



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110105315 A

(43)申请公布日 2019.08.09

(21)申请号 201910361462.9

(22)申请日 2019.04.30

(71)申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72)发明人 金明 潘海燕 万德成

(74)专利代理机构 上海科律专利代理事务所

(特殊普通合伙) 31290

代理人 叶凤

(51)Int.Cl.

C07D 307/64(2006.01)

C07D 333/34(2006.01)

C08F 2/48(2006.01)

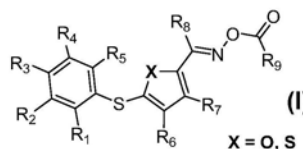
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

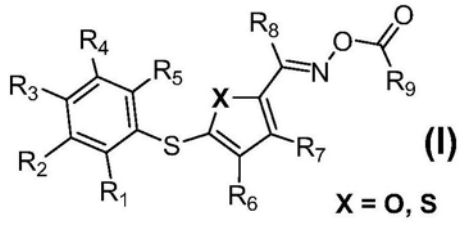
含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物及其制备方法和应用,在该脲酯类化合物中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆和R₇分别选自氢、卤素原子、R、OR、SR、SOR、SO₂R、NRR'、CH₂OH、CH₂OR、CH₂OCOR、CH₂SR、CH₂SCOR和CH₂NRR',R₈和R₉分别选自C₁-C₂₀直链烷基或C₁-C₂₀支链烷基、C₃-C₁₂环烷基、环烷基烷基、环杂烷基烷基、C₆-C₁₂芳基、烷基芳基;本发明通过在分子结构中引入杂环,包括呋喃环和噻吩环,杂原子的引入进一步提供了孤对电子,使这类分子的吸收光谱与苯环相比进一步红移,与目前商品化的LED光源的发射波长更加匹配。



1. 一种含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物,其特征在于:其通式如下:



其中, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 和 R_7 分别选自氢、卤素原子、 R 、 OR 、 SR 、 SOR 、 SO_2R 、 NRR' 、 CH_2OH 、 CH_2OR 、 CH_2OCOR 、 CH_2SR 、 CH_2SCOR 和 CH_2NRR' 中的一种以上;

R 和 R' 分别选自 C_1-C_{24} 直链烷基、 C_1-C_{24} 支链烷基和 $-C_6-C_{24}$ 芳基中的一种以上;

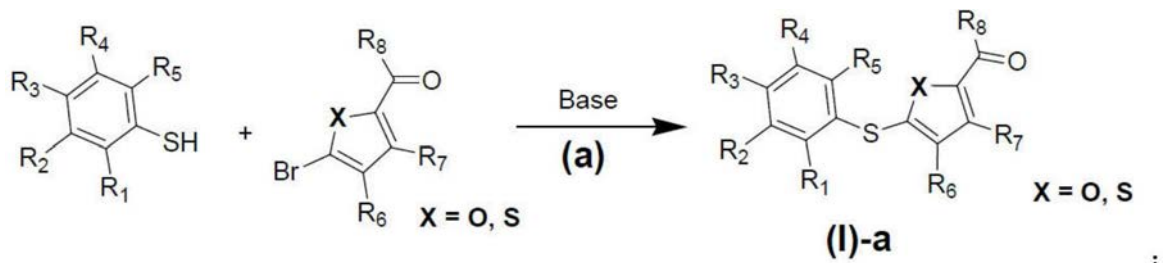
R_8 和 R_9 分别选自 C_1-C_{20} 直链烷基、 C_1-C_{20} 支链烷基、 C_3-C_{12} 环烷基、环烷基烷基、环杂烷基烷基、 C_6-C_{12} 芳基和烷基芳基中的一种以上。

2. 根据权利要求1所述的含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物,其特征在于:所述环烷基烷基选自 , 其中, $x=1-5, y=1-6$;

