

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 028

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1992 - 2905

(22) Přihlášeno: 22.09.1992

(30) Právo přednosti:

23.09.1991 CH 1991/02809

14.11.1991 CH 1991/03322

(40) Zveřejněno: 11.08.1993

(Věstník č. 8/1993)

(47) Uděleno: 15.05.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.07.2003

(Věstník č. 7/2003)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 F 9/53

//C 08 F 2/50

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH;

(72) Původce vynálezu:

Leppard David G. dr., Marly, CH;
Köhler Manfred dr., Freiburg, DE;
Misev Ljubomir dr., Allschwil, CH;

(74) Zástupce:

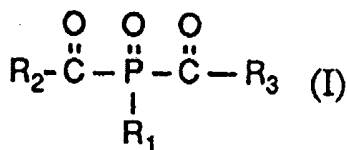
Koreček Ivan JUDr. advokát, Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

(54) Název vynálezu:

**Derivát alkyl-bisacylfosfinoxydu, směs pro
polymeraci s jeho obsahem a použití**

(57) Anotace:

Deriváty alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I, kde znamená R₁ alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R₂ a R₃ nezávisle na sobě fenylovou skupinu popřípadě substituovanou jedním až čtyřmi substituenty ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a jejich použití jako fotoiniciátorů pro fotopolymeraci sloučenin s ethylenicky nenasycenými dvojnými vazbami. Jsou popsány také směsi pro polymeraci, které obsahují alespoň jednu ethylenicky nenasycenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a jako fotoiniciátor alespoň jeden uvedený derivát obecného vzorce I.



CZ 292028 B6

Derivát alkyl-bisacylfosfinoxydu, směs pro polymeraci s jeho obsahem a použitíOblast techniky

5

Tento vynález se týká derivátů alkyl-bisacylfosfinoxydu a jejich použití jako fotoiniciátorů pro fotopolymeraci sloučenin s ethylenicky nenasycenými dvojnými vazbami. Jsou popsány také směsi pro polymeraci, které obsahují alespoň jednu ethylenicky nenasycenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a jako fotoiniciátor alespoň jeden zmíněný derivát.

10

Dosavadní stav techniky

Monoacylfosfinoxydy a bisacylfosfinoxydy jsou jako fotoiniciátory známé.

15

V patentu EP 184 095 a DE 3 443 221 jsou popsány bisacylfosfinoxydy, které se používají jako fotovytvrzovací prostředky pro dentální hmoty.

V patentu EP 262 629 je možné najít použití bisacylfosfinoxydů ve směsích, které se mohou vyvíjet ve vodně alkalickém prostředí, pro výrobu tiskových desek a reliéfních forem.

20

Další monoacylfosfinoxydové a bisacylfosfinoxydové fotoiniciátory jsou zveřejněny v patentu EP 413 657.

25

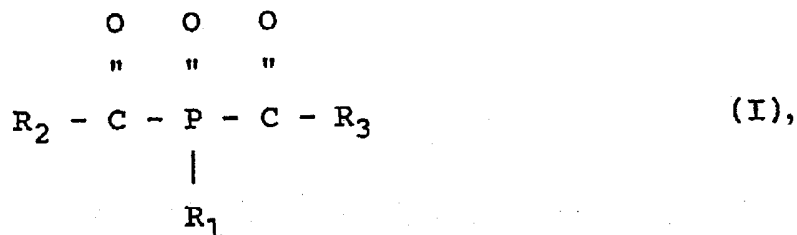
Pro širokou oblast použití fotoiniciátorů je další potřeba účinných, dobře vyrobitelných fotoiniciátorů.

Podstata vynálezu

30

Nyní bylo nalezeno, že určité bisacylfosfinoxydové sloučeniny s alkylovými zbytky vázanými na fosforu jsou účinné fotoiniciátory.

Předmětem tohoto vynálezu jsou tedy deriváty alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I



35

ve kterém

R₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a

40

R₂ a R₃ znamenají nezávisle na sobě fenylovou skupinu, který je nesubstituována nebo je jednou až čtyřikrát substituována alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

45

R₁ jako alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku může mít přímý nebo rozvětvený řetězec a znamená například metylovou skupinu, ethylovou skupinu, n-propylovou skupinu, izopropylovou skupinu, butylovou skupinu, izobutylovou skupinu, sek-butylovou skupinu, terc-

butylovou skupinu, pentylovou skupinu, hexylovou skupinu, heptylovou skupinu, oktylovou skupinu, 2,4,4-trimethyl-1-pentylovou skupinu, 2-ethylhexylovou skupinu, nonylovou skupinu, decylovou skupinu, dodecylovou skupinu nebo oktadecylovou skupinu.

5 R_2 a R_3 , jako fenylová skupina jednou až čtyřikrát substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, znamená například tolylovou skupinu, dimethylfenylovou skupinu, mesitylovou skupinu, tetramethylfenylovou skupinu, ethylfenylovou skupinu, diethylfenylovou skupinu, triethylfenylovou skupinu, methylethylfenylovou skupinu, dimethylethylfenylovou skupinu, methoxyfenylovou skupinu, dimethoxyfenylovou skupinu, trimethoxyfenylovou skupinu, dimethoxymethylfenylovou skupinu, methoxymethylfenylovou skupinu, dimethylmethoxyfenylovou skupinu, ethoxyfenylovou skupinu, diethoxyfenylovou skupinu, diethoxymethylfenylovou skupinu, propoxyfenylovou skupinu, butoxyfenylovou skupinu, dibutoxyfenylovou skupinu, butoxymethoxyfenylovou skupinu, ethoxymethoxyfenylovou skupinu, butoxyethoxyfenylovou skupinu, přičemž výhodná je mesitylová skupina a dimethoxyfenylová skupina.

R_2 a R_3 znamenají jednou až čtyřikrát substituovanou fenylovou skupinu, s výhodou jednou až třikrát substituovanou fenylovou skupinu, zvláště fenylovou skupinu substituovanou 2 nebo 3 alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinami s 1 až 4 atomy uhlíku.

20 Výhodné jsou deriváty alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 jsou stejné a znamenají nezávisle na sobě fenylovou skupinu popřípadě substituovanou jedním až čtyřmi substituenty ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Zajímavé jsou deriváty alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, například s 1 až 12 atomy uhlíku, zvláště alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Dále jsou zajímavé deriváty alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující 4 až 8 atomů uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

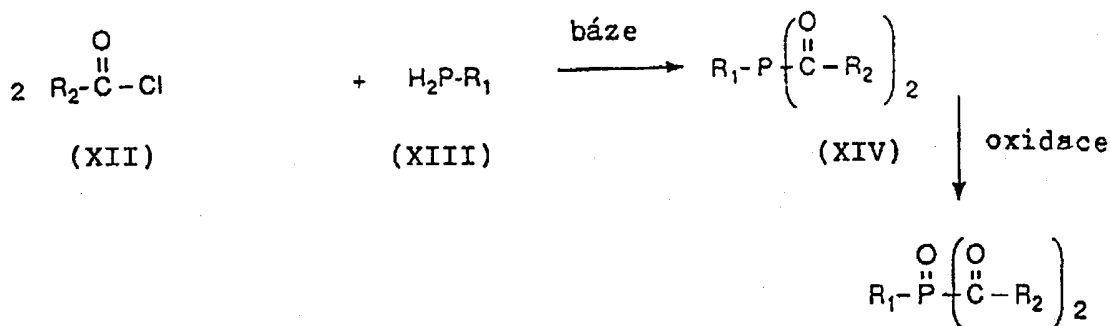
Jiné výhodné deriváty alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I jsou takové, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu substituovanou v polohách 2 a 6 nebo 2, 4 a 6 alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

45 Výhodné jsou deriváty alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu, která je substituována alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methoxykupinou nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště metylovou skupinou.

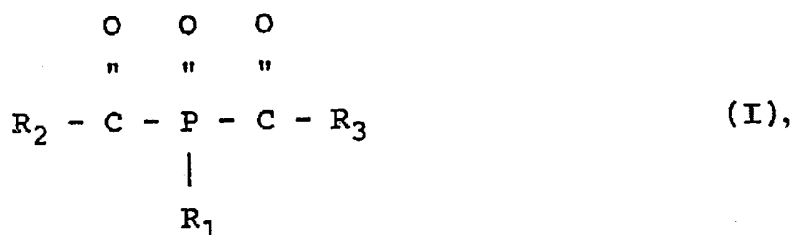
Jiné zajímavé sloučeniny obecného vzorce I jsou takové sloučeniny, kde R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu, která je substituována alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methoxykupinou.

