



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 68241**

**C (45) Patentti myönnetty 12 08 1985
Patent meddelat**

(51) Kv.Ik./Int.Cl.⁴ C 07 F 9/28, C 09 D 3/48, 7/12

(21) Patentihakemus — Patentansökning 792196

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 12.07.79

(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 12.07.79

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 15.01.80

(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.04.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 14.07.78

14.03.79, 14.03.79 Saksan Liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 2830927.5,
P 2909994.3, P 2909992.1

(71) BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Peter Lechtken, Frankenthal, Ingolf Buehe, Mannheim,
Bernd Bronstert, Frankenthal, Anton Hesse, Luetzelsachsen,
Gerhard Hoffmann, Otterstadt, Manfred Jacobi, Frankenthal,
John Lynch, Ludwigshafen, Werner Trimborn, Limburgerhof,
Rudolf Vyvial, Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Valon vaikutuksesta polymeroituva massa -
Fotopolymeriserbar massa

Tämä keksintö koskee valon vaikutuksesta polymeroituvaa massaa, jota voidaan käyttää pinnoitteissa, lakoissa ja painoväreissä.

Tunnetuissa valon vaikutuksesta polymeroituvissa massoissa on käytetty erilaisia fotoinitiaattoreita, esim. aromaattisia ketoneja kuten asetofenoni- ja bentsofenonijohdannaisia ja bentsiiliketaaleja, esim. bentsiilidimetyyliketaalia (DE-hakemusjulkaisu 2 261 383), bentsoiniieetteriä (DE-hakemusjulkaisu 1 694 149), tioksantoneja (DE-hakemusjulkaisu 2 003 132) ym. Valon vaikutuksesta polymeroituvilla massoilla, jotka kovetetaan näiden kaltaisilla initiaattorisysteemeillä, ilmenee kuitenkin ei toivottua kellastumista, mikä tekee nämä systeemit kelpaamattomiksi vaaleisiin (tai valkoisiin) pintoihin tai väritarkkojen kuvien pinta-aineiksi.

Varjopuolena on lisäksi valmiiksi herkistettyjen hartsi-seosten usein riittämätön varastoitavuus, sillä seokset säilyvät pimeässäkin usein vain muutamia päiviä.

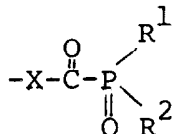
Keksinnön mukaiselle valon vaikutuksesta polymeroituvalla massalla on tunnusomaista, että se sisältää fotoinitiaattorina asyylifosfiinioksidi-yhdistettä, jonka yleinen kaava on



jossa R^1 on suora- tai haarautunut alkyyliryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, sykloheksyyli-, syklopentyyli-, fenyyli- tai naf-tyyli-, halogeeni-, alkyyl- tai alkoksi-substituoitu fenyyli- tai naftyyli-, pyridyyli- tai tienyyliryhmä;

R^2 :lla on R^1 :n mukainen merkitys, jolloin R^1 ja R^2 voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, tai R^2 on alkoksiryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, fenoksi- tai bentsyylioksiryhmä, tai R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä o-fenyleenidioksiryhmän;

R^3 on suora- tai haarautunut alkyyliryhmä, jossa on 2-18 hiiliatomia, 3-12 hiiliatomia sisältävä sykloalifaattinen ryhmä, alkyyl-, alkoksi- tai alkyylitio-substituoitu fenyyli- tai naftyyli-ryhmä, pyridyyli-, furyyli- tai tienyyliryhmä, tai R^3 on ryhmä



jossa R^1 :llä ja R^2 :lla on edellä mainittu merkitys ja X on fenyleeni tai 2-6 hiiliatomia sisältävä alifaattinen tai 3-6 hiiliatomia sisältävä sykloalifaattinen kaksoarvoinen ryhmä; ja jolloin mahdollisesti yksi tai useampi ryhmistä R^1 - R^3 on olefiinisesti tyydyttämätön.

Keksinnön mukaisissa massoissa käytetään erityisesti sellaisia kaavan I mukaisia asyylifosfiinioksidi-yhdisteitä, joissa R^3 on tertiäärinen alifaattinen ryhmä tai mono-, di- tai trialkyyl- substituoitu fenyyli, jolloin alkyyliryhmässä tai -ryhmis- sä on 1-8 hiiliatomia. Edullisesti R^3 on myös vähintään kaksi substituenttia sisältävä fenyyli-, pyridyyli-, furyyli tai tie-

nyyliryhmä, jonka ainakin molemmissa karbonyyliryhmän liittymiskohdan viereisissä hiiliatomeissa on substituentit A ja B, jotka voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, ja ovat 1-6 hiiliatomeja sisältäviä alkyyli-, alkoksi- tai alkyylitiorhyymiä, 5-7 hiiliatomeja sisältäviä sykloalkyyli-ryhmiä, fenyyliryhmiä tai halogeeniatomeja varsinkin kloori- tai bromiatomeja, tai R^3 on α -naftyyli-ryhmä, jonka ainakin 2,8-asemissa on substituentteina A ja B tai β -naftyyli-ryhmä, jonka ainakin 1,3-asemissa on substituentteina A ja B.

Asyylifosfiinioksidiyhdisteiden yleisessä kaavassa (I) symboleilla voi olla seuraavat merkitykset:

R^1 voi olla esim. metyyli, etyyli, isopropyli, n-propyyli, n-butyli, amyli, n-heksyyli, syklopentyyli, sykloheksyyli, fenyyli, naftyyli, mono- tai dikloorifenyyli, metyyli-fenyyli, etyyli-fenyyli, isopropyli-fenyyli, tert-butyli-fenyyli, dimetyyli-fenyyli, metoksifenyyli, etoksifenyyli, dimetoksifenyyli, tiofenyyli, pyridyyli tai furyyli.

R^2 voi edellä olevien R^1 :n merkitysten lisäksi olla alkoksi, kuten metoksi, etoksi, isopropoksi, butoksi, etyylioksi-etoksi, tai

fenoksi tai bentsyylioksi, tai

R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä o-fenyleenidioksi-ryhmän,

R^3 voi olla etyyli, isopropyli, n-propyyli, n-butyli, isobutyli, tert-butyli, isoamyli, n-heksyyli, heptyli, n-oktyli, 2-etyyliheksyyli, isononyli, dimetyyliheptyli, lauryli, stearyli, syklopropyyli, syklobutyli, syklopentyyli, 1-metyylisyklopentyyli, sykloheksyyli, 1-metyyli-sykloheksyyli, norbornadienyli, adamantyyli, dimetyylioktyli, dimetyylinonyli, dimetylidekyyli, metyyli-fenyyli, dimetyyli-fenyyli, trimetyyli-fenyyli, tert-butyli-fenyyli, isopropyli-fenyyli,

metoksifenyyli, dimetoksifenyyli, isopropoksi-fenyyli, tiometoksifenyyli,

α - ja β -naftyyli, tienyyli, pyridyyli, β -asetoksietyyli tai β -karboksietyyli.