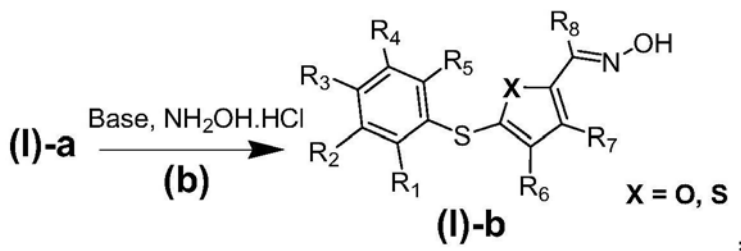
优选地,所述环杂烷基烷基选自 , 其中, $x=1-5, y=1-6, z$ 选自 S, O, N 中的一种以上。

3. 一种根据权利要求1所述的含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物的制备方法,其特征在于:其包括如下步骤:

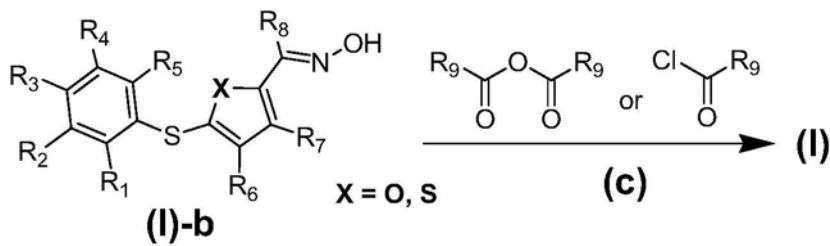
(1)、含 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 取代的芳基硫酚、和溴代的呋喃酮或者溴代的噻吩酮在碱条件下反应,得到芳基硫醚取代呋喃酮(I-a)或者芳基硫醚取代噻吩酮(I-a):



(2)、所述芳基硫醚取代呋喃酮(I-a)或者所述芳基硫醚取代噻吩酮(I-a)在碱性条件下和盐酸羟胺进行反应,得到脲产物(I-b):



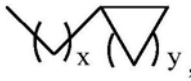
(3)、所述脲产物(I-b)与酰氯或者酸酐在碱性作用下进行反应,得到含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物:

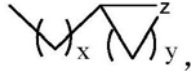


4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于: R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分别选自氢、卤素原子、 R 、 OR 、 SR 、 SOR 、 SO_2R 、 NRR' 、 CH_2OH 、 CH_2OR 、 CH_2OCOR 、 CH_2SR 、 CH_2SCOR 和 CH_2NRR' 中的一种以上;

其中, R 和 R' 分别选自 C_1 - C_{24} 直链烷基、 C_1 - C_{24} 支链烷基和 C_6 - C_{24} 芳基中的一种以上;

R_8 和 R_9 分别选自 C_1 - C_{20} 直链烷基、 C_1 - C_{20} 支链烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、环烷基烷基、环杂烷基烷基、 C_6 - C_{12} 芳基和烷基芳基中的一种以上。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述环烷基烷基选自 , 其中, $x=1-5$, $y=1-6$;

优选地,所述环杂烷基烷基选自 , 其中, $x=1-5$, $y=1-6$, z 选自 S 、 O 、 N 中的一种以上。

6. 一种如权利要求1所述的含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物作为辐射固化光敏引发剂的用途。

7. 根据权利要求6所述的用途,其特征在于:所述辐射固化光敏引发剂的光源选自紫外光和可见光中的一种以上。

8. 根据权利要求6所述的用途,其特征在于:所述辐射固化光敏引发剂包括0.01-30重量份含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物和100重量份含烯键不饱和化合物;

优选地,所述辐射固化光敏引发剂包括0.5-10重量份含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物和100重量份含烯键不饱和化合物。

9. 根据权利要求8所述的用途,其特征在于:所述含烯键不饱和化合物是指烯键通过自由基聚合反应被交联的化合物或混合物;

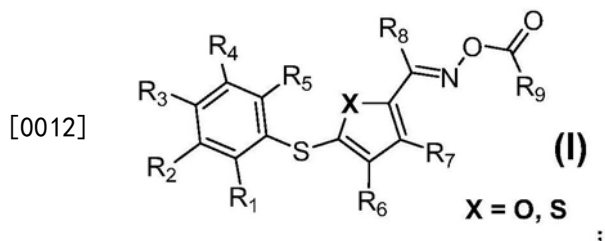
优选地,所述含烯键不饱和化合物选自单体、低聚物或预聚物,或是三者的混合物或共聚物,或是三者的水性分散体。

