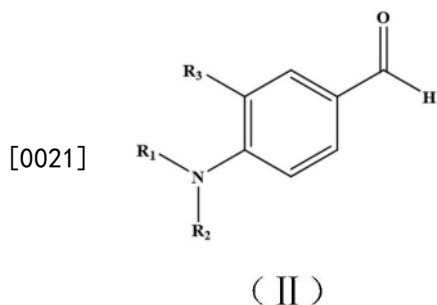
[0016] 本发明具体可采用以下技术方案：

[0017] (1) 将3-卤代苯乙烯与镁溶于溶剂中，搅拌，加热反应，得到3-卤代苯基镁；

[0018] (2) 向所述3-卤代苯基镁中加入含叔胺基苯甲醛，反应。

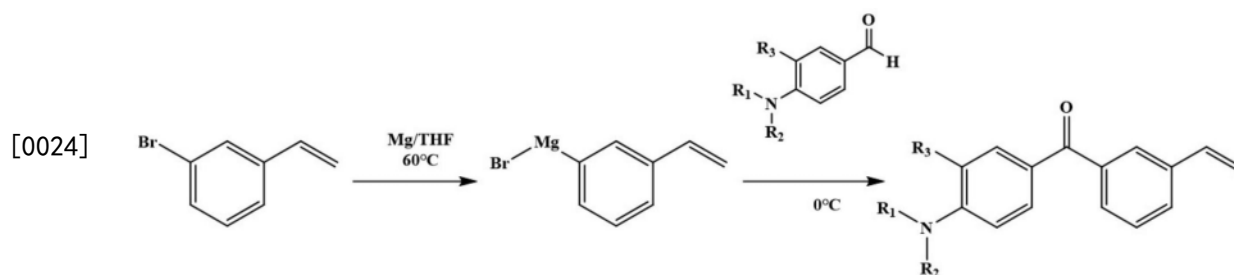
[0019] (3) 将步骤(2)的产物使用萃取剂进行萃取，萃取完成后进行浓缩和纯化后，得到所述的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂。其中，所述萃取剂为甲叔醚。采用减压蒸馏来实现浓缩和纯化。

[0020] 进一步的，所述含叔胺基苯甲醛的结构如下式(II)所示



[0022] 式(II)中， R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_{20} 烷基； R_3 选自氢原子、甲基、乙基、甲氧基或羟基。需要说明的是， R_1 和 R_2 可为直链烷基或支链烷基，只要其碳原子数不超过20个即可。更进一步的， R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_3 烷基。示例性的， R_1 和 R_2 独立选自甲基、乙基、正丙基或异丙基。作为所述含叔胺基苯甲醛的优选例，所述含叔胺基苯甲醛选自4-(二甲基氨基)苯甲醛、4-二乙氨基苯甲醛、4-(二丁氨基)苯甲醛、4-(二甲基氨基)-3-甲基苯甲醛或4-二甲氨基-2-甲氧基苯甲醛。所述3-卤代苯乙烯选自3-氟代苯乙烯、3-氯代苯乙烯、3-溴代苯乙烯或3-碘代苯乙烯，技术人员可视情况选择。

[0023] 以3-溴代苯乙烯为例，其化学反应方式如下：



[0025] 进一步的,所述3-卤镁代苯乙烯和所述含叔胺基苯甲醛的摩尔比为1:1~1.5。技术人员可视情况选择合适的所述3-卤镁代苯乙烯和所述含叔胺基苯甲醛的摩尔比。步骤(1)中,反应温度为25~60℃、反应时间为2~3h,步骤(2)中,反应温度为-10~0℃、反应时间为6~12h。技术人员可视情况选择合适的反应温度和反应时间。

[0026] 更进一步的,所述溶剂为二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、二甲基亚砜、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、乙腈、乙苯、苯甲醚、石油醚、己烷、二氧六环、四氢呋喃、丙酮、丁酮、甲醇、乙醇、丙醇中的至少一种。技术人员可视情况选择合适的溶剂种类和溶剂用量,且溶剂的种类为至少一种。

[0027] 本发明的发明目的之三在于提供一种本发明目之一抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂和本发明目的之二的制备方法制备得到的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂在油墨印刷、包装、微电子上的应用。

[0028] 相比于现有技术,本发明的有益效果如下:

[0029] (1) 本发明的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,分子中含有不饱和乙烯基双键,经光照引发光聚合后,自身可以发生聚合反应,增加交联降低迁移,提高光引发剂迁移稳定性,降低毒性、黄变,减少气味;

[0030] (2) 本发明的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,在侧链中引入不同的叔胺氢供体基团,增加光引发剂的最大吸收波长,尾吸收可到可见光区域,提高其应用领域;

[0031] (3) 本发明的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,在侧链中引入不同的叔胺氢供体基团,可光解为高活性的氨基自由基,与空气的氧气反应,从而避免引发剂在产品中氧阻聚,从而具有一定的抗氧阻聚效果,增加在领域的应用。

附图说明

[0032] 图1为本发明实施例1制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的核磁共振氢谱图;

[0033] 图2为本发明实施例2制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的核磁共振氢谱图;

[0034] 图3为本发明实施例3制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的核磁共振氢谱图;

[0035] 图4为本发明实施例4制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的核磁共振氢谱图;

[0036] 图5为本发明实施例5制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的核磁共振氢谱图;

[0037] 图6为本发明实施例6制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的核磁共振

氢谱图；

[0038] 图7为本发明实施例1制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的紫外吸收光谱图。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体附图及实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0040] 本发明中,所涉及的组分和原料均为常规市售产品。所涉及的仪器均为常规市售仪器。

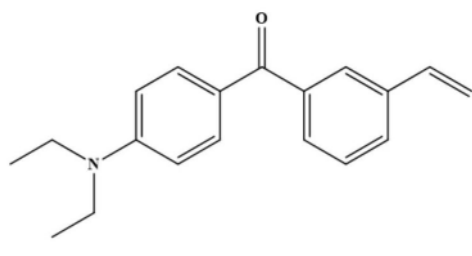
[0041] 本发明中, HDDA单体的化学全称为1,6-己二醇二丙烯酸酯, TPGDA的化学全称为二缩三丙二醇二丙烯酸酯。

[0042] 实施例1

[0043] 一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,制备方法包括以下步骤:

[0044] (1) 合成格氏试剂:在氮气保护下,将镁屑(0.1mol, 2.4g)溶于四氢呋喃中(50ml)并搅拌15min,用恒压滴液漏斗将3-溴苯乙烯(0.05mol, 9.15g)滴入其中,控制滴加速度1滴/秒,于60℃引发反应,待反应温和后继续搅拌,室温下反应3h。直到镁屑基本发黑,得格式试剂溶液。

[0045] (2) 将4-(二乙基氨基)苯甲醛(0.05mol, 8.86g)在冰水浴下滴入上述(1)中的格氏试剂溶液中。缓慢滴加,控制滴加速度2滴/秒,控温0℃,反应6h。用100ml的冰水淬灭反应,甲叔醚萃取,减压蒸馏以及纯化得产物9.35g,产率为74.44%。得到产物的结构式为



该结构式通过¹HNMR得到确认:

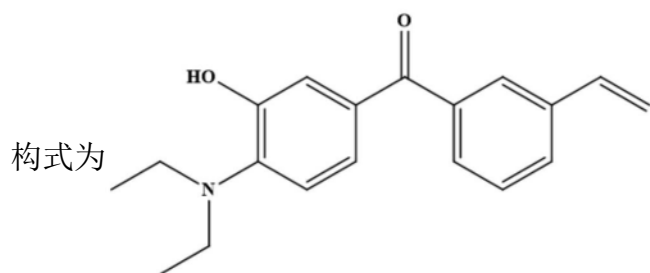
[0046] ¹HNMR, 7.79 (d 1H), 7.62 (m 1H), 7.57 (m 2H), 7.39 (t 1H), 7.07 (s 1H), 6.92 (d, d 2H), 6.72 (m 1H), 5.76 (d 1H), 5.25 (d 1H), 3.40 (m 4H), 1.12 (t 6H)。

[0047] 实施例2

[0048] 一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,制备方法包括以下步骤:

[0049] (1) 合成格氏试剂:将镁屑(0.1mol, 2.4g)溶于四氢呋喃中(50ml)并搅拌15min,将3-溴苯乙烯(0.05mol, 9.15g)滴入其中,控制滴加速度2滴/秒,于60℃引发反应,室温反应3h;直到镁屑基本发黑,得格式试剂溶液。