Sloučeniny podle tohoto vynálezu se mohou například vyrobit dvojí acylací primárního fosfinu obecného vzorce XIII alespoň 2 ekvivalenty chloridu kyseliny obecného vzorce XII v přítomnosti

nejméně 2 ekvivalentů báze a následující oxidací získaného diacylfosfinu obecného vzorce XIV na fosfinoxid podle reakčního schématu:



Asymetrické sloučeniny obecného vzorce I



5

ve kterém

R₁, R₂ a R₃ mají významy uvedené výše,

10 se získají, když se použije jednoho ekvivalentu chloridu kyseliny obecného vzorce XII a jednoho ekvivalentu sloučeniny obecného vzorce XIIIa



ve kterém

15 R₃ má význam uvedený výše.

Jako báze se hodí například terciární aminy, alkalické kovy, lithiumdiizopropylamid, alkoxidy alkalických kovů nebo hydridy alkalických kovů. První reakční stupeň se s výhodou provádí v rozpouštědle. Jako rozpouštědla jsou především vhodné uhlovodíky, jako například alkany, benzen, toluen nebo xylén. Po oddělení vzniklého chloridu kyseliny se může fosfin obecného vzorce XIV izolovat odpařením nebo se druhý reakční stupeň provede bez izolace sloučeniny obecného vzorce XIV s roztokem surového produktu. Jako oxidační činidlo se pro druhý reakční stupeň hodí především peroxid vodíku a organické peroxysloučeniny, například kyselina peroctová nebo vzduch.

25

Primární fosfíny obecného vzorce XIII, potřebné jako výchozí látky, jsou známé, zčásti komerčně dostupné sloučeniny nebo se mohou vyrobit analogicky jako známé sloučeniny (bližší viz Houben-Weyl, Methoden der organische Chemie, sv. XII/1, str. 60 až 63 /1963/, vyd. G. Thieme, Stuttgart). Také výroba chloridu kyseliny obecného vzorce XII nebo XIIIa se provádí

30

podle způsobů, které jsou známé ze stavu techniky.

Sloučeniny obecného vzorce I se podle tohoto vynálezu mohou používat jako fotoiniciátory pro fotopolymerizaci ethylenicky nenasyčených sloučenin nebo směsí, které takové sloučeniny obsahují. Nenasycené sloučeniny mohou obsahovat jednu nebo větší počet olefinických dvojných vazeb. Tyto sloučeniny mohou být nízkomolekulární (monomerní) nebo vysokomolekulární (oligomerní). Příkladem monomerů s jednou dvojnou vazbou jsou alkylakryláty, alkylmethakryláty, hydroxyalkylakryláty nebo hydroxyalkylmethakryláty, jako například methylakrylát, ethylakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, 2-hydroxyethylakrylát, izobornylakrylát, methylmethakrylát nebo ethylmethakrylát. Dalšími příklady takových sloučenin jsou akrylnitril, akrylamid, methakrylamid, N-substituovaný akrylamid, N-substituovaný methakrylamid, vinylestery, jako vinylacetát, vinylethery, jako izobutylvinylether, dále styren, alkylstyreny, halogenstyreny, N-vinylpyrrolidon, vinylchlorid nebo vinylidenchlorid.

Příkladem monomerů s větším počtem dvojných vazeb jsou ethylenglykoldiakrylát, propylenglykoldiakrylát, neopentylglykoldiakrylát, hexamethylenglykoldiakrylát nebo bisfenol-A-diakrylát, 4,4'-bis-(2-akryloyloxyethoxy)difenylpropan, trimethylolpropan-triakrylát, pentaerythritol-triakrylát, pentaerythritol-tetraakrylát, pentaerythritol-divinylether, vinylakrylát, divinylbenzen, divinylsukcinát, diallylftalát, triallylfosfát, triallylizokyanurát, tris-(2-akryloyl-ethyl)izokyanurát nebo divinylethery, například triethylenglykoldivinylether.

Příkladem vysokomolekulárních (oligomerních) několikanásobně nenasyčených sloučenin jsou akrylované epoxidové pryskyřice, akrylované polyethery, akrylované polyurethany nebo akrylované polyesterové pryskyřice, které se nejčastěji vyrobí z kyseliny maleinové nebo kyseliny ftalové a jednoho nebo většího počtu diolů a které mají molekulovou hmotnost přibližně od 500 do 3000. Takové nenasyčené oligomery se mohou také označit jako prepolymer.

Často se používají dvojsložkové směsi prepolymeru s jedním několikanásobně nenasyčeným monomerem nebo třísložkové směsi, které ještě kromě svrchu uvedených složek obsahují jednoduše nenasyčený monomer. Prepolymery jsou přitom v první řadě směrodatné pro vlastnosti lakového filmu a odborník může jejich změnou ovlivnit vlastnosti vytvrzeného filmu. Několikanásobně nenasyčené monomery fungují jako zesíťovací prostředky, které způsobují nerozpustnost lakového filmu. Jednoduše nenasyčený monomer působí jako reaktivní ředidlo, s jejichž pomocí se snižuje viskozita, aniž by se muselo použít rozpouštědlo.

Takové dvojsložkové a třísložkové systémy na bázi prepolymerů se používají jak pro tiskové barvy, tak také pro laky, fotorezisty nebo jiné fotovytvrditelné hmoty.

Nenasycené polyesterové pryskyřice se používají nejčastěji ve dvojsložkovém systému společně s jednoduše nenasyčeným monomerem, s výhodou se styrenem. Pro fotorezisty se používají zvláštní jednosložkové systémy, jako například polymaleinimidy, polychalkony nebo polyimidy, jako jsou popsány v německém zveřejňovacím spise č. 23 08 830.

Nenasycené sloučeniny se mohou také používat ve směsi s nefotopolymerovatelnou složkou vytvářející film. Takovou látkou může být například látka fyzikálně vysušující polymer nebo její roztoky v organických rozpouštědlech, jako je nitrocelulóza nebo acetobutyráť celulózy. Takovou látkou však také může být chemicky nebo tepelně vytvrditelná pryskyřice, jako je polyizokyanát, polyepoxid nebo melaminová pryskyřice. Společné použití tepelně vytvrditelných pryskyřic je důležité pro použití v tak zvaných hybridních systémech, které se v prvním stupni fotopolymerují a ve druhém stupni zesíťují dodatečným tepelným zpracováním.

Fotopolymerovatelné směsi mohou kromě fotoiniciátoru obsahovat různé přísady. Jejich příkladem jsou tepelné inhibitory, které zabraňují předčasné polymeraci, jako například hydrochinon nebo stericky bráněné fenoly. Ke zvýšení stálosti při skladování v temnu se může použít například sloučenin mědi, sloučenin fosforu, kvartérních amoniových sloučenin nebo hydroxylamino-derivátů. Za účelem vyloučení vzdušného kyslíku během polymerace se může přidávat parafin

nebo podobné voskovité látky, které se na počátku polymerace dostanou na povrch. Jako prostředky proti působení světla se mohou přidávat malá množství absorberu ultrafialového záření, jako například benzotriazolového, benzofenonového, hydroxyfenyl-sym.-triazinového nebo oxalanilidového typu. Ještě lepší je přídavek prostředku zabráňujícího působení světla, který
5 neabsorbuje ultrafialové záření, jako například stericky bráněných aminů (HALS).

K urychlení fotopolymerace se mohou přidávat aminy, jako například triethanolamin, N-methyldiethanolamin, ethylester kyseliny p-dimethylaminobenzoové nebo Michlersův keton. Účinek aminu se může zesílit přidáním aromatických ketonů typu benzofuranu.

10 Urychlení fotopolymerace se může dále dosáhnout přídavkem fotosenzibilizátorů, které posunují nebo rozšiřují spektrální citlivost. Takovými sloučeninami jsou zvláště aromatické karbonylové sloučeniny, jako jsou deriváty benzofenonu, deriváty thioxanthonu, deriváty anthrachinonu a deriváty 3-akrylkumarinu, stejně jako 3-(aroylmethylen)thiazoliny.

15 Dalšími obvyklými přísadami jsou, vždy podle účelu použití, optické zjasňovací prostředky, plniva, pigmenty, barviva, povrchově aktivní látky nebo prostředky usnadňující rozliv.