[0008] 本发明的第二个目的是提供一种上述脲酯类化合物的制备方法。

[0009] 本发明的第三个目的是提供上述脲酯类化合物的用途。

[0010] 为达到上述目的,本发明的解决方案是:

[0011] 一种含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物,其通式如下:



[0013] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分别选自氢、卤素原子、 R 、 OR 、 SR 、 SOR 、 SO_2R 、 NRR' 、 CH_2OH 、 CH_2OR 、 CH_2OCOR 、 CH_2SR 、 CH_2SCOR 和 CH_2NRR' 中的一种以上。

[0014] R 和 R' 分别选自 C_1 - C_{24} 直链烷基、 C_1 - C_{24} 支链烷基和 C_6 - C_{24} 芳基中的一种以上, R 和 R' 可以相同,也可以不同。

[0015] 具体地, R 和 R' 结构中可以用氟原子取代氢原子形成氟碳链结构; R 和 R' 结构中可以有1-6个非连续的 S 、 O 、 N 元素,即 R 和 R' 结构中不仅包含碳链,还可以在碳链中引入杂原子,从而形成如 $C-C-O-C-C$ 、 $C-C-S-C-C$ 等,即不再是只有纯碳链能作为取代基,含有杂原子的碳链也可以作为取代基。

[0016] NRR' 中 R 和 R' 同时存在时可以形成一个3-6元的环系结构,如环丁胺基,环戊胺基,环己胺基等。

[0017] R_8 和 R_9 分别选自 C_1 - C_{20} 直链烷基、 C_1 - C_{20} 支链烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、环烷基烷基、环杂烷基烷基、 C_6 - C_{12} 芳基和烷基芳基中的一种以上; R_8 和 R_9 相连也可以形成 C_6 - C_{24} 的环烷基。

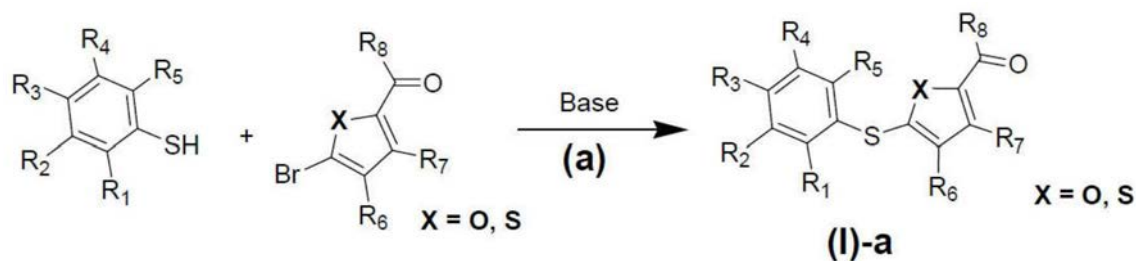
[0018] 进一步地,环烷基烷基选自 其中, $x=1-5$, $y=1-6$ 。

[0019] 进一步地,环杂烷基烷基选自 其中, $x=1-5$, $y=1-6$, z 选自 S 、 O 、 N 中的一种以上。

[0020] 一种上述的含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物的制备方法,其包括如下步骤:

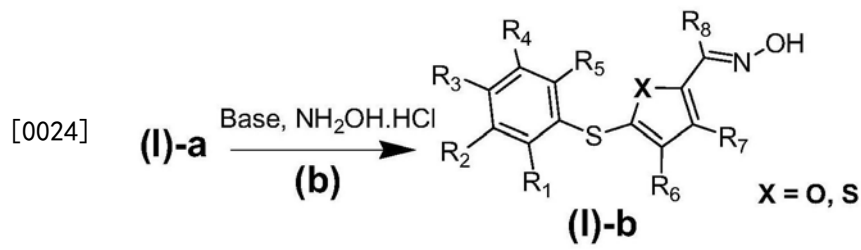
[0021] (1)、含 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 取代的芳基硫酚、和溴代的咪喃酮或者溴代的噻吩酮在碱条件下反应,得到芳基硫醚取代咪喃酮(I-a)或者芳基硫醚取代噻吩酮(I-a):

[0022]