[0050] (2) 将3-羟基-4-(二乙基氨基)苯甲醛(0.06mol, 11.595g)在冰水浴下滴入上述(1)中的格氏试剂溶液中,缓慢滴加,控制滴加速度1滴/秒,控温0℃,反应6h。用100ml的冰水淬灭反应,甲叔醚萃取,减压蒸馏以及纯化得产物10.67g,产率为72.24%。得到产物的结



该结构式通过¹HNMR得到确认：

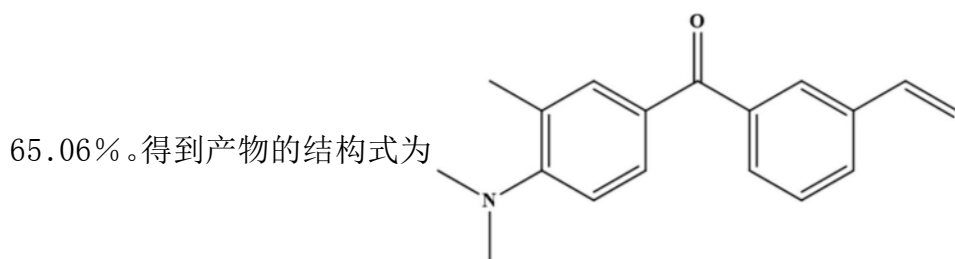
[0051] ¹HNMR, 11.21 (s 1H), 7.79 (d 1H), 7.62 (d 1H), 7.57 (d, d 2H), 7.39 (m 1H), 7.33 (m 1H), 7.13 (d 2H), 7.07 (s 1H), 6.91 (s 1H), 6.72 (t 1H), 5.76 (d 1H), 5.25 (d 1H), 4.81 (s 1H), 3.59 (m 2H), 3.41 (m 4H), 1.13 (t 6H)。

[0052] 实施例3

[0053] 一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,制备方法包括以下步骤:

[0054] (1)合成格氏试剂:将镁屑(0.1mol, 2.4g)溶于四氢呋喃中(50ml)并搅拌15min,将3-溴苯乙烯(0.05mol, 9.15g)滴入其中,控制滴加速度2滴/秒,于60℃引发反应,室温反应3h;直到镁屑基本发黑,得格式试剂溶液。

[0055] (2)将3-甲基-4-(二甲基氨基)苯甲醛(0.05mol, 8.16g) (0.05mol, 9.309g)在冰水浴下滴入上述(1)中的格氏试剂溶液中,缓慢滴加,控制滴加速度2滴/秒,控温0℃,反应12h。用100ml的冰水淬灭反应,甲叔醚萃取,减压蒸馏以及纯化得产物9.38g,产率为



该结构式通过¹HNMR

得到确认:

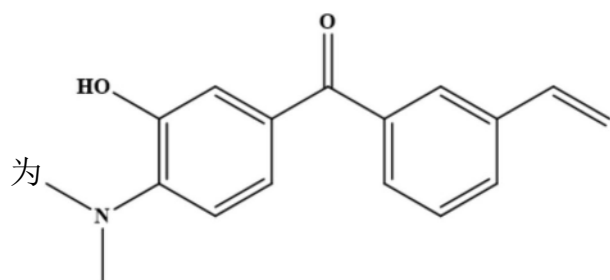
[0056] ¹HNMR, 7.79 (d 1H), 7.62 (d 1H), 7.47 (t 1H), 7.38 (1H), 7.07 (d 1H), 6.68 (d 1H), 6.72 (m 1H), 5.76 (d 1H), 5.25 (d 1H), 3.01 (s 6H), 2.12 (s 3H)。

[0057] 实施例4

[0058] 一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂,制备方法包括以下步骤:

[0059] (1)合成格氏试剂:将镁屑(0.1mol, 2.4g)溶于四氢呋喃中(50ml)并搅拌15min,将3-溴苯乙烯(0.05mol, 9.15g)滴入其中,控制滴加速度2滴/秒,于60℃引发反应,室温反应3h;直到镁屑基本发黑,得格式试剂溶液。

[0060] (2)将3-羟基-4-(二甲基氨基)-苯甲醛(0.05mol, 8.161g)在冰水浴下滴入上述(1)中的格氏试剂中,缓慢滴加,控制滴加速度2滴/秒,控温0℃,反应8h。用100ml的冰水淬灭反应,甲叔醚萃取,减压蒸馏以及纯化得产物11.37g,产率为85.62%。得到产物的结构式