R^3 on edullisesti 2,6-dimetyyli-fenyyli, 2,6-dimetoksifenyyli, 2,6-dikloorifenyyli, 2,6-dibromifenyyli, 2-kloori-6-metoksifenyyli, 2-kloori-6-metyylitio-fenyyli, 2,4,6-trimetyyli-

lifenylyli, 2,4,6-trimetoksisifenylyli-2,3,4,6-tetrametyylifenylyli, 2,6-dimetyyli-4-tert-butyylifenylyli, 1,3-dimetyylinaftaleeni-2, 2,8-dimetyylinaftaleeni-1, 1,3-dimetoksinaftaleeni-2, 1,3-dikloorinaftaleeni-2, 2,8-dimetoksinaftaleeni-1, 2,4,6-trimetyylipyridiini-3, 2,4-dimetoksi-furaani-3 tai 2,4,5-trimetyylitiofeeni-3.

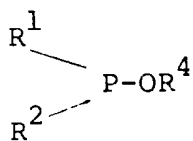
R^1 :ssä ja R^2 :ssa voi lisäksi olla C-C-kaksoissidoksia, jotka mahdollistavat fotoinitiaattorin polymeroinnin sideaineeseen.

Erityisen edullisia asyylifosfiinioksidi-yhdisteitä ovat aroyyli-fenyylifosfiinihappoesterit tai aroyylidifenyylifosfiinioksidit, joiden aroyyliryhmän o-asemassa on substituentteina alkyyl-, alkoksi-, halogeeni-, alkyylitioryhmiä; esimerkkeinä mainittakoon 2,6-dimetyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi, 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi, 2,4,6-trimetyylibentsoyylifenylyli-fosfiinihappometyyliesteri, 2,6-diklooribentsoyylifenylyli- tai 2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi.

Näitä yhdisteitä valmistetaan saattamalla happohalogenidi jonka kaava on



reagoimaan fosfiinin kanssa, jonka kaava on



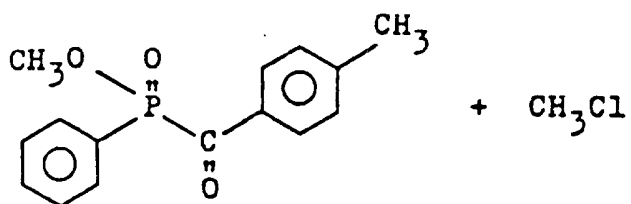
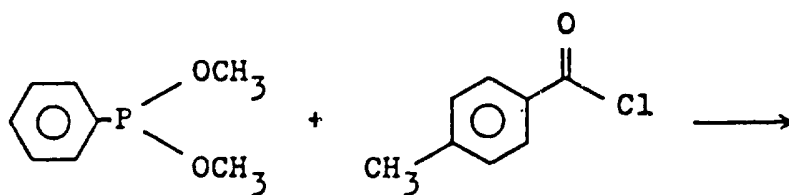
R^4 = suoraketjuinen tai sivuketjuinen C_1-C_6 -alkyyli tai sykloalkyyli, jossa on 5-6 C-atomia.

Reaktio voidaan suorittaa liuottimessa kuten hiilivedyissä tai hiilivetyseoksessa kuten petrolieetterissä, toluenissa, sykloheksaanissa, eetterissä ja muissa tavallisissa inerteissä orgaanisissa liuottimissa, tai myös ilman liuotinta lämpötilavälillä -30°C - $+130^\circ\text{C}$, edullisesti $10-100^\circ\text{C}$. Tuote voidaan kietyttää suoraan liuottimesta, saada jäännöksenä liuottimen haihduttamisen jälkeen, tai tislata vakuuissa. Happohalogenidit

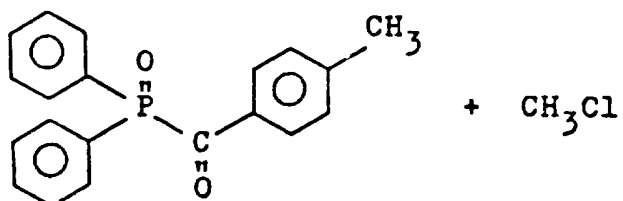
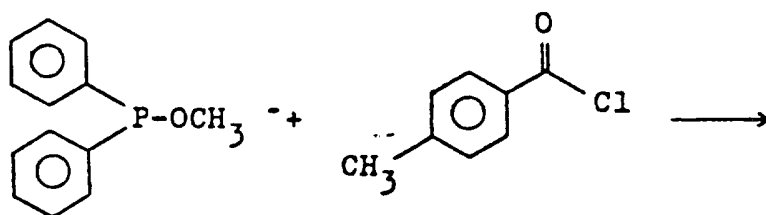
$R^3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{X}$ ja substituoitu fosfiini $R^1 R^2 \text{POR}^4$ otetaan talteen kirjal-

lisuudesta tunnetuin menetelmin (esim. Weygand-Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4, Aufl., s. 246-256, J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970 sekä K. Sasse, Houben-Weyl, Band 12/1, s. 208-209, G. Thieme-Verlag, Stuttgart).

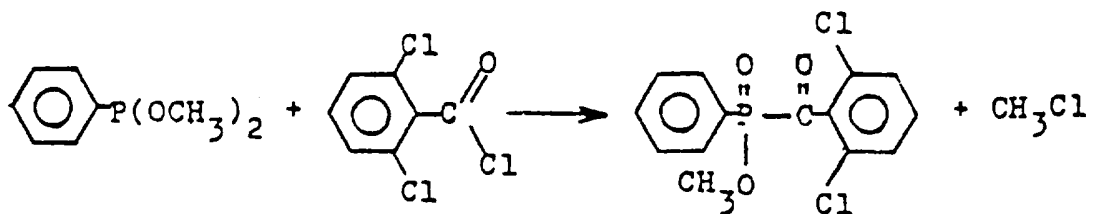
Keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmää voidaan kuvata esimerkiksi seuraavalla tavalla:



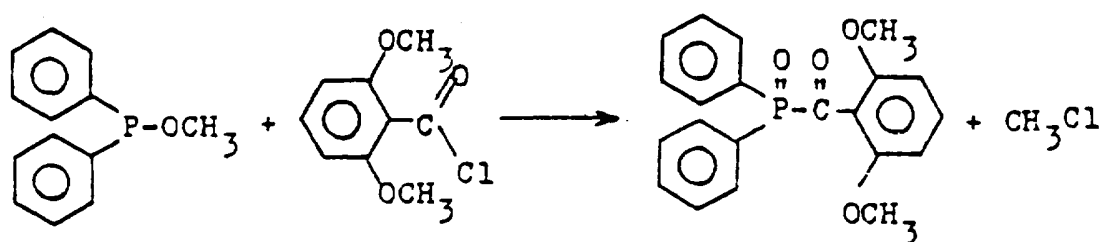
tai



tai



tai



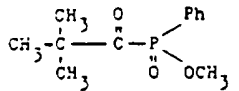
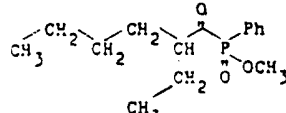
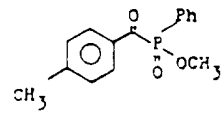
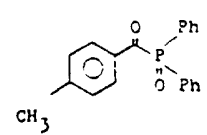
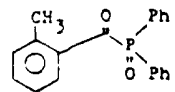
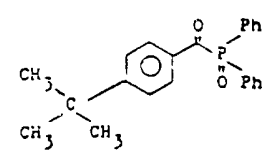
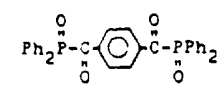
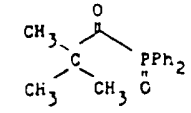
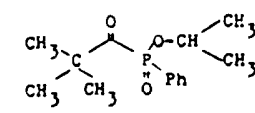
Sopivia fosfiineja lähtöaineina käytettäviksi ovat esimerkiksi metyyli-dimetoksifosfiini, butyylidimetoksifosfiini, fenyylidimetoksifosfiini, tolyylidimetoksifosfiini, fenyylidietoksifosfiini, tolyylidietoksifosfiini, fenyyliidi-isopropoksifosfiini, tolyyliidi-isopropoksyylifosfiini, fenyylidibutoksifosfiini, tolyylidibutoksifosfiini tai dimetyylimetoksifosfiini, dibutyylimetoksifosfiini, dimetyylibutoksifosfiini, difenylimetoksifosfiini, difenyylietoksifosfiini, difenyylipropoksifosfiini, difenyyli-isopropoksifosfiini ja difenyylibutoksifosfiini.

Happohalogenideiksi soveltuvat kloridit ja bromidit, erityisen edullisia ovat kuitenkin happokloridit.

Esimerkkejä kaavan I mukaisista yhdisteistä ovat erityisesti seuraavat:

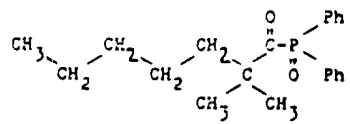
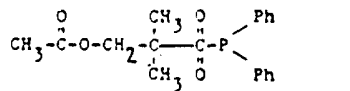
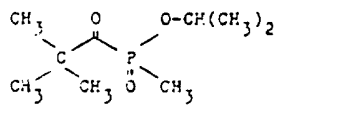
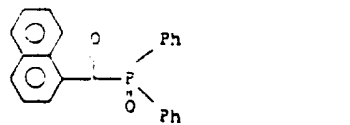
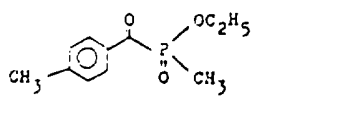
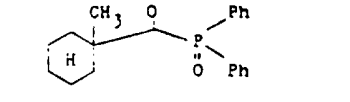
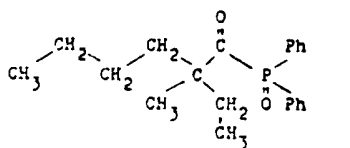
Taulukko 1:

Esimerkkejä keksinnön mukaisista yhdisteistä (Ph = fenyyli)

Yhdiste	Sp.(°C) Kp.(°C)		Saanto		Analyysi		
					C	H	P
	-	104/0,3 mm	65 %	lask. saatu	60,0 59,8	7,08 6,3	12,9 12,4
	-	164/1,2 mm	65 %	lask. saatu	64,06 63,8	7,83 8,1	11,03 11,0
	101	-	70 %	lask. saatu	65,69 65,7	5,47 5,5	11,31 11,0
	105	-	73 %	lask. saatu	75,00 75,3	5,31 5,8	9,69 9,3
	107	-	84 %	lask. saatu	75,00 74,7	5,31 5,4	9,69 9,5
	136	-	83 %	lask. saatu	76,24 76,0	6,35 6,5	8,56 8,7
	205	-	35 %	lask. saatu	71,51 71,8	4,49 4,8	11,61 11,0
	114	-	81 %	lask. saatu	71,33 71,0	6,64 6,5	10,84 11,0
	-	120/0,5 mm	60 %	lask. saatu	62,68 63,0	7,98 8,0	11,57 11,4

Jatkoa taulukkoon 1:

68241

Yhdiste	Sp.	Kp.	Saanto	Analyysi		
	(°C)	(°C)		C	H	P
	-	-	90 % lask. saatu	73,68 73,6	7,89 8,1	9,06 8,6
	-	-	90 % lask. saatu	66,28 65,9	6,11 6,1	9,01 8,6
	-	51°/0,3 mm	80 % lask. saatu	52,43 52,1	9,22 9,1	15,05 14,9
	156	-	65 % lask. saatu	77,52 77,7	4,79 4,8	3,71 3,4
	-	102°/0,05 mm	60 % lask. saatu	58,41 58,9	6,64 6,7	13,71 13,5
	80	-	26 % lask. saatu	73,62 73,3	7,06 7,1	9,51 9,5
	-	-	90 % lask. saatu	73,68 73,9	7,89 8,1	9,06 9,4

Fotoinitiaattoreina käytettyjen asyylifosfiinioksidien reagoivuus valon vaikutuksesta sellaisten polymeroituvien monomeerien kanssa, joissa on ainakin yksi C-C-monikertasidos, on erittäin hyvä. Asyylifosfiinioksidiyhdisteet soveltuvat erityisen hyvin fotoinitiaattoreiksi keksinnön mukaisesti valon vaikutuksesta polymeroituviin massoihin, jotka on tarkoitettu käytettäviksi pinnoitteissa ja lakoissa. Ne ovat ylivoimaisesti parempia kuin tunnetut fotoinitiaattorit (esim. bentsiilidimetyyli-ketaali), koska niitä sisältävät pinnoitteet ja lakat eivät kellastu.