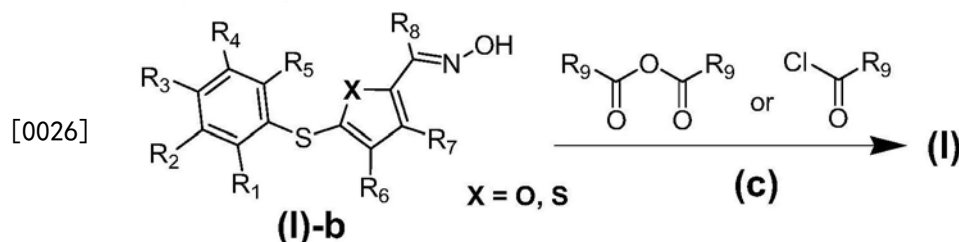


[0023] (2)、芳基硫醚取代咪喃酮(I-a)或者芳基硫醚取代噻吩酮(I-a)在碱性(优选KOH)

条件下和盐酸羟胺进行反应,得到肟产物(I-b):



[0025] (3)、肟产物(I-b)与酰氯或者酸酐在碱性作用下进行反应,得到含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的肟酯类化合物:

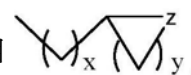


[0027] 进一步地, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 分别选自氢、卤素原子、 R 、 OR 、 SR 、 SOR 、 SO_2R 、 NRR' 、 CH_2OH 、 CH_2OR 、 CH_2OCOR 、 CH_2SR 、 CH_2SCOR 和 CH_2NRR' 中的一种以上。

[0028] 其中, R 和 R' 分别选自 C_1 - C_{24} 直链烷基、 C_1 - C_{24} 支链烷基和 C_6 - C_{24} 芳基中的一种以上。

[0029] R_8 和 R_9 分别选自 C_1 - C_{20} 直链烷基、 C_1 - C_{20} 支链烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、环烷基烷基、环杂烷基烷基、 C_6 - C_{12} 芳基和烷基芳基中的一种以上; R_8 和 R_9 相连也可以形成 C_6 - C_{24} 的环烷基。

[0030] 进一步地,环烷基烷基选自  其中, $x=1-5$, $y=1-6$ 。

[0031] 进一步地,环杂烷基烷基选自  其中, $x=1-5$, $y=1-6$, z 选自S、O、N中的一种以上。

[0032] 一种上述的含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的肟酯类化合物作为辐射固化光敏引发剂的用途。具体地,其作为光引发剂或其它功能性添加剂成分的用途,及在化学合成中作为中间体或原料或试剂的用途。

[0033] 进一步地,辐射固化光敏引发剂的光源选自紫外光和可见光中的一种以上。

[0034] 更进一步地,辐射固化光敏引发剂的光源选自可发射紫外光、可见光的汞灯、LED光源、LDI光源中的一种以上。

[0035] 进一步地,辐射固化光敏引发剂包括0.01-30重量份含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的肟酯类化合物和100重量份含烯键($C=C$)不饱和化合物。

[0036] 进一步地,辐射固化光敏引发剂包括0.5-10重量份含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的肟酯类化合物和100重量份含烯键($C=C$)不饱和化合物。

[0037] 实际上,辐射固化光敏引发剂除了包括含有芳基硫醚咪喃或芳基硫醚噻吩的肟酯类化合物和含烯键($C=C$)不饱和化合物之外,还可以含有根据实际需要添加无机填充剂、有机填充剂、着色剂、其他添加剂和溶剂等任意组分。

[0038] 其中,着色剂选自颜料或染料。

[0039] 其他添加剂包括紫外线吸收剂、光稳定剂、阻燃剂、流平剂或消泡剂。

[0040] 具体步骤如下:(1)按单体和树脂:光引发剂:助剂的质量比100:0.5-1:0-4.5配比原料;(2)搅拌使其充分溶解;(3)以不同波长或者不同光强的光源照射聚合体系;(4)可以用在线红外的方法通过其特征峰的变化研究聚合转化率;其中:步骤(3)中的光源可为汞灯(高压,中压和低压),以及发射波长是365-425nm的LEDs,LDI光源。