20 Sloučeniny obecného vzorce I podle tohoto vynálezu se jako fotoiniciátory hodí zvláště k vytvrzování polymerovatelných hmot, jež obsahují látky, které zamezují průsvitnosti světla.

K vytvrzení přímého nebo pigmentovaného povrstvení se hodí přísada skleněných mikrokuliček nebo skleněných vláken v práškové formě, jako je popsáno v patentu US 5 013 768.

25 Předmětem tohoto vynálezu je také směs pro polymeraci, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje

- a) alespoň jednu ethylenicky nenasyčenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a
- 30 b) jako fotoiniciátor hmotnostně 0,05 až 15 %, zvláště 0,2 až 5 %, vztaženo na směs jako celek, alespoň jednoho derivátu alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I, vymezeného výše.

Uvedená směs kromě toho může obsahovat ještě jiný fotoiniciátor a/nebo jiné přísady.

35 Účelně směs uvedená výše obsahuje jako složku a) alespoň jednu fotopolymerovatelnou ethylenicky nenasyčenou sloučeninu rozpustnou nebo emulgovatelnou ve vodě.

40 Podle výhodného provedení tohoto vynálezu směs pro polymeraci vymezená výše obsahuje jako (b) fotoiniciátor hmotnostně 0,05 až 15 %, zvláště 0,2 až 5 %, vztaženo na směs jako celek, alespoň jednoho derivátu alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I, a kromě této složky (b) obsahuje hmotnostně 0,05 až 15 %, vztaženo na směs jako celek, ještě jiného fotoiniciátoru a/nebo přísady.

45 Vodné prepolymerové disperze vytvrditelné zářením jsou v řadě variací komerčně dostupné. Pod použitím označením se rozumí disperze vody a alespoň jednoho prepolymeru dispergovatelného ve vodě. Koncentrace vody v těchto systémech je například od 5 až do 80 % hmotnostních, zvláště od 30 do 60 % hmotnostních. Prepolymery nebo směsi prepolymerů vytvrditelné zářením jsou obsaženy například v koncentracích od 95 do 20 % hmotnostních, zvláště od 70 do 40 % hmotnostních. V těchto směsích je součet procentuálního údaje obsahu vody a prepolymeru vždy
50 100, přičemž pomocné látky a přísady se ke směsím přidávají vždy podle účelu v rozdílných množstvích.

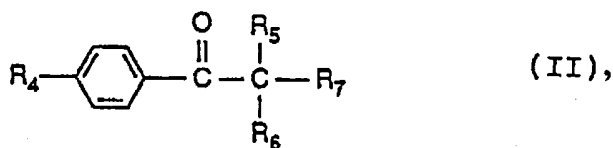
U zářením vytvrditelných a často také rozpuštěných filmotvorných prepolymerů dispergovaných ve vodě jde o vodné disperze prepolymerů o sobě známých monofunkčních nebo polyfunkčních
55 ethylenicky nenasyčených prepolymerů iniciovatelných volnými radikály, které například

obsahují od 0,01 do 1,0 mol, na 100 g prepolymeru, polymerovatelných dvojných vazeb, stejně jako mají přinejmenším molekulovou hmotnost například alespoň 400, zvláště od 500 až do 1000. Vždy podle účelu použití přicházejí však také v úvahu prepolymeru s vyšší molekulovou hmotností. Jde například o polyestery obsahující polymerovatelné dvojně vazby uhlík-uhlík s číslem kyselosti nejvýše 10, polyethery obsahující polymerovatelné dvojně vazby uhlík-uhlík, reakční produkty z polyepoxidů obsahujících alespoň dvě epoxidové skupiny na molekulu, které obsahují hydroxyskupiny, s nejméně jednou α,β -ethylenicky nenasycenou karboxylovou kyselinou, polyurethanakryláty a polyurethanmethakryláty, jakož i akrylové kopolymery obsahující α,β -ethylenicky nenasycené akrylové zbytky, jako jsou popsány v evropském patentu EP 12 339. Směsi těchto prepolymerů mohou být rovněž použity. Kromě toho v úvahu přicházejí polymerovatelné prepolymeru popsané v evropském patentu EP 33 896, u kterých jde o thioetherové adukty polymerovatelných prepolymerů se střední molekulovou hmotností alespoň 600, obsahem karboxyskupin od 0,2 do 15 % a obsahem polymerovatelných dvojných vazeb uhlík-uhlík od 0,01 do 0,8 mol na 100 g prepolymeru. Jiné vhodné vodné disperze na bázi zvláštních polymerů alkylesteru kyseliny akrylové a alkylesterů kyseliny methakrylové jsou popsány v evropském patentu EP 41 125. Vhodné ve vodě dispergovatelné prepolymeru vyrobené z urethanakrylátů, které jsou vytvrditelné zářením, se uvádějí v německém patentu DE 29 36 039A.

Jako další přísady mohou vodné prepolymeraci disperze vytvrditelné zářením obsahovat dispergační pomocná činidla, emulgátory, antioxidační přípravky, stabilizátory proti účinkům světla, barviva, pigmenty, plniva, jako například mastek, sádro, kyselinu křemičitou, rutil, saze, oxid zinečnatý, oxid železitý, urychlovače reakce, prostředek usnadňující rozliv, mazadlo, povrchově aktivní látku, zahušťovadlo, matovací prostředek, odpěňovač a jiné pomocné prostředky obvyklé v lakařské technologii. Jako dispergační pomocné činidlo přicházejí v úvahu vysokomolekulární organické sloučeniny s polárními skupinami, jako například polyvinylalkoholy, polyvinylpyrrolidon nebo estery celulózy. Jako emulgátory se mohou používat emulgátory neiontového nebo popřípadě také iontového charakteru.

V určitých případech může být výhodné používat směsi dvou nebo většího počtu fotoiniciátorů podle tohoto vynálezu. Je samozřejmé, že se mohou používat také směsi se známými fotoiniciátory, například směsi s benzofenonem, deriváty acetofenonu, ethery benzoinu, benzilketaly, monoacylfosfinoxydy, dalšími bisacylfosfinoxydy, peroxyestery nebo titanoceny.

Předmětem tohoto vynálezu je také směs pro polymeraci vymezená svrchu, jejíž podstata spočívá v tom, že dodatkovými fotoiniciátory jsou sloučeniny obecného vzorce II



kde znamená

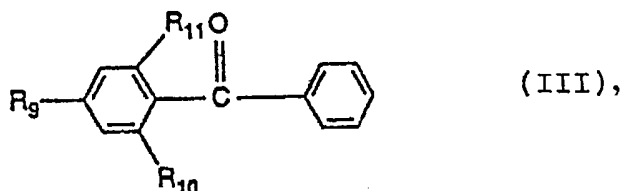
R_4 atom vodíku,

R_5 a R_6 nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo

R_5 a R_6 dohromady s atomem uhlíku, na který jsou vázány, cyklohexylový kruh,

R_7 hydroxyskupinu nebo alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku

a/nebo sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém znamenají

R_9 , R_{10} a R_{11} nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu,

5

nebo jejich směsi.

Podle výhodného provedení tohoto vynálezu směs pro polymeraci obsahuje sloučeninu obecného vzorce II, kde R_5 a R_6 znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo tvoří dohromady s atomem uhlíku, na který jsou vázány, cyklohexylový kruh a R_7 znamená hydroxyskupinu.

10

Podle jiného výhodného provedení tohoto vynálezu ve směsi pro polymeraci odpovídá hmotnostní podíl derivátu alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I smíšeného se sloučeninami obecného vzorce II a/nebo sloučeninami obecného vzorce III 5 až 95 %, s výhodou 30 až 70 %.

15

Podle účelného provedení tohoto vynálezu směs pro polymeraci obsahuje derivát alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I, kde R_1 znamená n-butylovou, izobutylovou nebo 2,4,4-trimethyl-1-pentylovou skupinu, R_2 a R_3 jsou stejné a znamenají 2,6-dimethoxyfenylovou skupinu nebo 2,4,6-trimethylfenylovou skupinu a sloučeninu obecného vzorce II, kde R_5 a R_6 jsou stejné a znamenají methylovou skupinu a R_7 znamená hydroxyskupinu nebo izopropoxyskupinu.