Ensisijaisia ovat tällöin asyyli-fenyyli-fosfiinihappo-esterit tai asyylidifenyylifosfiinioksidit, joiden asyyli-tähde on sekundäärisesti tai tertiäärisesti substituoidun alifaattisen karboksyylihapon kuten pivaliinihapon, 1-metyylisykloheksaanikarboksyylihapon, norborneenikarboksyylihapon, α,α -dimetyylialkaanikarboksyylihappojen (Versatic[®]-happo, jossa on 9-13 hiiliatomia), 2-etyyliheksaanikarboksyylihapon, tai substituoidun aromaattisen karboksyylihapon kuten p-metyyli-bentsoehapon, o-metyylibentsoehapon, 2,4-dimetyylibentsoehapon, p-tert.butyylibentsoehapon, 2,4,5,-trimetyylibentsoehapon, p-metoksibentsoehapon tai p-tiometyylibentsoehapon johdannainen.

Erityisesti edullisten o-disubstituoitujen aroyyli-difenyylifosfiinioksidien tai aroyyli-fenyylifosfiinihappoesterien varastointistabilisuus valon vaikutuksesta polymeroituvissa monomeereissa on erinomainen reaktiivisuuden ollessa erittäin hyvä. Tämä koskee ennen kaikkea useimmiten käytettyjä styreenipitoisia tyydyttämättömiä polyesteripohjaisia hartseja samoin kuin styreenittömiä akryylihappoestereitä. Kaavan I mukaisilla initiaattoreilla voidaan kovettaa kellastumattomasti valkoisiksi pigmentoituja lakkoja, mutta myöskin värillisiksi pigmentoituja hartseja. Näiden ominaisuuksien osalta ne ovat ylivoimaisesti parempia kuin tunnetut fotoinitiaattorit kuten esim. bentsiilidimetyyli-ketaali tai α -hydroksi-isobutyrofenoni.

Edelleen todettiin yllättäen, että nämä edut säilyvät tai jopa vahvistuvat jos ensisijaisia aroylidifenyylifosfiinioksideja käytetään tunnettujen fotoinitiaattorien yhteydessä.

Erityisen tehokkaita synergistisiä seoksia saadaan aikaan yhdistelminä tunnettujen fotoinitiaattorein kanssa, jotka perustuvat

aromaattisiin ketoneihin, erityisesti bentsiilidimetyyliketaalin, α -hydroksi-isobutyrofenonin, dietoksiasetofenonin, bentsofenonin ja 2-metyylitioksantonin, 2-isopropyylitioksantonin sekä 2-klooritioksantonin kanssa. Lisäämällä tertiäärisiä amiineja kuten metyyli-dietanoliamiinia käytetään tällöin hyväksi niidenkin tunnettua kiihdyttävää vaikutusta. Yhdistämällä kaavan I mukaisia initiaattoreita esim. bentsiilidimetyyliketaalin kanssa onnistutaan valmistamaan yllättävän tehokkaita, hyvin varastointia kestäviä, amiineja sisältämättömiä, valon vaikutuksesta polymeroituvia massoja, jotka voivat mahdollisesti olla myös pigmentoituja.

Valon vaikutuksesta polymeroituviksi monomeereiksi soveltuvat tavalliset yhdisteet ja aineet, joissa on polymeroituvia C-C-kaksoissidoksia, jotka on aktivoitu esim. aryyli-, karbonyyli-, amino-, amidi-, amido-, ester-, karboksi- tai syanidiryhmillä. halogeeniatomeilla tai C-C-kaksois- tai C-C-kolmoissidoksin. Esimerkkeinä mainittakoon vinyylieetterit, vinyliesterit, styreeni, vinyylitolueeni, akryylihapo ja metakryylihapo sekä niiden esterit yksi- tai useampiarvoisten alkoholien kanssa, niiden nitriilit tai amidit, maleiini- ja fumaarihapoesterit sekä N-vinyylipyrrolidoni, N-vinyylikaprolaktaami, N-vinylikarbatsoli ja allyyliesterit kuten diallyyliftalaatti.

Polymeroituvina suurimolekyylisinä yhdisteinä sopivia ovat esimerkiksi: tyydyttämättömät polyesterit, jotka on valmistettu α , β -tyydyttämättömistä dikarboksyylihapoista kuten maleiinihaposta, fumaarihaposta tai itakonihaposta, mahdollisesti seoksena tyydytetyjen tai aromaattisten dikarboksyylihappojen kuten adipiinihapon, ftaalihapon, tetrahydroftaalihapon tai tereftaalihapon kanssa, antamalla niiden reagoida alkaanidiolien kuten etyleeniglykolin, propyleeniglykolin, butaanidiolin, neopentyyliglykolin tai oksialkyloidun Bisfenol A:n kanssa; epoksidiakrylaatit, jotka on valmistettu akryyli- tai metakryylihaposta ja aromaattisista tai alifaattisista diglysydyylieettereistä, ja uretaaniakrylaatit (valmistettu esim. hydroksi-alkyyliakrylaateista ja polyisosyanaateista), sekä polyesteriakrylaatit (valmistettu esim. hydroksyyli-ryhmäpitoisista tyydytetyistä, polyesterieistä ja akryyli- tai metakryylihaposta).

Tietyissä tapauksissa valon vaikutuksesta polymeroituvat pinnoitteet, lakat ja painovärit voivat olla myös vesidispersioina tai muutettavissa näiksi käyttöä varten.

Valon vaikutuksesta polymeroituvien yhdisteiden joukkoon voidaan käyttötarkoituksesta riippuen lisätä tyydyttyjä ja/tai tyydyttämättömiä polymeerejä sekä muita lisäaineita kuten inhibiittoreita estämään terminen polymeroituminen, parafiinia, pigmenttejä, väriaineita, peroksiedeja, juoksevuutta edistäviä aineita, täyteaineita, himmennysaineita ja lasikuituja sekä stabilisaattoreita estämään terminen tai fotokemiallinen pilkkoutuminen.

Alan ammaattimiehelle sellaiset seokset ovat tuttuja ja lisäystapa ja lisäysmäärät riippuvat käyttötarkoituksesta.

Kaavan I mukaisia yhdisteitä käytetään tällöin yleensä 0,001-20 %, erityisesti 0,01 - 15 %, lähinnä 0,1 - 5 % valon vaikutuksesta polymeroituvan massan määrästä laskien. Niitä voidaan käyttää yhdessä kiihdyttäjien kanssa, jotka poistavat ilman hapen valon vaikutuksesta tapahtuvaa polymeroitumista ehkäisevän vaikutuksen.