[0041] 进一步地,含烯键不饱和化合物是指烯键通过自由基聚合反应被交联的化合物或混合物。

[0042] 进一步地,含烯键不饱和化合物选自单体、低聚物或预聚物,或是三者的混合物或共聚物,或是三者的水性分散体。

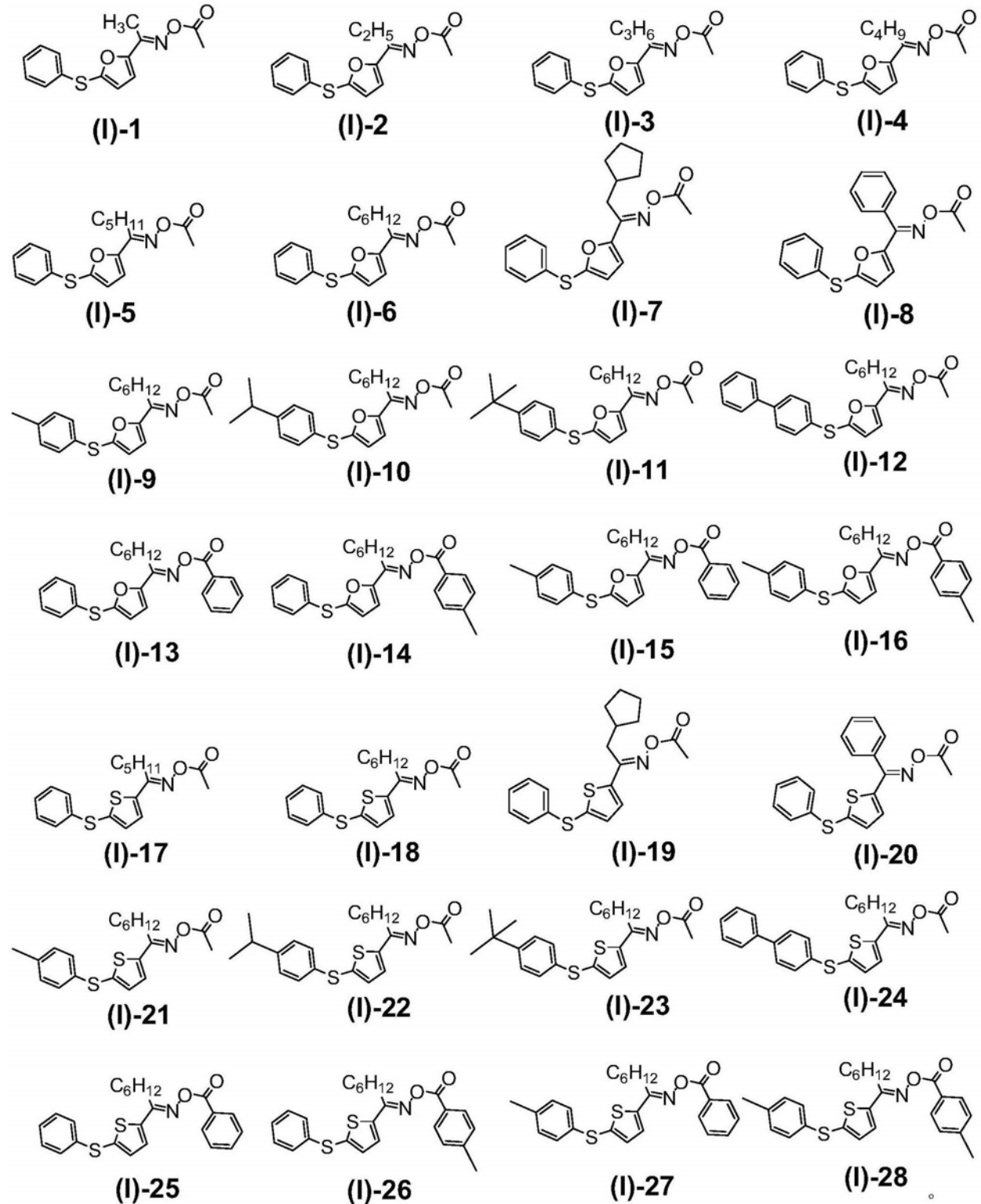
[0043] 合适的自由基聚合的单体例如含烯键可聚合单体,包括但不限于(甲基)丙烯酸酯、丙烯醛、烯炔、共轭双烯炔、苯乙烯、马来酸酐、富马酸酐、乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸衍生物例如(甲基)丙烯酰胺、乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物等。