20

Podle jiného účelného provedení tohoto vynálezu směs pro polymeraci obsahuje derivát alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I, kde R_1 znamená n-butylovou, izobutylovou nebo 2,4,4-trimethyl-1-pentylovou skupinu a R_2 a R_3 jsou stejné a znamenají 2,6-dimethoxyfenylovou skupinu nebo 2,4,6-trimethylfenylovou skupinu, a směs sloučenin obecného vzorce III, kde sloučeniny obecného vzorce III, ve kterém R_9 a R_{10} jsou stejné a znamenají atom vodíku a R_{11} znamená methylovou skupinu, jsou obsaženy ve hmotnostním množství až do 20 % a sloučeniny obecného vzorce III, ve kterém R_9 , R_{10} a R_{11} jsou stejné a znamenají methylovou skupinu, jsou obsaženy v hmotnostním množství až do 80 %.

30

Předmětem tohoto vynálezu konečně je použití derivátu alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I vymezeného svrchu jako fotoiniciátoru pro fotopolymeraci ethylenicky nenasycených sloučenin.

35

R_5 a R_6 jako alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku a R_7 jako alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku mohou mít stejné významy, jako jsou popsány pro R_1 , až do právě uvedeného počtu atomů uhlíku.

40

R_5 , R_6 a R_7 jako alkoxyskupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku mohou mít stejné významy, jako jsou popsány pro R_4 až do odpovídajícího počtu atomů uhlíku. S výhodou znamenají zvláště methoxyskupinu a ethoxyskupinu.

45

Výhodné jsou směsi, kde ve sloučenině obecného vzorce II R_5 a R_6 představují nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo tvoří dohromady s atomem uhlíku, na který jsou vázány, cyklohexylový kruh a R_7 představuje hydroxyskupinu.

Důležité jsou tedy směsi, ve kterých ve sloučenině obecného vzorce I R_1 znamená n-butylovou skupinu, izobutylovou skupinu nebo 2,4,4-trimethyl-1-pentylovou skupinu, R_2 a R_3 jsou stejné

a znamenají 2,6-dimethoxyfenylovou skupinu nebo 2,4,6-trimethylfenylovou skupinu a ve sloučenině obecného vzorce II R_5 a R_6 jsou stejné a znamenají methylovou skupinu a R_7 představuje hydroxyskupinu nebo izopropoxyskupinu.

5 Rovněž důležité jsou směsi obsahující sloučeninu obecného vzorce I, ve kterém R_1 znamená n-butylovou skupinu, izobutylovou skupinu nebo 2,4,4-trimethyl-1-pentylovou skupinu, R_2 a R_3 jsou stejné a znamenají 2,6-dimethoxyfenylovou skupinu nebo 2,4,6-trimethylfenylovou skupinu a směs sloučenin obecného vzorce III, ve které sloučeniny obecného vzorce III, kde R_9 a R_{10} , které jsou stejné, znamenají atom vodíku a R_{11} představuje methylovou skupinu, jsou
10 obsaženy v množství až do 20 % a sloučeniny obecného vzorce III s R_9 , R_{10} a R_{11} znamenajícím vždy methylovou skupinu, jsou obsaženy v množství až do 80 %.

Zajímavé ze všech případů jsou svrchu popsané směsi, které obsahují směsi fotoiniciátorů tvořených sloučeninami obecného vzorce I, obecného vzorce II a/nebo obecného vzorce III, které
15 jsou za teploty místnosti kapalné.

Způsob výroby sloučenin obecného vzorce II a obecného vzorce III je obecně znám a část sloučenin je dostupná na trhu. Způsob výroby oligomerních sloučenin obecného vzorce II je například popsán v patentu EP 0 161 463 A. Popis výroby sloučenin obecného vzorce III lze
20 seznat například z patentu EP 209 831 A.

Průmyslová využitelnost

25 Směsi pro polymeraci se mohou používat k různým účelům, jako pro fotopolymeraci, například jako tiskové barvy, jako číré laky nebo jako bílé laky, například pro dřevo a kovy, jako nátěrová hmota mimo jiné pro papír, dřevo, kov nebo plastickou hmotu, jako pestře pigmentované laky, jako nátěr pro stavby a pouliční značení vytvrditelné denním světlem, pro výrobu čirých nebo pigmentovaných vodných disperzí, pro fotografické reprodukční způsoby, pro způsoby zobrazování nebo pro výrobu tiskových desek, které se mohou vyvíjet organickými rozpouštědly nebo ve
30 vodně alkalickém prostředí, pro výrobu masek pro síťový tisk, jako zubní výplně, jako lepidla, jako leptané nebo permanentní rezisty a jako masky zastavující leptání pro tištěné elektronické spoje, pro výrobu trojrozměrných předmětů vytvrzováním hmoty (ultrafialovým zářením v transparentní formě) nebo podle stereolitografického způsobu, jako je například popsán v patentu
35 US 4 575 330, pro výrobu kombinovaných technických materiálů (například styrenem modifikovaných polyesterů, které popřípadě mohou obsahovat skelnou výplň nebo jiné pomocné látky) a jiných tlustovrstvých hmot, k povrstvení nebo neprodyšnému uzavření elektronických částí nebo jako povlaky pro optická vlákna.

40 Fotovytvrditelné směsi podle tohoto vynálezu se hodí například jako látky k povrstvené substrátů všeho druhu, například papíru, keramiky, plastických hmot, jako polyesteru a filmu z acetátu celulózy a také kovů, jako mědi a hliníku, u kterých se má fotopolymerací vytvořit ochranná vrstva nebo zajistit zobrazení.

45 Povrstvení substrátu se může provést, jestliže se kapalná směs, roztok nebo suspenze nanese na substrát. To se provádí například máčením, nanášením štětcem nebo nanášením pomocí reverzního válce. Nanesené množství (tloušťka vrstvy) a druh substrátu (látka nesoucí vrstvu) jsou nezávislé na požadované oblasti aplikace. Jako látka nesoucí vrstvu pro fotografický informační záznam slouží například fólie z papíru, opatřené vrstvou polyesteru, acetátu celulózy nebo
50 plastické hmoty, pro ofsetové tiskové formy zvláštním způsobem zpracovaný hliník a pro výrobu tištěných spojů mědi kaširované lamináty. Tloušťka vrstvy pro fotografické materiály a ofsetové tiskové formy činí obecně od přibližně 0,5 do zhruba 10 μm . Při společném použití rozpouštědla se toto rozpouštědlo odstraňuje po povrstvení.

Velký význam má fotovytvrzování pro tiskové barvy, protože doba sušení pojiva je rozhodujícím faktorem pro rychlosti produkce grafických výrobků a má být řádové velikosti zlomků sekund. Zvláště pro ofsetový tisk mají význam barvy vytvrditelné ultrafialovým zářením.

- 5 Směsi podle tohoto vynálezu se dobře hodí také pro výrobu tiskových desek pro flexotisk nebo knihtisk. Přitom se používají například směsi rozpustných polyamidů s přímým řetězcem nebo styrenbutadienového kaučuku s fotopolymerovatelnými monomery, například akrylamidy nebo akrylestery a fotoiniciátorem. Filmy a desky z těchto systémů (vlhké nebo suché) se osvětlí přes negativ (nebo pozitiv) tiskové předlohy a nevytvrzená část se nakonec eluuje vhodným rozpouštědlem. Vyvíjení se může provádět jak v organickém rozpouštědle, tak také ve vodně alkalickém prostředí.

- 15 Další oblastí použití fotovytvrzování je povrstvování kovů, například při lakování plechů, trubek, krabic nebo uzávěrů láhví, stejně jako fotovytvrzování při povrstvení plastických hmot, například podlahových ploch nebo obkladových stěn na bázi polyvinylchloridu.

Příkladem pro fotovytvrzování povrstveného papíru je bezbarvé lakování etiket, obalů gramofonových desek nebo přebalů knih.

- 20 Důležité je také použití fotovytvrditelných směsí pro způsob zobrazení a k optické výrobě informačních nosičů. Přitom se vrstva nanesená na nosnou látku (vlhká nebo suchá) ozařuje přes fotomasku krátkovlnným zářením a neozářená část vrstvy se odstraní působením rozpouštědla (vyvíjecího činidla). Nanesení fotovytvrditelné vrstvy se může provádět také elektrickým způsobem vylučování na kov. Ozářená místa polymerně zesílují, tím se stanou nerozpustnými a zůstanou na nosné látce. Při odpovídajícím vybarvení vzniká viditelný obraz. V nosné látce je metalizovaná vrstva, tak se může po ozáření a vyvolání na neosvětlených místech odleptat kov nebo se kov může zesílit galvanizací. Tímto způsobem se vyrábějí tištěné elektronické spoje a fotorezisty.