Sopivia kiihdyttäjiä tai synergistisiä aineita ovat esimerkiksi sekundääriset ja/tai tertiääriset amiinit kuten metyyliidietanoliamiini, dimetyylietanoliamiini, trietyyliamiini, trietanoliamiini, p-dimetyyliaminobentsoehappoetyyli-esteri, bentsyyli-dimetyyliamiini, dimetyyliaminoetyyliakrylaatti, N-fenyyliglysiini, N-metyyli-N-fenyyliglysiini ja vastaavat amaattimiehelle tutut yhdisteet. Kovettumisen kiihdyttämiseen voidaan edelleen käyttää alifaattisia ja aromaattisia halogenideja kuten 2-kloorimetyylinaftaleenia, 1-kloori-2-kloorimetyyli-naftaleenia, sekä radikaaleja muodostavia yhdisteitä kuten peroksiedeja ja atso-yhdisteitä.

Keksinnön mukaisten seosten polymeroitumisen käynnistämiseen käytetään säteilylähteitä, joiden säteilyn aaltopituus vastaa kaavan I mukaisten yhdisteiden absorptioaluetta, so. 230-450 nm olevaa valoa. Erityisen sopivia ovat elohopea-matalapainesäteilijät, -keskikorkeapaine- ja suurpainesäteilijät, samoin kuin (superaktiiviset) luminoivat putket tai sykäyssäteilijät. Mainitut lamput voivat olla mahdollisesti dotioituja.

Seuraavissa esimerkeissä mainitut osat ja prosentit tarkoittavat, ellei toisin ole ilmoitettu, painoyksikköjä. Tilavuusosat suhtautuvat osiin kuten litra kiloon.

Esimerkki 1

Seokseen, jossa on 1350 tilavuusosaa petrolieetteriä (kiehuma-alue $40-70^{\circ}\text{C}$), 180 tilavuusosaa N,N-dietyylianiiliniä ja 67 tilavuusosaa metanolia, lisätään 0°C :ssa sekoittaen 225 osaa difenyylikloorifosfiinia liuotettuna 220 tilavuusosaan petrolieetteriä. Sen jälkeen seosta sekoitetaan vielä 2 tuntia huoneen lämpötilassa. Noin $+5^{\circ}\text{C}$:een jäädyttämisen jälkeen erottunut amiinihydrokloridi suodatetaan pois ja suodos tislataan ensin 10-20 torrin vakuuissa kaikkien helposti kiehuvien osien poistamiseksi. Sen jälkeen tislataan fraktioimalla difenyyliimetoksisfosfiini 0,1-1 torrin vakuuissa. Kp. $0,5$ $120-124^{\circ}\text{C}$. Saanto: 175 osaa (80 % difenyylikloorifosfiinista laskettuna).

36,2 osaan pivaloyylikloridia tiputetaan $30-60^{\circ}\text{C}$:ssa sekoittaen 64,8 osaa difenyyliimetoksisfosfiinia. Lisäyksen tapahduttua täydellisesti seoksen annetaan reagoida vielä 30 minuuttia, jäädytetään $0-10^{\circ}\text{C}$:een ja saostunut tuote kiteytetään uudelleen sykloheksaanista.

Saanto: 69,5 osaa pivaloyylidifenyylifosfiinioksidia (81 % teoreettisesta).

Sp. $110-112^{\circ}\text{C}$, HMR (CDCl_3, δ), 1,33 (S) 7,4-8,0 (M)

Analyysi $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ (286): C 71,33 H 6,64 P 10,84

saatu: C 71,0 H 6,5 P 11,0.

Esimerkki 2

77 osaan toluyylihiappokloridia lisätään 108 osaa metoksidifenyylifosfiinia (valmistettu esimerkin 1 mukaisesti) liuotettuna 200 tilavuus-osaan tolueenia. Sen jälkeen lämmitetään 60 min. 50°C :ssa, sitten jäädytetään, toluyyliidifenyylifosfiinioksidisakka suodatetaan erilleen ja kiteytetään uudelleen sykloheksaanista. Saanto 117 osaa (73 % teor.), sp. 105°C .

HMR (CDCl_3, δ): 2,35 (s); 7,2-8 (m).

Analyysi $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (320) lask.: C 75,00 H 5,31 P 9,69
saatu: C 75,3 H 5,8 P 9,3.

Esimerkki 3

77 osasta 2-metyyllibentsoehappokloridia ja 108 osasta metoksidifenyyllifosfiinia valmistetaan esimerkin 2 mukaisesti 134 osaa 2-metyyllibentsooyli-difenyyllifosfiinioksidia. Saanto 84 % (teor., sp. 107°C).

NMR (CDCl_3, δ): 2,5 (s); 7,2-8 (m); 8,8 (m).

Analyysi $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$ (320) lask.: C 75,0 H 5,31 P 9,69
saatu: C 74,7 H 5,4 P 9,5.

Esimerkki 4

41,3 osaa p-tert.-butyylibentsoehappokloridia annetaan reagoida esimerkin 1 mukaisesti 45,4 osan kanssa metoksidifenyyllifosfiinia, liuotettuna 20 osaan tolueenia, 50°C :ssa 90 minuuttia. Kun liuotin on haihdutettu pois rotaatiohaiduttimesa, kiteytetään uudelleen sykloheksaanista.

Saanto: 63 osaa (83 % teor.), sp. 136°C

NMR (CDCl_3, δ): 1,3 (s); 7,3-8,1 (m); 8,5 (d)

Analyysi $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (362) lask.: C 76,24 H 6,35 P 8,56
saatu: C 76,0 H 6,5 P 8,7.

Esimerkki 5

52 osasta tereftaalihappokloridia, liuotettuna 200 osaan tolueenia, ja 108 osasta metoksidifenyyllifosfiinia valmistetaan esimerkin 2 mukaisesti 46 osaa tereftaloyyli-bis-difenyyllifosfiinioksidia (saanto 35 % teor.), sp. 205°C .

NMR (CDCl_3, δ): 6,8-8,2 (m)

Analyysi $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2$ (534) lask.: C 71,91 H 4,49 P 11,61
saatu: C 71,8 H 4,8 P 11,0.

Esimerkki 6

Esimerkin 2 mukaisella työtavalla 80 osasta 1-metyyli-1-sykloheksaanikarbonihappokloridia ja 108 osasta metoksidifenyyllifosfiinia saadaan liuottimitta 100 osaa 1-metyyli-sykloheksyyli-karbonylidifenyyllifosfiinioksidia öljymäisenä raakatuotteena, joka

puhdistetaan kromatografioimalla piigeeilillä (ajoneste tolueni).