[0044] 合适的含烯键预聚物和低聚物包括但不限于(甲基)丙烯酰官能基的(甲基)丙烯酸共聚物、聚氨酯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、不饱和聚酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷(甲基)丙烯酸酯、环氧树脂(甲基)丙烯酸酯等以及上述物质的水溶性或水分散性的类似物。

[0045] 上述无论是含烯单体还是低聚物、预聚物、或共聚物,对本专业从业技术人员而言,都是熟知的,并无特别限定。

[0046] 符合通式(I)结构的示例性化合物列举如下:

[0047]



[0048] 由于采用上述方案,本发明的有益效果是:

[0049] 本发明的含有芳基硫醚咪喃的脲酯类化合物、或者含有芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物作为辐射固化光敏引发剂以及在辐射固化配方产品中应用,特别是在UV-Vis-LED可激发的光固化涂料或油墨等场合应用。以0XE-01和0XE-02为代表的脲酯类化合物作为一类优良的自由基型光引发剂具有非常优良的光引发性质,本发明通过在分子结构中引入杂环,

包括呋喃环和噻吩环,杂原子的引入进一步提供了孤对电子,使这类分子的吸收光谱与苯环相比进一步红移,与目前商品化的LED光源的发射波长更加匹配。另外,这类分子合成简单、绿色环保、三废较低,是一类非常有前途的光引发剂种类。

附图说明

[0050] 图1为本发明的含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物的结构通式。

具体实施方式

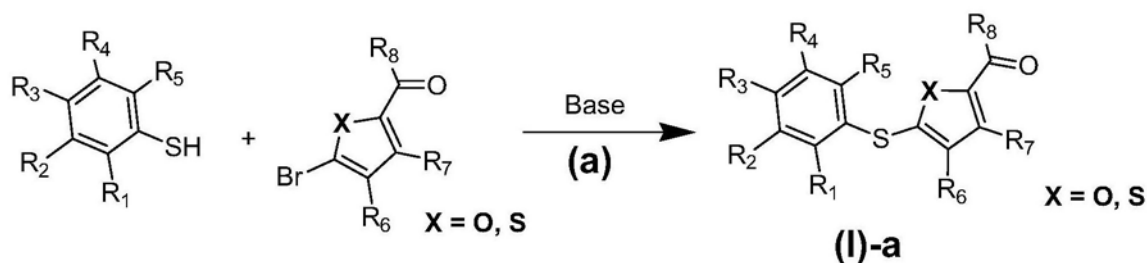
[0051] 如图1所示,本发明提供了一种含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物,及其制备方法和应用。

[0052] 以下结合实施例对本发明作进一步的说明。

[0053] 实施例1:

[0054] 中间体:芳基硫醚取代呋喃酮或者芳基硫醚取代噻吩酮的制备过程:

[0055]



[0056] 其中,在 N_2 保护下,将溴代的呋喃酮或者溴代的噻吩酮(10mmol)、氧化亚铜(5mmol)和氢氧化钾(10mmol)分散到二甲基甲酰胺(DMF,0.2mol/L),缓慢加入各种取代的芳基硫酚(10mmol),加热到100-150 $^{\circ}C$,反应3-10h,冷却到室温,用6N(当量浓度)盐酸中和,二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥,蒸干溶剂后用乙醇重结晶,或者是硅胶柱层析提纯。得到目标产物。依据原材料的不同,产率在50-85%。

[0057] 实施例2:本实施例的含有芳基硫醚呋喃的脲酯类化合物(I)-1的制备过程:

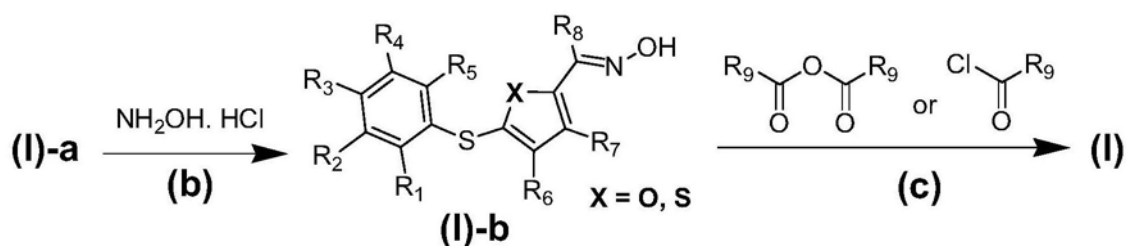
[0058] 苯硫酚(10mmol)缓慢加入到1-乙酰基-4-溴呋喃(10mmol)、氧化亚铜(5mmol)、氢氧化钾(10mmol)分散于50mL的DMF中,氮气气氛下,加热到130 $^{\circ}C$,搅拌反应3h,冷却到室温后加入到50mL水中,用6N(当量浓度)的盐酸调节到中性,二氯甲烷萃取后,乙醇重结晶,产率84%。

[0059] 上一步制备的酮溶于无水乙醇中(0.2mol/L),加入1.5当量盐酸羟胺和2当量氢氧化钠,加热回流5h,浓缩,倾入去离子水中,抽滤析出的固体即产物,不需提纯,干燥后直接进行下步反应;暗室中,在 N_2 气保护下,在三口烧瓶中依次投入(5mmol)脲、50mL无水二氯甲烷,室温下搅拌5min后加入10mmol的三乙胺,再滴加5mmol乙酸酐,约30min滴加完毕,继续搅拌2h。把反应体系加入50mL去离子水,二氯甲烷萃取,分别用2mol/L的HCl、5%的 $NaHCO_3$ 水溶液洗,调pH至中性;无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸馏除去溶剂;过硅胶柱色谱纯化,洗脱剂的极性选择PE/EA=2:1,最后得到浅黄色固体化合物,总产率88%。HR-MS($C_{14}H_{13}NO_3S$):m/e:275.0616;实验结果:276.1693($M+H^+$)。

[0060] 实施例3:本实施例的含有芳基硫醚呋喃或芳基硫醚噻吩的脲酯类化合物的制备

过程:

[0061]



[0062] (1) 所得芳基硫取代呋喃酮或者芳基硫醚取代噻吩酮溶于适量无水乙醇中,加入少量水和盐酸羟胺(1.5mol当量)和固体NaOH(2mol当量),加热回流5h,倾入去离子水中,抽滤析出的沉淀,即得中间体胍产物;

[0063] (2) 目标产物的合成:暗室中,在 N_2 保护下,在三口烧瓶中依次投入(5mmol)胍产物、50mL无水二氯甲烷,室温下搅拌5min后加入10mmol的三乙胺,再滴加5mmol酸酐或者酰氯,约30min滴加完毕,继续搅拌2h。把反应体系加入50mL去离子水,二氯甲烷萃取,分别用2mol/L的HCl、5%的 NaHCO_3 水溶液洗,调pH至中性;无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸馏除去溶剂;过硅胶柱色谱纯化,洗脱剂的极性选择PE/EA=2:1,最后得到固体产物,总产率70-90%。

[0064] 系列的表征:

[0065] (I)-2,总产率80%,HR-MS ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:289.0773;实验结果:290.0860 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0066] (I)-3,总产率83%,HR-MS ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:302.0851;实验结果:303.1939 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0067] (I)-4,总产率81%,HR-MS ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:317.1086;实验结果:318.1164 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0068] (I)-5,总产率77%,HR-MS ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:331.1242;实验结果:332.1320 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0069] (I)-6,总产率75%,HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:344.1320;实验结果:345.1407 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0070] (I)-7,总产率82%,HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:343.1242;实验结果:344.1330 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0071] (I)-8,总产率74%,HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:337.0773;实验结果:338.0860 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0072] (I)-9,总产率83%,HR-MS ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:358.1477;实验结果:359.1564 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0073] (I)-10,总产率75%,HR-MS ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:386.1790;实验结果:387.1866 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0074] (I)-11,总产率82%,HR-MS ($\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:400.1946;实验结果:401.2023 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0075] (I)-12,总产率81%,HR-MS ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:420.1633;实验结果:421.1710 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0076] (I)-13,总产率80%,HR-MS ($\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:422.1790;实验结果:423.1877 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0077] (I)-14,总产率76%,HR-MS ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:420.1633;实验结果:421.1711 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0078] (I)-15,总产率80%,HR-MS ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:420.1633;实验结果:421.1710 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0079] (I)-16,总产率74%,HR-MS ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{S}$):m/e:434.1790;实验结果:435.166 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0080] (I)-17,总产率75%,HR-MS ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}_2$):m/e:347.1014;实验结果:348.1092 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0081] (I)-18,总产率77%,HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}_2$):m/e:360.1092;实验结果:361.1168 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0082] (I)-19,总产率80%,HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}_2$):m/e:359.1014;实验结果:360.1091 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0083] (I)-20,总产率81%,HR-MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$):m/e:353.0544;实验结果:354.0622 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0084] (I)-21,总产率84%,HR-MS ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}_2$):m/e:374.1248;实验结果:375.1335 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0085] (I)-22,总产率78%,HR-MS ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{S}_2$):m/e:402.1561;实验结果:403.1638 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

[0086] (I)-23,总产率81%,HR-MS ($\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{S}_2$):m/e:416.1718;实验结果:417.1796 ($\text{M}+\text{H}^+$)。

- [0087] (I)-24,总产率76%,HR-MS (C₂₅H₂₆NO₂S₂) :m/e:436.1405;实验结果:437.1482 (M+H⁺)。
- [0088] (I)-25,总产率79%,HR-MS (C₂₄H₂₄NO₂S₂) :m/e:422.1248;实验结果:423.1335 (M+H⁺)。
- [0089] (I)-26,总产率77%,HR-MS (C₂₅H₂₆NO₂S₂) :m/e:436.1405;实验结果:437.1482 (M+H⁺)。
- [0090] (I)-27,总产率81%,HR-MS (C₂₅H₂₆NO₂S₂) :m/e:436.1405;实验结果:437.1483 (M+H⁺)。
- [0091] (I)-28,总产率75%,HR-MS (C₂₆H₂₈NO₂S₂) :m/e:450.1561;实验结果:451.1639 (M+H⁺)。

[0092] <实验>

[0093] 以上述实施例的产品分别进行如下实验。

[0094] <实验1>

[0095] 薄膜聚合反应:

[0096] 依据下述的重量百分比配制光固化测试样品:环氧丙烯酸酯:28份;聚酯丙烯酸酯:32份;己二醇二丙烯酸酯:6份;季戊四醇三丙烯酸酯:24份;二氧化钛染料:16份;选取的实施例的光引发剂:4份。

[0097] 取部分上述混合物充分研磨均匀后涂布在白色ABS基板上,在空气下形成约20μm的图层。以365nm和385nm LED固化试验机(和光同盛,广州)距离样品2cm处辐照,传送带速度为20m/min。指压刮擦发判定涂层完全固化情况。上述实施例化合物中光引发剂引发膜层完全固化,特别是R₈体积较大时显示了更优秀引发性能。

[0098] <实验2>

[0099] 厚膜聚合反应:

[0100] 配方同实验1。

[0101] 取部分上述混合物充分研磨后涂布在白色ABS基板上,在空气下形成约200μm的图层。以365nm和385nm LED固化试验机(和光同盛,广州)距离样品2cm处辐照,传送带速度为10m/min。压刮擦发判定涂层完全固化情况。上述实施例(2)中的分子结构,特别是带有较大R₈取代基的光引发剂均引发膜层完全固化,显示了良好的光引发性能。

[0102] 上述对实施例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用本发明。熟悉本领域技术人员显然可以容易的对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中,而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例。本领域技术人员根据本发明的原理,不脱离本发明的范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

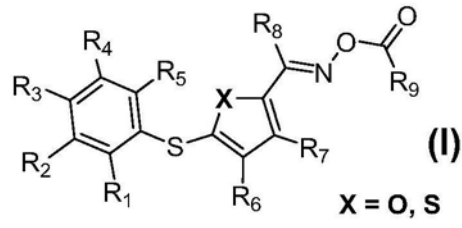


图1