- 30 Polymerace se provádí o sobě známými způsoby fotopolymeračního ozařování slunečním světlem nebo zářením, které je bohaté v krátkovlnné oblasti. Jako zdroje záření jsou vhodné například středotlaké, vysokotlaké a nízkotlaké ruťové zářiče, superaktinické trubice s luminiscenční látkou, zdroje světla na bázi halogenidu kovu nebo lasery, kterých emisní maximum je v oblasti od 250 do 450 μm . Záření vyzařované laserovým zdrojem má přednost v tom, že není zapotřebí maska, protože laserové záření může psát řízeným laserovým paprskem přímo na fotovytvrditelnou vrstvu. V případě kombinace s fotosenzibilizačním činidlem se může použít také dlouhovlnné záření nebo laserové záření až do vlnové délky 600 nm.

- 40 Předmětem vynálezu je také způsob fotopolymerace sloučenin s ethylenicky nenasycenými dvojnými vazbami, který spočívá v tom, že se směs, jako je popsána výše, ozařuje zářením o vlnové délce v rozmezí od 200 do 600 nm.

- 45 Fotoiniciátory podle tohoto vynálezu mají vysokou reaktivitu a při jejich použití se získají lakované povrchy s dobrou hodnotou lesku. Kvůli malému sklonu ke žloutnutí jsou sloučeniny podle tohoto vynálezu zvláště vhodné k použití v bílých lacích, jejich schopnost umožňuje vytvrdit tenké vrstvy, které se používají pro výrobu tiskových desek a kombinovaných technických materiálů. Lakováním vytvrditelných směsí podle tohoto vynálezu na denním světle se může jejich tvrdost ještě zvýšit a může ještě dále poklesnout hodnota změny zbarvení.

50

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady dále osvětlují vynález. Údaje v dílech nebo procentech se vztahují na hmotnost, pokud není uvedeno jinak a tak je tomu i ve zbývajícím popisu a patentových nárocích.

V tabulkách se uvádí zkratka „vyp.“ pro vypočtené hodnoty elementární analýzy. Zkratka „nal.“ se v tabulkách uvádí pro skutečně stanovené hodnoty elementární analýzy.

5 Příklad 1

Způsob výroby bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)izobutylfosfinoxidu

K roztoku 31,9 ml (0,225 mol) diizopropylaminu v 80 ml tetrahydrofuranu se pod dusíkovou atmosférou přikape během 30 minut 140,6 g (0,225 mol, 1,6 molárního) butyllithia za teploty 0 °C. Získaný roztok se během 90 minut za teploty -30 °C přikape k roztoku 41,1 g (0,225 mol) 2,4,6-trimethylbenzoylchloridu a 12 ml (0,102 mol) izobutylfosfinu ve 200 ml tetrahydrofuranu. Po 2 hodinách míchání za teploty -30 °C se nechá žlutý roztok ohřát na teplotu místnosti a promyje se jednou vodou. Organická fáze se vysuší síranem hořečnatým, filtruje a odpaří na rotační odparce. Odparek se rozpustí ve 200 ml toluenu a uvede do styku s 11,6 g (0,102 mol) 30% peroxidu vodíku. Po dvouhodinovém míchání se provede proprání vodou a potom nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Reakční směs se poté vysuší síranem hořečnatým, odfiltruje a roztok se odpaří na rotační odparce. Po krystalizaci z hexanu se získá 27,8 g svrchu pojmenované sloučeniny, kterou tvoří žlutý prášek, jehož teplota tání činí 85 až 86 °C. Výtěžek odpovídá 68,5 % teorie.

Elementární analýza:

vypočteno: 72,34 % C, 7,84 % H,
25 nalezeno: 72,13 % C, 7,94 % H.

Příklad 2

30 Způsob výroby bis-(2,6-dimethoxybenzoyl)-n-butylfosfinoxidu

K roztoku 44,1 g (0,22 mol) 2,6-dimethoxybenzoylchloridu ve 200 ml toluenu se za teploty 100 až 110 °C přikape během 60 minut směs 18 g (0,10 mol, 50% v toluenu) n-butylfosfinu a 30,7 ml (0,22 mol) triethylaminu. Po šestihodinovém míchání za teploty 100 až 110 °C se vzniklá suspenze ochladí na teplotu místnosti, zředí toluenem a promyje nejprve jednou vodou a potom jednou nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Organická fáze se uvede do styku s 11,3 g (0,10 mol) 30% peroxidu vodíku a míchá za teploty 40 °C po dobu 2 hodin. Reakční směs se potom postupně promyje vodou a nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vysuší síranem hořečnatým, filtruje a odpaří na rotační odparce. Po krystalizaci z ethylacetátu se dostane 30,2 g sloučeniny pojmenované v nadpise, kterou tvoří žlutý prášek, jehož teplota tání je 151 až 152 °C. Výtěžek odpovídá 69,6 % teorie.

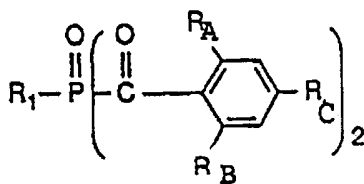
Elementární analýza:

45 vypočteno: 60,83 % C, 6,26 % H,
nalezeno: 60,84 % C, 6,35 % H.

Příklady 3 až 25

50

Sloučeniny z příkladů 3 až 25 se vyrobí analogickým způsobem jako sloučeniny z příkladu 1 (= metoda A) nebo jako sloučenina z příkladu 2 (= metoda B), za použití odpovídajícím způsobem substituovaného benzoylchloridu a fosfinu. Sloučeniny a jejich analytické údaje jsou shromážděny v tabulce 1.



Tabulka 1

Pří- klad	R ₁	R _A	R _B	R _C	Tepł. tá- ni (°C)	Metoda syntézy	Elementární vyp. analýza (%)	nál. nal.
3	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	58	A	C 72,34 72,08	H 7,84 8,01
4	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	115	A	C 72,34 72,23	H 7,84 7,93
5	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	160	A	C 72,34 72,21	H 7,84 8,06
6	cyklohexyl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	140	A	C 73,56 73,39	H 7,84 8,06
7	C ₆ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	Cl ₃	prys- kyřice	A	C 73,98 73,83	H 8,65 8,89
8	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	prys- kyřice	A	C 73,98 73,97	H 8,65 8,98
9	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₃	H	183	B	C 60,83 60,70	H 6,26 6,09
10	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	H	159	B	C 60,83 60,75	H 6,26 6,24
11	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	235	B	C 60,83 60,00	H 6,26 6,17
12	cyklohexyl	OCH ₃	OCH ₃	H	165	B	C 62,60 62,40	H 6,35 6,39

Tabulka 1 - pokračování

Pří- klad	R ₁	R A	R B	R C	Tepl. tá- ni (°C)	Metoda syntezy	Elementární vyp. analýza (%) nal.
13	C ₈ H ₁₇	OCH ₃	OCH ₃	H	118	B	C 63,66 63,36 H 7,19 7,22
14	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	117	B	C 63,06 63,60 H 7,19 7,04
15	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	prys- kyřice	B	C 63,66 62,47 H 7,19 7,33
16	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	110	B	C 63,66 63,54 H 7,19 7,02
17	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	70	B	C 67,75 67,35 H 8,53 8,49
18	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	54	A	C 71,33 71,32 H 7,35 7,54
19	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	161	B	C 62,33 62,23 H 6,76 6,76
20	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	175	B	C 62,33 62,29 H 6,76 6,86
21	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	153	B	C 62,33 62,10 H 6,76 6,70

Tabulka 1 - pokračování

Pří- klad	R ₁	R _A	R _B	R _C	Tepl. tá- ni (°C)	Metoda syntézy	Elementární vyp. analýza (%) nal.
22	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	174-175	B	C 62,33 H 6,76 62,29 6,86
23	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	152-153	B	C 62,33 H 6,76 62,10 6,70
24	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H	prys- kyřice	A	C 73,21 H 8,27 73,15 8,47
25	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	olej	A	C 70,02 H 8,42 69,93 8,65
26	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	olej	A	C 66,96 H 7,26 67,01 7,32