Saanto: 42 osaa (26 % teor.), sp. 80°C.

NMR (CDCl₃, δ): 1,4 (s); 1,1-1,6 (m); 2,1-2,4 (m);
7,3-8,0 (m).

Analyysi C₂₀H₂₃O₂P (326) lask.: H 7,06 P 9,51
saatu: 73,3 H 7,1 P 9,6.

Esimerkki 7

88 osasta 2-metyyli-e-etyyliheksaanihappokloridia ja 108 osasta metoksidifenyylifosfiinia saadaan esimerkin 1 mukaisesti 165 osaa 2-metyyli-2-etyyli-heksanoyyli-difenyylifosfiinioksidia öljymäisenä raakatuotteena. Kromatografioimalla kolonnissa piigeeilillä (ajoneste: tolueni/eetteri 3:1) tuote saadaan talteen lievästi kellertävänä öljynä. Saanto 154 osaa (90 % teor.).

NMR (CDCl₃, δ): 1,2 (s); 0,5-2,2 (m); 7,3-8,1 (m)

Analyysi C₂₁H₂₇O₂P (342) lask.: C 73,68 H 7,89 P 9,06
saatu: C 73,9 H 8,1 P 9,4.

Esimerkki 8

Analogisesti esimerkin 1 kanssa lisätään pisaroittain 50°C:ssa 43,2 osaa metoksidifenyylifosfiinia 35,3 osaan 2,2-dimetyyli-heptaani-karboksylihappokloridia (versatiini-happokloridi). Sekoitetaan 3 tuntia 50°C:ssa, jäädytetään 15°C:seen, ja seos lisätään sekoittaen suspensioon, jossa on 60 g piihappogeeliä 350 ml:ssa toluenia, seosta sekoitetaan edelleen tunnin ajan jäillä jäädyttäen. Kiinteä aine suodatetaan erilleen, ja liuotin tislataan pois alennetussa paineessa. Versatoyyli-difenyylifosfiinioksidi jää jäljelle viskoosina öljynä.

Saanto 62 osaa (90 % teoreettisesta).

NMR (CDCl₃, δ): 0,4-2,3 (m); 7,2-8,1 (m)

Analyysi C₂₁H₂₇O₂P (342) lask.: C 73,68 H 7,89 P 9,06
saatu: C 73,6 H 8,1 P 8,6

Esimerkki 9

Seokseen, jossa on 600 tilavuusosaa petrolieetteriä, 263 osaa N,N-dietyylaniliinia ja 120 osaa isopropanolia, lisätään pisaroittain tunnin aikana 0°C:ssa 143 osaa fenyyliidikloorifosfiinia. Sen jälkeen seosta sekoitetaan vielä yksi tunti huoneen lämpötilassa, ja sitten liuotin tislataan erilleen esimerkin 1 mukaisen käsittelyn jälkeen. Di-isopropoksi-fenyylifosfiini tislataan erilleen 68-72°C/0,3 mm:ssa, saanto 126 osaa (69 % teoreettisesta).

158 osaa di-isopropoksifenyylifosfiinia lisätään tehokkaasti sekoittaen 50-60°C:ssa hitaasti 84 osaan pivaliinihappokloridia. Seosta sekoitetaan edelleen kaksi tuntia, ja fraktioidaan vakuumis-
sa. Pivaloyyli-fenyylifosfiinihappoisopropyyliesteri tislataan eril-
leen 119-121°C/0,5 mm:ssä.

Saanto 112 osaa (60 % teoreettisesta).

NMR (CDCl₃, δ) 1,25 (s); 1,33 (t); 4,5 (m); 7,3-8 (m)

Analyysi: C₁₄H₂₁O₃P (268): lask.: C 62,68 H 7,84 P 11,57
saatu: C 63,0 H 8,0 P 11,4

Esimerkki 10

Seokseen, jossa on 1000 tilavuusosaa tolueenia, 421 tilavuus-
osaa N,N-dietyylaniliinia ja 100 tilavuusosaa metanolia, lisätään
0°C:ssa 214 osaa fenyyliidikloorifosfiinia. Sen jälkeen sekoitetaan
vielä tunnin ajan huoneen lämpötilassa, amiinihydrokloridisakka
suodatetaan pois ja fraktioidaan. Dimetoksifenyylifosfiini tislau-
tuu 46-50°C:ssa/0,2-0,3 mm. Saanto: 190 osaa (93 % teor.).

78,7 osaa pivaloyylikloridia lisätään tiputtamalla 15°C:ssa
110,5 osaa dimetoksifenyylifosfiinia. Sen jälkeen lämmitetään vielä
30 min. 50°C:ssa ja sitten reaktioseos tislataan. Pivaloyylifenyy-
lifosfiinihappometyyliesteri tislautuu 104-107°C:ssa/0,3 mm.

Saanto: 101,3 osaa (65 % teor.) NMR (CDCl₃, δ): 1,3 (s),
3,75 (d); 7,4-8 (m).

Analyysi: C₁₂H₁₇O₃P (240) lask.: C 60,0 H 7,08 P 12,9
saatu: C 59,8 H 6,9 P 12,4.

Esimerkki 11

163 osaa 2-etyyliheksaanihappokloridia lisätään tiputtamalla
30°C:ssa 170 osaa dimetoksifenyylifosfiinia (esimerkki 4). Sen
jälkeen sekoitetaan 50 min. 50°C:ssa, minkä jälkeen fraktioidaan
öljyvakuumissa.

2-etyyli-heksanoyyli-fenyylifosfiinihappometyyliesteri tis-
lautuu 160-168°C:ssa/1,2 mm.

Saanto: 230 osaa (81 % teor.) NMR (CDCl_3, δ): 0,6-2 (m);
3,2 (q); 3,8 (d), 7,3-8 (m).

Analyysi: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}$ (281) lask.: C 64,06 H 7,83 P 11,03
saatu: C 63,8 H 8,1 P 11,0.

Esimerkki 12

155 osaan 4-metyylilibentsoylikloridia, joka on liuotettu 250 tilavuusosaan tolueenia, lisätään 30°C :ssa 170 osaan dimetoksi-fenyylifosfiinia.

Seoksen annetaan reagoida sen jälkeen 60 minuuttia, sitten jäähdytetään 0°C :een ja sakka suodatetaan erilleen. Sykloheksaani-
nista uudelleen kiteyttämisen jälkeen 4-metyylilibentsoyylifenyyli-
fosfiinihappometyyliesteri sulaa $99-101^\circ\text{C}$:ssa.