为

该结构式通过¹HNMR得到确认：

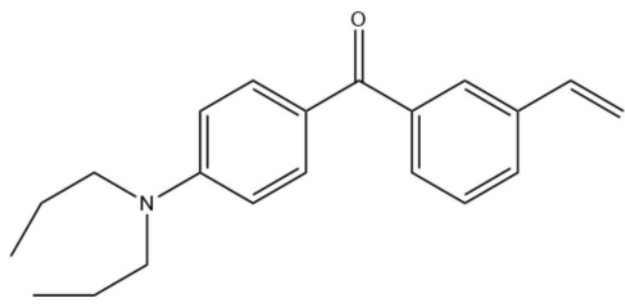
[0061] ¹HNMR, 11.21 (s 1H), 7.79 (d 1H), 7.62 (d 1H), 7.47 (d 1H), 7.39 (m 1H), 7.33 (m 1H), 7.13 (t 1H), 7.07 (d 1H), 6.91 (s 1H), 6.72 (m 1H), 5.76 (d 1H), 5.25 (d 1H), 4.43 (s 1H), 3.01 (ss 3H)。

[0062] 实施例5

[0063] 一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂, 制备方法包括以下步骤:

[0064] (1) 合成格氏试剂: 在氮气保护下, 将镁屑 (0.1mol, 2.4g) 溶于四氢呋喃中 (50ml) 并搅拌15min, 用恒压滴液漏斗将3-溴苯乙烯 (0.05mol, 9.15g) 滴入其中, 控制滴加速度1滴/秒, 于60℃引发反应, 待反应温和后继续搅拌, 室温下反应3h。直到镁屑基本发黑, 得格式试剂溶液。

[0065] (2) 将4-(二丙基氨基)苯甲醛 (0.05mol, 10.267g) 在冰水浴下滴入上述(1)中的格式试剂溶液中。缓慢滴加, 控制滴加速度2滴/秒, 控温0℃, 反应6h。用100ml的冰水淬灭反应, 甲叔醚萃取, 减压蒸馏以及纯化得产物11.49g, 产率为74.75%。得到产物的结构式为

该结构式通过¹HNMR得到确认：

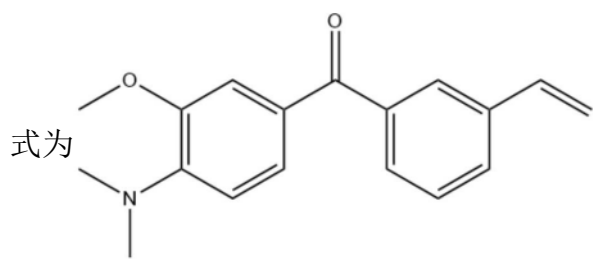
[0066] ¹HNMR, 7.79 (d 1H), 7.62 (m 1H), 7.57 (m 2H), 7.39 (t 1H), 7.07 (s 1H), 6.92 (d, d 2H), 6.72 (m 1H), 5.76 (d 1H), 5.25 (d 1H), 3.78 (m 4H), 1.57 (m 4H), 0.87 (t 6H)。

[0067] 实施例6

[0068] 一种抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂, 制备方法包括以下步骤:

[0069] (1) 合成格氏试剂: 在氮气保护下, 将镁屑 (0.1mol, 2.4g) 溶于四氢呋喃中 (50ml) 并搅拌15min, 用恒压滴液漏斗将3-溴苯乙烯 (0.05mol, 9.15g) 滴入其中, 控制滴加速度3滴/秒, 于60℃引发反应, 待反应温和后继续搅拌, 室温下反应3h。直到镁屑基本发黑, 得格式试剂溶液。

[0070] (2) 将3-甲氧基-4-(二甲基氨基)-苯甲醛 (0.05mol, 8.96g) 在冰水浴下滴入上述(1)中的格式试剂溶液中缓慢滴加, 控制滴加速度2滴/秒, 控温0℃, 反应6h。用100ml的冰水淬灭反应, 甲叔醚萃取, 减压蒸馏以及纯化得产物10.23g, 产率为72.72%。得到产物的结构