Tabulka I - pokračování

Pří- klad	R ₁	R _A	R _B	R _C	Teplo- tota ní (°C)	Metoda syntézy	Elementární analýza (%)	vyp. nal.
27	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	olej	A	C 68,11 68,09	H 7,69 7,76
28	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	olej	A	C 69,12 68,73	H 8,08 8,18
29	C ₄ H ₉	CH ₃	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	68-69	B	C 68,55 68,21	H 8,79 8,80
30	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	olej	B	C 69,94 69,37	H 9,24 9,50
31	C ₁₈ H ₃₇	OCH ₃	OCH ₃	H	84	B	C 68,55 68,20	H 8,79 8,83

Příklad 39

Způsob výroby 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoyl-n-butylfosfinoxidu

5 K roztoku 9,1 g (0,05 mol) 2,4,6-trimethylbenzoylchloridu ve 100 ml toluenu se přikape pod dusíkovou atmosférou za teploty 100 až 110 °C směs 9,0 g (0,05 mol, 50% v toluenu) n-butylfosfinu a 10,1 ml (0,10 mol) triethylaminu v průběhu 10 minut. Po tříhodinovém míchání za teploty 100 až 110 °C se při nezměněné teplotě během 30 minut přikape roztok 10 g (0,05 mol) 2,6-dimethylbenzoylchloridu v 50 ml toluenu. Po dalším pětihodinovém míchání za teploty 100 až 110 °C se vzniklá žlutavá suspenze nechá ochladit na teplotu místnosti a promyje jednou vodou a jednou nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Organická fáze se uvede do styku s 5,7 g (0,05 mol) 30% peroxidu vodíku a míchá za teploty 60 °C po dobu 2 hodin. Reakční směs se potom postupně promyje vodou a nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vysuší síranem hořečnatým, filtruje a odpaří na rotační odparce. Po chromatografickém přečištění (eluční činidlo: směs hexanu a ethylacetátu v poměru 1:1) a následující krystalizaci z cyklohexanu se dostane 1,80 g sloučeniny pojmenované v nadpise, kterou tvoří žlutý prášek, jehož teplota tání je 94 až 96 °C. Výtěžek odpovídá 8,7 % teorie.

Elementární analýza:

20 vypočteno: 66,33 % C, 7,02 % H,
nalezeno: 65,61 % C, 7,04 % H.

25 Příklad 40

Reaktivita fotoiniciátoru v bílém laku

30 Fotoiniciátory v koncentraci 0,5 a 1 % hmotnostní se zapracují do formulace bílého laku, která sestává z:

67,5 dílů [®]Ebercyl 830 (polyesterakrylát firmy UCB, Belgie),
5,0 dílů hexandioldiakrylátu,
2,5 dílů trimethylolpropantriakrylátu a
35 25,0 dílů oxidu titaničitého (R-TC2) typu rutilu.

40 Zkušební vzorek se nanese pomocí 100 µm šterbinového stěrače na upínací desku a vytvrdí působením středotlakého rtuťového zářiče (80 W, typ Hanovia) při rychlosti pásku 10 m/min. Stanoví se počet průchodů až do dosažení odolnosti proti stírání. U takto vytvrzené vrstvy bílého laku se hned po vytvrzení měří tvrdost zjišťovaná kladivovým přístrojem podle Königa (podle německé normy DIN 53 157). Poté se vzorek dále ozařuje pod čtyřmi 40W zdroji záření (Philips TL 03) a po 15 minutách nebo 16 hodinách se znovu stanoví tvrdost zjišťovaná kladivovým přístrojem. Index žloutnutí se stanoví podle americké normy ASTM D 1925-70 po 16 hodinách.

45 Tvrdost zjišťovaná kladivovým přístrojem a odolnost proti stírání jsou měřítkem reaktivity testovaného fotoiniciátoru. Čím menší je počet průchodů k dosažení odolnosti proti stírání a čím se změří vyšší hodnota tvrdosti stanovená kladivovým přístrojem, tím reaktivnější je fotovytvrzovací prostředek. Měřítkem žloutnutí je hodnota indexu žloutnutí. Čím menší je tato hodnota, tím
50 menší je žloutnutí testované formulace.

Výsledky měření jsou shrnuty v dále uvedené tabulce 2.

Tabulka 2

Sloučenina z příkladu	Koncentrace (% hmot.)	Počet průchodů (10 m/min)	Tvrdość ^{*)}			Index žloutnutí po 16 h
			hned	po 15 min	po 16 h	
4	0,5	5	165	179	185	1,2
	1,0	3	164	182	197	1,2
7	0,5	6	164	169	178	1,1
	1,0	4	178	184	199	1,2
13	0,5	6	157	160	174	1,4
	1,0	4	158	172	186	1,6

^{*)} Tvrdość zjišťována kladivovým přístrojem

5

Příklad 41

Reaktivita fotoiniciátoru v bílém laku

10

Bílý lak se připraví ze 75 dílů formulace, která sestává z 99,5 % Roskydal UV 502A (firma Bayer, SRN), 0,5 % Byk 300 (Byk-Mallinckrodt) a 25 dílů oxidu titaničitého. Do tohoto bílého laku se zapracuje fotoiniciátor v dále uvedené koncentraci protřepáním s kuličkami (při koncentraci 2 % hmotnostních fotoiniciátoru) nebo mícháním za teploty 50 °C (při koncentraci 1,5 % hmotnostního fotoiniciátoru). Poté se formulace se 150 μm štěrbinovým stěračem nanese na upínací desku a podrobí předběžnému ozařování po dobu 90 sekund pod čtyřmi 40W zdroji záření (Philips TL 03). Další vytvrzování se provádí dvěma variantami ozařování:

15

a) Zkušební vzorek se ozařuje při rychlosti pásku 10 m/min dvakrát pod středotlakým rtuťovým zářičem (80 W/cm, typ Hanovia).

20

b) Zkušební vzorek se vytvrzuje při rychlosti pásku 3 m/min dvakrát pod zdrojem záření 120 W/cm Fusion D a středotlakým rtuťovým zářičem (80 W/cm, typ Hanovia), které jsou uspořádány za sebou.

25

U vytvrzené vrstvy se změní tvrdość zjišťovaná kladivovým přístrojem podle Königa (DIN 53 157) hned, po 15 minutách a po 16 hodinách dalšího ozařování pod zdrojem záření 40 W (Philips TL 03). Čím vyšší hodnota, tím lépe je formulace vytvrzena. Žloutnutí (index žloutnutí, YI) vrstev se stanoví po dodatečném ozařování po dobu 16 hodin podle normy ASTM D 1925-70. Čím nižší hodnota, tím menší je žloutnutí vrstvy. Výsledky ozařování podle varianty a) jsou uvedeny v tabulce 3. Výsledky ozařování podle varianty b) jsou uvedeny v tabulce 4.

30

Tabulka 3

35

Ozařování podle varianty a)

Sloučenina z příkladu	Koncentrace (% hmot.)	Tvrdość ^{*)}			Index žloutnutí po 16 h
		hned	po 15 min	po 16 h	
4	1,5	108	130	179	1,0
	2,0	115	147	179	1,0
6	1,5	113	130	182	0,8
	2,0	120	154	188	1,0

^{*)} Tvrdość zjišťována kladivovým přístrojem

Tabulka 4

Ozařování podle varianty b)

Sloučenina z příkladu	Koncentrace (% hmot.)	hned	Tvrdość ^{*)}		Index žloutnutí po 16 h
			po 15 min	po 16 h	
4	1,5	150	153	179	1,1
	2,0	160	165	167	1,1
6	1,5	151	158	181	1,0
	2,0	165	170	176	1,1

5

*) Tvrdość zjišťována kladivovým přístrojem

Příklad 42

10

Reaktivita fotoiniciátoru v bílém laku

Fotopolymerační směs se připraví z těchto složek:

15

13,5 dílů [®]Ebecryl 830 (polyesterakrylát firmy USB, Belgie),
 0,5 dílu trimethylolpropantrisakrylátu (Degussa),
 1,0 díl 1,6-hexandioldiakrylátu (Röhm) a
 5,0 dílů oxidu titaničitého ([®]R-TC2 firmy Tioxide, Francie) typu rutilu.