Saanto: 180 osaa (65 % teor.) NMR: 2,25 (s); 3,7 (d);
7-8,1 (m).

Analyysi: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (274) lask.: C 65,69 H 5,47 P 11,31
saatu: C 65,7 H 5,6 P 11,0.

Esimerkki 13

Seokseen, jossa on 1350 tilavuusosaa petrolieetteriä (kiehu-
ma-alue $40-70^\circ\text{C}$), 180 tilavuusosaa N,N-dietyylaniliinia ja 67 tila-
vuusosaa metanolia, lisätään 0°C :ssa sekoittaen 225 osaa difenyyli-
kloorifosfiinia, liuotettuna 220 tilavuusosaan petrolieetteriä.
Sen jälkeen seosta sekoitetaan vielä 2 tuntia huoneen lämpötilassa.
Noin $+5^\circ\text{C}$:een jäädyttämisen jälkeen eroitunut amiinihydrokloridi
suodatetaan pois ja suodos tislataan ensin 10-20 torrin vakuuissa
kaiken helposti kiehuvan aineksen poistamiseksi. Sen jälkeen tislaa-
taan difenyyli- metoksisfosfiini fraktioimalla 0,1-1 torrin vakuuissa.
 $\text{Kp}_{0,5}$ $120-124^\circ\text{C}$. Saanto: 175 osaa (80 % difenyylikloorifosfiinista
laskien).

Sekoitettavassa laitteessa, joka on varustettu paluujäähdyt-
täjällä ja tiputussuppilolla, 547,5 osaan 2,4,6-trimetyylilibentsoy-
likloridia lisätään $50-55^\circ\text{C}$:ssa hitaasti 648 osaa metoksidifenyyli-
fosfiinia. Sen jälkeen sekoitetaan vielä 4-5 tuntia 50°C :ssa, pul-
lon sisältö liuotetaan 30°C :ssa eetteriin ja lisätään petrolieet-
teriä kunnes samentuminen alkaa. Jäähdytettäessä kiteytyy 910 osaa
(87 % teor.) 2,4,6-trimetyylilibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia.
Sp.: $89-92^\circ\text{C}$, heikosti kellertäviä kiteitä.

Esimerkki 14

20 osaa 2,6-dimetoksibentsoylikloridia suspendoidaan esimerkin 13 mukaisessa laitteistossa 20 tilavuusosaan tolueenia ja tähän seokseen lisätään 50-55°C:ssa sekoittaen tiputtamalla 21,6 osaa metoksidifenyylifosfiinia. Sekoitetaan vielä 3 tuntia 50°C:ssa ja sitten kiteytetään uudelleen suoraan tolueenista. Saadaan 32 osaa kellertäviä kiteitä, sp. 124-126°C.

Esimerkki 15

Esimerkin 13 mukaiseen laitteistoon pannaan ensin 91 osaa 2,4,6-trimetyylibentsoylikloridia. Tähän lisätään 60°C:ssa 15 minuutin kuluessa 83 osaa trietyylifosfiinia ja sitten sekoitetaan 80°C:ssa vielä 8 tuntia. Pullon sisältö tislataan 0,4 mm:n vakuu- missa ja otetaan talteen fraktio 120-122°C/0,4 mm. Saadaan 51 osaa 2,4,6-trimetyylibentsoyylifosfonihappodietyyliesteriä (36 % teor.) heikosti kellertävänä nesteenä.

Esimerkki 16

Seokseen, jossa on 1000 tilavuusosaa tolueenia, 421 tilavuusosaa N,N-dietyylianiiliinia ja 100 tilavuusosaa metanolia, lisätään 0°C:ssa 214 osaa fenyylikloorifosfiinia. Sen jälkeen sekoitetaan vielä tunnin ajan huoneen lämpötilassa, amiinihydrokloridiksi suodatetaan pois, ja fraktioidaan. Dimetoksifenyylifosfiini tislautuu välillä 46-50°C/0,2-0,3 mm. Saanto: 190 osaa (93 % teor.).

182,5 osaan 2,4,6-trimetyylibentsoylikloridia lisätään 50°C:ssa tiputtamalla 170 osaa dimetoksifenyylifosfiinia. Seosta pidetään vielä 5 tuntia 50°C:ssa, heikosti kellertävä öljy liuotetaan 70-80°C:ssa sykloheksaaniin ja sen jälkeen tuote kiteytetään jäädyttämällä 5°C:een. Saadaan heikosti kellertäviä kiteitä, sp. 51-52°C; saanto: 81 % teor.

Muita yhdisteitä, joita valmistettiin esimerkkien 13-16 mukaisesti, on mainittu taulukossa 2.

Taulukko 2

	Saanto	Kp.	Sp. °C	Analyysi		
				C	H	P
2,4,6-trimetyylibentsoyylidi-fenyylifosfiini- oksidei	87 %	-	80-81	lask. 75,86 saatu 75,9	6,03	8,9.
2,4,6-trimetyylibentsoyylidi-fenyylifosfiini- happometyyliesteri	81 %	-	51-52	lask. 67,55 saatu 67,5	6,1	8,9
2,4,6-trimetyylibentsoyylidi-fosfonihappodi- etyyliesteri	36 %	120-122 (0,4 mm)	-	lask. 59,15 saatu 59,3	7,39	10,92
2,6-diklooribentsoyylidi-fenyylifosfiinioksidei	82 %	-	154-159	lask. 60,8 saatu 60,9	3,47	8,27
2,4-diklooribentsoyylidi-fenyylifosfiini- oksidei	76 %	-	116-117	lask. 60,8 saatu 60,9	3,47	8,27
2,6-dimetoksi-difenyylifosfiinioksidei	88 %	-	124-126	lask. 68,86 saatu 68,7	3,6	8,3
2,3,5,6-tetrametyyli-difenyylifosfiinioksidei	63 %	-	123-125	lask. 76,24 saatu 76,2	5,19	8,47
3,4-dimetyylibentsoyylidifenyylifosfiini- oksidei	90 %	-	72-74	lask. 75,45 saatu 75,2	5,4	8,2
					6,36	8,56
					6,5	8,4
					5,69	9,28
					5,7	8,9

68241

Esimerkki 17

Peittäväksi pigmentoitu lakka valmistetaan seoksesta, jossa on 100 osaa Bisphenol-A-diglysidyylietterin ja kahden akryyli-happo-moolin reaktiotuotetta, 122 osaa butaanidioli-1,4-diakrylaattia, 6 osaa n-butanolia, 122 osaa TiO_2 -pigmenttiä. Alan ammattimies tuntee tämän laatuiset lakat. Tähän seokseen lisätään fotoinitiaattoriksi 6,5 osaa 2-metyylibentsoyyli-difenyyli-oksidiä. Valmiiksi sekoitettua lakkaa raakeloidaan lasilevyille 75 μ :n paksuiseksi kerrrokseksi ja säteilytetään Hg-suurpaine-lampulla (teho 80 W/cm arkin pituutta). Lampun ja lakkakalvon välinen etäisyys oli 10 cm. Näytteet vedettiin neutraalin kaasuatmosfäärin suojaamana lampun alitse kuljetusnauhalla, jonka kulkunopeus oli säädettävissä yhtäjaksoiseksi.