该结构式通过¹HNMR得到确认：

[0071] ¹HNMR, 7.79 (d 1H), 7.62 (m 1H), 7.50 (d 1H), 7.39 (t 1H), 7.25 (d 1H), 7.07 (s 2H), 6.72 (m 1H), 5.76 (d 1H), 5.25 (d 1H), 3.86 (s 3H), 3.01 (s 6H)。

[0072] 对实施例1~6制备的可聚合的二苯甲酮类光引发剂进行性能测试,测试方法如下:

[0073] (1)将实施例1制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂溶于乙腈溶剂当中,使其摩尔浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,然后进行紫外光谱测试,得到其紫外光谱(如图7所示)。根据图7可知,实施例1制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的最大吸收波长达到350nm。在同样的测试条件下,对实施例2~6制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂也进行紫外光谱测试,测试结果显示,实施例2和实施例3制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的最大吸收波长达到360nm。实施例4制备的可聚合的二苯甲酮类光引发剂的最大吸收波长达到368nm。实施例5制备的可聚合的二苯甲酮类光引发剂的最大吸收波长达到345nm,实施例6制备的可聚合的二苯甲酮类光引发剂的最大吸收波长达到346nm。由此可知,本发明制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂具有较大的最大吸收波长,且尾吸收可达可见光区域,其应用领域广泛。

[0074] (2)将实施例1~6制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂溶解在HDDA单体中,用双盐片进行实时红外测试,设置抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂的质量浓度为0.5%,得到双键实时转化率。

[0075] 在紫外光的光照射下,单体会发生光聚合,碳碳双键($\text{-C}=\text{C-}$)的特征吸收峰强度的减少能在红外光谱中反映出来。因此,可通过实时红外光谱仪监测碳碳双键的特征吸收峰附近峰面积的变化表征聚合转化率。单体中双键的转化率通过下式计算得到

$$[0076] \quad \text{DC}(\%) = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100$$

[0077] 式中, A_0 为光照前的特征吸收峰面积; A_t 为光照t时间的特征吸收峰面积。

[0078] 双键实时转化率的结果如表1所示。分析表1的数据可知,在不添加助引发剂的条件下且在300s内,实施例1~6制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂对HDDA单体的双键转化率分别为98%、99%、98%、96%、98%和97%。由此可知,本发明制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂能够引发光聚合单体的聚合,光聚合性能优异。

[0079] 表1实施例1~6制得的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂在300s内对单体HDDA的双键转化率

[0080]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
HDDA	100	100	100	100	100	100
双键转化率	98	99	98	96	98	97

[0081] (3)对实施例1~6制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂进行抗氧阻聚测试。依据下述的重量百分比配制光固化测试样品:TPGDA 99重量份和实施例1~6任一制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂1份。为了进行平行对比,还选用TPGDA 99重量份和1重量份商业光引发剂二苯甲酮。将上述七份光固化测试样品各自充分混合,分别取上述七份光固化测试样品各0.2g并涂抹在白色ABS上,用刮膜器进行刮膜使其在空气下形成约500微米的涂层。将涂层转移至单载玻片,在光强70mW/cm²的条件下,使用实时红外测定3min的双键转化率,结果如表2所示。分析表2的数据可知,上述实施例1~6制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂均有很好的抗氧阻聚效果,远远优于商业光引发剂二苯甲酮。

[0082] 表2七份光固化测试样品在3min内对单体TPGDA的双键转化率

[0083]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	二苯甲酮
HDDA	100	100	100	100	100	100	100
双键转化率	76	75	77	79	78	78	32

[0084] (4)对实施例1~6制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂进行迁移性能测试。据下述的重量百分比配制光固化测试样品:取HDDA99重量份和实施例1~6任一制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂1份。为了进行平行对比,还选用HDDA 99重量份和1重量份商业光引发剂二苯甲酮。将上述七份测试样品分别注入正方形硅胶垫模具中,在光强为40mW/cm²的固化箱中固化10min,最终得到长宽为15mm,厚度为1mm的样品。样品经光照固化后,用无水乙醇将表面冲洗干净,然后分别称取0.1g样品用20ml乙腈溶液浸泡,浸泡5天。浸泡过程中,残余的光引发剂和光解碎片容易从聚合网络中迁移出来,再用紫外分光光度计检测5天浸泡时间后样品的紫外吸收光谱,即可得到浸泡后的吸光度曲线。通过对比吸光度的大小,从而达到对光引发剂的迁移对比。测试结果如表3所示。分析表3的数据可知,上述实施例1~6制备的抗氧阻聚可聚合的二苯甲酮类光引发剂均具有低迁移性能,优于商业光引发剂二苯甲酮,侧面反映出其能够降低毒性、黄变,减少气味。