20

K této směsi se přimísí směs fotoiniciátoru z příkladu 14(A) s 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethanem (B) v množství zřejmém z tabulky 5. Formulace se nanese ve vrstvě o tloušťce 100 μm na hliníkový plech a takto získaný vzorek se ozařuje středotlakým rtuťovým zářičem (80 W/cm, typ Hanovia). Přitom se zkušební vzorek vede tak často pod svazkem zdrojů záření, který se pohybuje rychlostí 10 m/min, až se dosáhne odolnosti proti setření lakové vrstvy. Čím menší je počet průchodů (n), tím lepší je účinek testovaného fotoiniciátoru nebo směsi fotoiniciátorů. Žloutnutí zkušebního vzorku se stanovuje jako index žloutnutí podle normy ASTM D 1925-70. Čím menší je hodnota, tím menší je žloutnutí zkušebního vzorku. Žloutnutí se měří hned po vytvrzení, po dodatečném ozařování po dobu 15 minut a 16 hodin pod 4 zdroji záření typu TL 40/03 (40 W, Philips). Výsledky jsou shrnuty do tabulky 5.

30

Tabulka 5

Sloučenina	Koncentrace (% hmot.)	Počet průchodů (10 m/min)	hned	Index žloutnutí	
				po 15 min	po 16 h
A	1,5	8	1,0	1,0	-0,7
A	1,0	5	1,9	2,3	-0,5
A	1,5	4	3,3	4,2	-0,1
A	2,0	3	4,1	5,9	-0,2
A	0,5	4	0,8	1,0	-1,2
B	0,5				
A	0,75	3	1,6	1,7	-0,6
B	0,75				

Tabulka 5 – pokračování

Sloučenina	Koncentrace (% hmot.)	Počet průchodů (10 m/min)	Index žloutnutí		
			hned	po 15 min	po 16 h
A	1,0	2	1,8	3,1	-0,8
B	1,0				
A	0,65	4	1,3	1,6	-0,9
B	0,35				
A	1,0	3	1,1	0,8	-1,4
B	0,5				
A	1,3	2	2,9	4,2	-0,2
B	0,7				
A	0,35	4	0,8	0,7	-0,8
B	0,65				
A	0,5	4	0,7	0,8	-1,2
B	1,0				
A	0,7	2	1,9	2,2	-0,6
B	1,3				

5 Příklad 43

Reaktivita fotoiniciátoru v bílém laku

Připraví se fotopolymerovatelná směs, která sestává z těchto složek:

10

99,5 dílů Roskydal UV 502A (firma Bayer, SRN – roztok UPES a styrenu, obsahující 35 % styrenu a 25 % oxidu titaničitého rutilového typu) a
0,5 dílu Byk 300 (pomocný prostředek usnadňující rozliv firmy Byk-Mallinckrodt).

15

K této směsi se přimíchá směs fotoiniciátorů:

(C) (50 % fotoiniciátoru z příkladu 14 a
50 % 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethanu) a

20

(D) (33 % fotoiniciátoru z příkladu 14 a
67 % 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethanu)

v množství, které je zřejmé z tabulky 6.

25

Formulace se nanese v tloušťce vrstvy 150 μm na upínací desku a vytvrzuje za různých podmínek ozařování:

30

1) Zkušební vzorek se předběžně ozařuje po dobu 90 sekund pod čtyřmi zdroji záření typu TL 40/30 (40 W, Philips). Poté se provede vytvrzování pod středotlakým rtuťovým zářičem (80 W/cm) tím, že se zkušební vzorek jednou vede pod zdrojem záření rychlostí 3 m/min.

- 2) K vytvrzení se zkušební vzorek bez předběžného ozařování jednou vede pod dvěma středotlakými rtuťovými zářiči (80 W/cm) rychlostí 3 m/min. Jako kritérium pro posouzení se stanoví tvrdost zjištěná kladivovým přístrojem podle Königa (podle normy DIN 53 157), index žloutnutí podle normy ASTM D 1925-70 a hodnota lesku při teplotě 20 a 60 °C. Výsledky jsou shrnuty do tabulky 6.

Tabulka 6

Fotoiniciátor	Množství (% hmot.)	Tvrdość ^{*)}	Index žloutnutí	Lesk (20/60 °)
1) s předběžným ozařováním				
C	2	93	2,3	84/92
C	4	91	3,6	84/92
D	2	75	2,2	84/92
D	4	92	2,9	84/92
2) bez předběžného ozařování				
C	4	117	4,1	86/93
D	4	102	3,5	86/93

10

^{*)} Tvrdość zjišťována kladivovým přístrojem

Příklad 44

15

Reaktivita fotoiniciátoru v čirém laku

- Ve 100 dílech [®]Roskydal 502 (nenasyčená polyesterová pryskyřice firmy Bayer, rozpuštěno na přibližně 80% roztok v butylacetátu) se rozpustí fotoiniciátor v koncentracích uvedených v tabulce 7. Je použito fotoiniciátoru z příkladu 1, stejně jako 2,2-dimethoxy-1,2-difenylethan-1-onu (= E). Formulace se nanese ve vrstvě o tloušťce 100 μm na upínací desky a vysuší během jedné minuty za teploty 50 °C. Vytvrzování se provádí ozařováním dvěma středotlakými rtuťovými zářiči (80 W/cm), přičemž zkušební vzorek se vede pod svazkem zdrojů záření rychlostí 20 m/min. Ke stanovení reaktivity se určí počet průchodů, kterého je zapotřebí, aby se dosáhl povrch odolný proti stírání (= n). Kromě toho se stanoví tvrdost zjištěná kladivovým přístrojem podle Königa (podle normy DIN 53 157) a index žloutnutí zkušební vzorku podle normy ASTM D 1925-70. Tvrdość zjištěná kladivovým přístrojem se dodatečně změří po n + 1 průběhu ozařování zkušební vzorku. Výsledky lze seznat z tabulky 7.

25

Tabulka 7

Fotoiniciátor z příkladu	Množství (% hmot.)	Počet průchodů (n) (20 m/min)	Tvrdość ^{*)} po		Index žloutnutí
			n	n+1	
E	2	2	69	91	7,2
1	2	2	124	134	8,3
22	2	3	81	112	7,8
E	1,25	2	139	148	7,5
1	0,75				
E	1,25	2	127	132	6,9
1	0,75				
E	1,25	2	127	132	6,9
22	0,75				

5 ^{*)} Tvrdość zjišťována kladivovým přístrojem

Příklad 45

10 Způsob výroby flexografické tiskové desky

15 a) 1,13 dílu [®]Irganox 565 (antioxidační prostředek firmy Ciba-Geigy, Švýcarsko), 0,03 dílu [®]Ceres Blank (pigment Sudan Black Nr. 86015 firmy Fluka, Švýcarsko) a 0,6 % fotoiniciátoru určeného ke zkoušení se rozpustí v 41,54 dílech 1,6-hexandioldiakrylátu (HDDA) při míchání během 30 minut za teploty nejvýše 50 °C. Dále se 332,30 dílů [®]Cariflex TR 1107 (blokový polymer z polyizoprenu a polystyrenu firmy Shell Chemie, Nizozemsko) taví s 2g přebytkem po dobu 20 minut za teploty 140 °C na kalandru na kůži a za teploty 110 °C se přikape roztok HDDA. Přikapávání trvá přibližně 15 minut. Poté se celá formulace homogenizuje ještě 15 minut za teploty 100 °C na kalandru. Po vyjmutí z kalandru se hrubá kůže vloží mezi dvě teflonové fólie a ochladí ve vodou chlazeném lisu za tlaku 10 MPa. 70 g kůže se roztaví v 2 mm tlustém rámu lisu mezi dvěma polyesterovými fóliemi o tloušťce 76 μm a slisuje na desku o tloušťce 2 mm tím, že se „sendvič“ nejprve zahřívá jednu minutu bez použití tlaku mezi plochami lisu předehřátého na teplotu 90 °C a poté se lisuje za tlaku 20 MPa po dobu 10 minut. Poté se „sendvič“ chladí nejprve na teplotu 15 °C na vodou chlazeném lisu během 10 minut při lisovacím tlaku 20 MPa a poté se vyřízne z lisovacího rámu.