[0085] 表3七份测试样品在5天后的吸光度

[0086]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例5	实施例6	二苯甲酮
吸光度	0.032	0.056	0.062	0.053	0.049	0.052	0.434

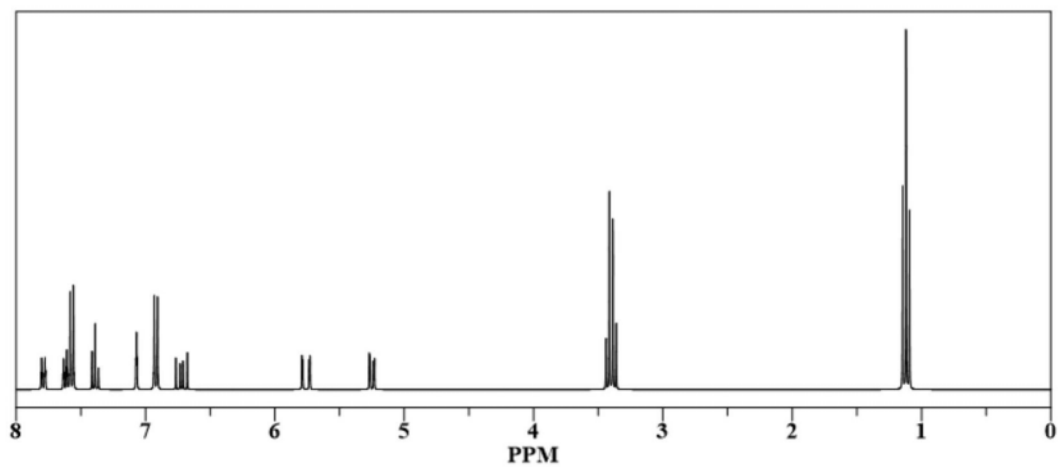


图1

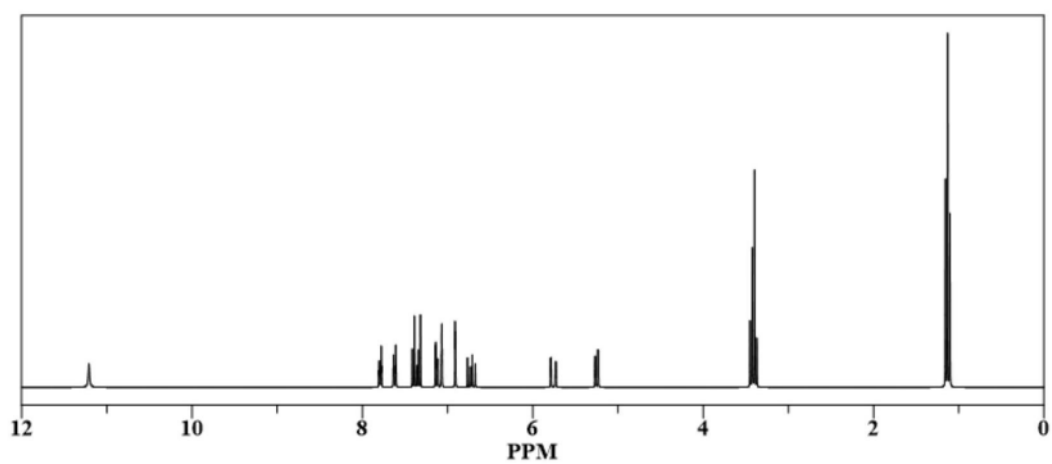


图2

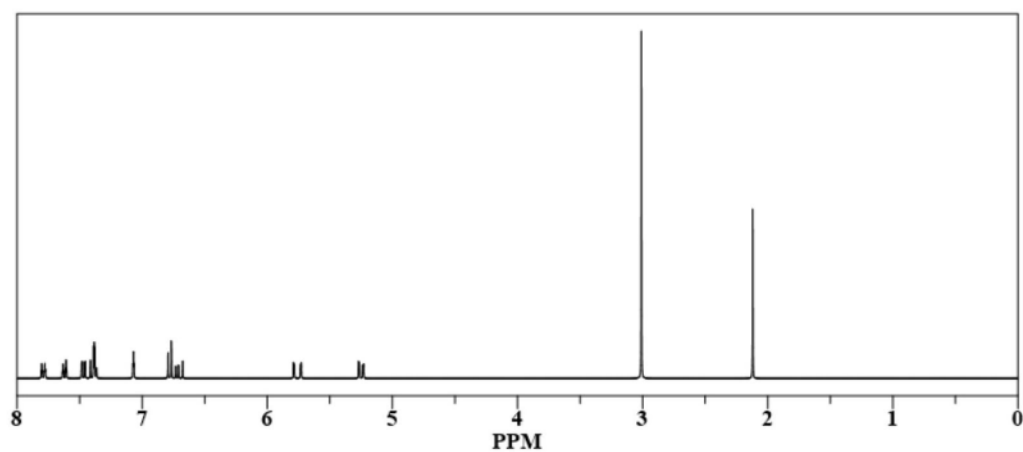


图3

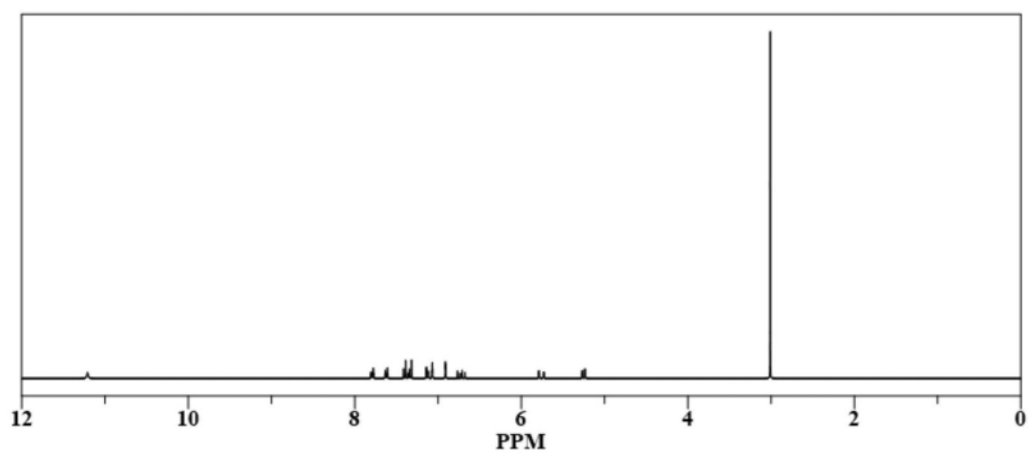


图4

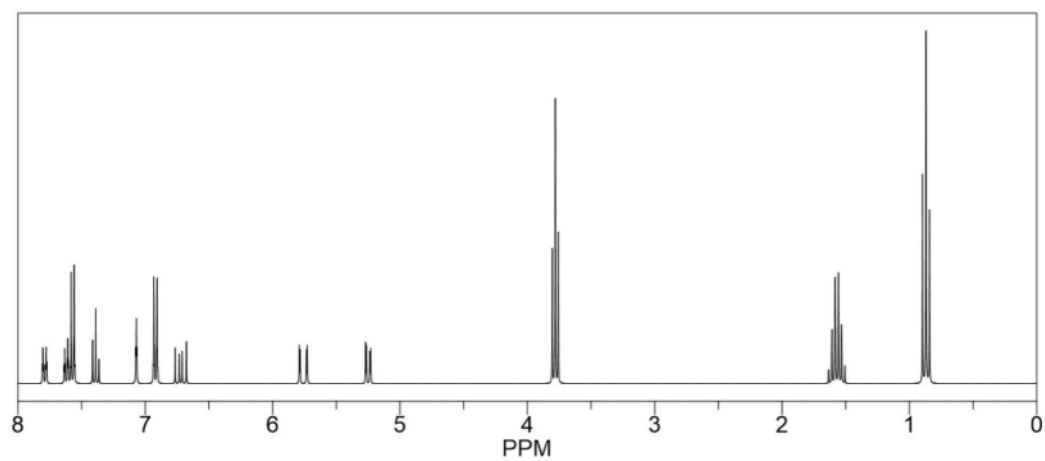


图5

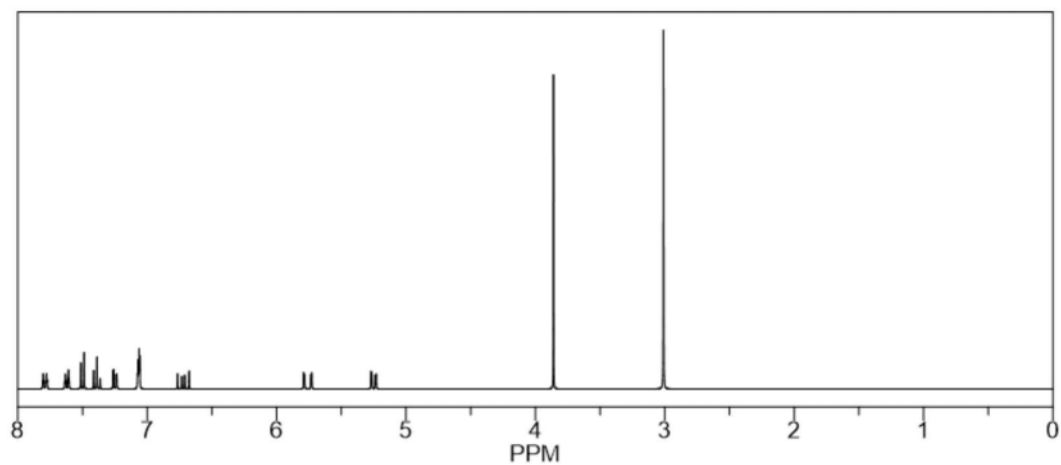


图6

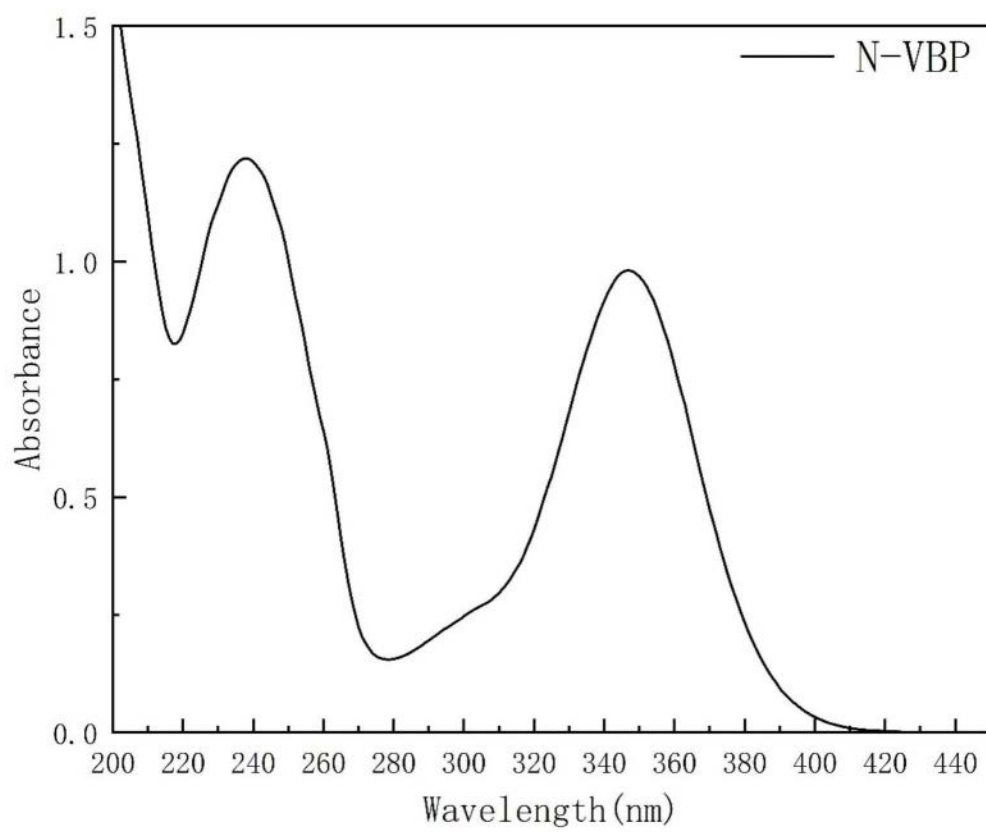


图7