30 b) Nyní se ke stanovení optimální doby ozařování pro vytvoření soklu desky s oboustrannou polyesterovou fólií odříznou pásky o rozměru 4 x 24 cm. Tyto pásky se ozařují pod různými maskami mezi 9 ozařovanými vrstvami vždy postupně 20 sekund v ozařovacím zařízení BASF Nyloprint s trubící 20 W Nyloprint 2051. Přitom vzniknou na páscích vzorky vytvrzení deseti úseků, které odpovídají ozařování po dobu 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 a 180 sekund. Desky se otáčejí a odkrývá se střední pásek o šířce 1,5 cm v podélném směru. Celá struktura se převrství fólií transparentní pro ultrafialové záření, odsaje za vakua na ozařovacím kopírovacím stole a ozařuje po dobu 6 minut. Ozářené desky se vyvolají, přičemž nedostatečně zesíťovaná oblast se vymyje v rotační pračce BASF Nyloprint za teploty 20 °C promývacím roztokem, který

5 tvoří směs tetrachlorethylenu a n-butanolu v poměru 4:1. Deska se suší v cirkulační sušárně za teploty 80 °C po dobu jedné hodiny a poté se k fixaci na dobu 5 minut ponoří do 0,4% roztoku bromu a na dobu 10 sekund ponoří do vodného roztoku 1,15% thiosíranu sodného a uhličitanu sodného. Střední pásek takto ošetřené desky se vyhodnotí. Stanoví se doba ozařování, která vede k vytvoření soklu o tloušťce 1400 μm (= doba ozařování zadní strany).

10 c) Kus sendvičové desky vyrobené pod a) se celoplošně ozařuje po dobu ozařování stanovenou pod b) k vytvoření soklu desky. Poté se deska otočí, polyesterová fólie se odstraní a testovaný negativ se zhotoví se 4 poli. Ozařování 4 testovaných polí testovaného negativu se provede postupně za použití kotoučové masky. První pole se ozařuje po dobu 6 minut a ozařování polí 2 až 4 se zvyšuje vždy o jednu minutu. Vyvíjení a fixace desky se provede jak je popsáno výše. Poté se deska na obou stranách celoplošně ozařuje ještě po dobu 6 minut. Stanoví se doba ozařování potřebná pro dosažení hodnoty tonu 2 % (= doba ozařování přední vrstvy). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

15

Tabulka 8

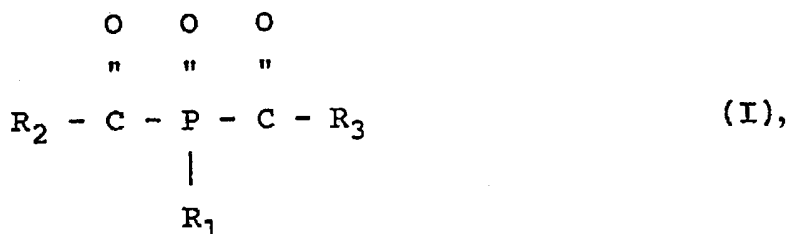
Sloučenina z příkladu	Doba ozařování zadní strany (s)	Doba ozařování přední strany při hodnotě tonu 2 % (min)
1	80	7
8	80	8

20

PATENTOVÉ NÁROKY

25

1. Derivát alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I



kde znamená

30 R₁ alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a

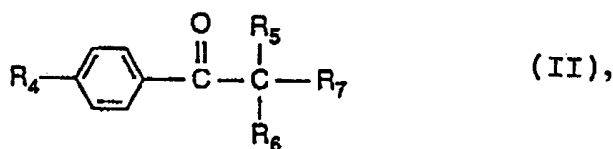
R₂ a R₃ nezávisle na sobě fenylovou skupinu popřípadě substituovanou jedním až čtyřmi substituenty ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

35

2. Derivát alkyl-bisacylfosfinoxydu podle nároku 1 obecného vzorce I, kde R₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R₂ a R₃ jsou stejné a znamenají nezávisle na sobě fenylovou skupinu popřípadě substituovanou jedním až čtyřmi substituenty ze souboru zahrnujícího alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

40

3. Derivát alkyl-bisacylfosfinoxidu podle nároku 2 obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, zvláště alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.
4. Derivát alkyl-bisacylfosfinoxidu podle nároku 3 obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu obsahující 4 až 8 atomů uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.
5. Derivát alkyl-bisacylfosfinoxidu podle nároku 2 obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu substituovanou v polohách 2 a 6 nebo 2, 4 a 6 alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.
6. Derivát alkyl-bisacylfosfinoxidu podle nároku 2 obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu, která je substituována alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo/a alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.
7. Derivát alkyl-bisacylfosfinoxidu podle nároku 6 obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu nebo cyklohexylovou skupinu a R_2 a R_3 znamenají fenylovou skupinu, která je substituována alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methoxykupinou.
8. Směs pro polymeraci, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje
- alespoň jednu ethylenicky nenasycenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a
 - jako fotoiniciátor hmotnostně 0,05 až 15 %, zvláště 0,2 až 5 %, vztaženo na směs jako celek, alespoň jednoho derivátu alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I podle nároku 1.
9. Směs pro polymeraci podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje jako (b) fotoiniciátor hmotnostně 0,05 až 15 %, zvláště 0,2 až 5 %, vztaženo na směs jako celek, alespoň jednoho derivátu alkyl-bisacylfosfinoxidu obecného vzorce I podle nároku 1 a kromě této složky (b) obsahuje hmotnostně 0,05 až 15 %, vztaženo na směs jako celek, ještě jiného fotoiniciátoru a/nebo přísady.
10. Směs pro polymeraci podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dodatkovými fotoiniciátory jsou sloučeniny obecného vzorce II



kde znamená

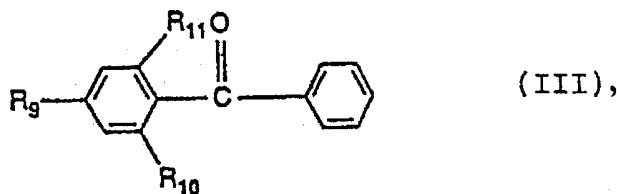
R_4 atom vodíku,

R_5 a R_6 nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo

R₅ a R₆ dohromady s atomem uhlíku, na který jsou vázány, cyklohexylový kruh,

R₇ hydroxyskupinu nebo alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

5 a/nebo sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém znamenají

R₉, R₁₀ a R₁₁ nezávisle na sobě atom vodíku nebo methylovou skupinu,

10

nebo jejich směsi.

11. Směs pro polymeraci podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce II, kde R₅ a R₆ znamenají nezávisle na sobě alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo tvoří dohromady s atomem uhlíku, na který jsou vázány, cyklohexylový kruh a R₇ znamená hydroxyskupinu.

15

12. Směs pro polymeraci podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že hmotnostní podíl derivátu alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I ve směsi se sloučeninami obecného vzorce II a/nebo sloučeninami obecného vzorce III je 5 až 95, s výhodou 30 až 70 %.

20

13. Směs pro polymeraci podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje derivát alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I, kde R₁ znamená n-butylovou, izobutylovou nebo 2,4,4-trimethyl-1-pentylovou skupinu, R₂ a R₃ jsou stejné a znamenají 2,6-dimethoxyfenylovou skupinu nebo 2,4,6-trimethylfenylovou skupinu a sloučeninu obecného vzorce II, kde R₅ a R₆ jsou stejné a znamenají methylovou skupinu a R₇ znamená hydroxyskupinu nebo izopropoxy-

25

14. Směs pro polymeraci podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje derivát alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I, kde R₁ znamená n-butylovou, izobutylovou nebo 2,4,4-trimethyl-1-pentylovou skupinu a R₂ a R₃ jsou stejné a znamenají 2,6-dimethoxyfenylovou skupinu nebo 2,4,6-trimethylfenylovou skupinu, a směs sloučenin obecného vzorce III, kde sloučeniny obecného vzorce III, ve kterém R₉ a R₁₀ jsou stejné a znamenají atom vodíku a R₁₁ znamená methylovou skupinu, jsou obsaženy ve hmotnostním množství až do 20 % a sloučeniny obecného vzorce III, ve kterém R₉, R₁₀ a R₁₁ jsou stejné a znamenají methylovou skupinu, jsou obsaženy v hmotnostním množství až do 80 %.

30

35

15. Použití derivátu alkyl-bisacylfosfinoxydu obecného vzorce I podle nároku 1 jako foto-

40

iniciátoru pro fotopolymeraci ethylenicky nenasycených sloučenin.

45

Konec dokumentu