Kuljetusnauhan nopeuksien ollessa enintään 6 m/min saadaan naarmutusta kestäviä, läpikovettuneita ja täysin valkeita lakkakalvoja.

Esimerkki 18

Sideaineeseen, jossa on 65 osaa Bisphenol-A-diglysidyylietterin ja kahden akryylihappo-ekvivalentin reaktiotuotetta ja 35 osaa butaanidioli-1,4-diakrylaattia, lisätään kulloinkin kolme osaa fotoinitiaattoria. Näitä seoksia vedetään 80 μ :n paksuisesti raakelilla lasilevyille ja säteilytetään (Hg-suurpainelamppu, 80 W/cm arkinpituutta, etäisyys 10 cm). Kynnen kovuisen, naarmutusta kestävän pinnan saamiseksi tarpeellinen säteilytysaika ilmoitetaan suurimman mahdollisen kuljetusnauhan nopeuden avulla, jolla näytteitä voidaan vetää lampun alla. Tällöin mitattiin esimerkiksi seuraavat arvot:

Taulukko 3: Fotoinitiaattorien kovetusaktiivisuus

Initiaattori	Kuljetusnauhan suurin nopeus m/min		
	ilmassa	neutraalin kaasun suojaamana	ilmassa, lisätty 3 % N-fenyyliglysiiniä
Pivaloyylifosfonihappo-dietyyliesteri	-	10	
Pivaloyylifenyylifosfiinihappometyyliesteri	10	150	10
Toluyyli-fenyylifosfiinihappometyyliesteri	10	70	25
2-etyyliheksanoyyli-fenyylifosfiinihappometyyliesteri	-	40	
Toluyyli-difenyylifosfiinioksididi	-	70	25
2-metyylibentsooyyli-difenyylifosfiinioksididi	-	70	
Pivaloyyli-difenyylifosfiinioksididi	11	150	25

Esimerkki 19

Esimerkin 18 mukaisesti valmistettuun lakkaan lisätään 3 % N-fenyyliglysiiniä. Tämän jälkeen sitä vedetään lasilevyille kuten esimerkissä 14 ja valotetaan. Tulokset ilmenevät taulukosta 3.

Esimerkki 20

Esteröimällä 431 osaa maleiinihappoanhydridiä ja 325 osaa ftaalihappoanhydridiä 525 osan kanssa propyleeniglykoli-1,2:ta valmistetaan tyydyttämätöntä polyesteriä. Kun tähän on lisätty 0,01 % hydrokinonia, polyesteristä valmistetaan 66-prosenttinen styreeniliuos. 97 osaan tätä UP-hartsia lisätään 1,5 osaa pivaloyyli-difenyylifosfiinioksidia.

Valokovetuskokeita varten 100 osaan tätä seosta lisätään 10 osaa 1-prosenttista parafiinin (pehmenemisarvo 50-52°C) styreeniliuosta ja hartsia levitetään lasilevyille kalvonvetolaitteella väläytin syvyyden ollessa 400 µ. Noin minuutin pituisen tuuletuksen jälkeen kalvot valotetaan luminoivilla lampuilla (Philips TLA 05/40 W), jotka on sijoitettu 4 cm:n etäisyydelle.

4 minuutin valotusajan jälkeen kalvojen Pendel-kovuus on 76 s (König'in mukaisesti) ja ne ovat hierontaa ja laahautumista kestäviä.

Esimerkki 21

Esimerkin 18 mukaisesti valmistettua sideainetta sekoitetaan kulloinkin kolmen osan kanssa taulukon 3 mukaista fotoinitiaattoria ja vedetään sen jälkeen 76 u:n paksuiseksi kerrokseksi valkoiselle valokuvauspaperille ja vedetään neutraalikaasun suojaamana nopeudella 72 m/min Hg-suurpainelampun (teho 80 W/cm arkin pituutta) alta. Näin kovetetut näytteet olivat kynnenkovuisia ja loistokiiltoisia. Kuten taulukko 4 osoittaa, keksinnön mukaiset yhdisteet ovat huomattavan ylivoimaisia nykyiseen tekniikkaan verrattuna, jossa käytetään tyyppillisiä initiaattoreita bentsiilidimetyyli-ketaalia ja seosta bentsiilidimetyyli-ketaali/bentsofenoni/metyyli-dietanoliamiini.

Taulukko 4: Valon vaikutuksesta polymeroituvien lakkojen kellastuminen

Initiaattori	Käytetty konsentraatio	Kellastuminen mitattuna Yellowness-Index'n +) mukaisesti
Bentsiilidimetyyli-ketaali	3 %	9,20
Bentsiilidimetyyli-ketaali/ bentsofenoni/metyyli-dietanoliamiini (2:1:3)	6 %	8,15
Pivaloyyli-difenyylifosfiinioksidi	3 %	-- 3,33
p-toluyyli-difenyylifosfiinioksidi	3 %	- 3,72
Pivaloyyli-fenyylifosfiinihappometyyliesteri	3 %	- 2,34

2) Yellowness-Index ASTM D 1925-G7:n mukaisesti kojeella DMC 25/Zeiss.

Esimerkki 22

Keksinnön mukaisten yhdisteiden kovettavan aktiivisuuden mittaamiseksi valon vaikutuksesta polymeroituvissa tyydyttämättömissä polyesterihartseissa lämpötilan muuttuminen rekisteröitiin valotuksen aikana. Tätä varten valmistettiin seuraavia hartseja:

Hartsit A: Kondensoimalla sulassa tilassa maleiinihappoa, o-ftaalihappoa, etyleeniglykolia ja propyleeniglykoli-1,2:ta moolisuhteessa 1 : 2 : 2,4 : 0,85 saadaan tyydyttämätöntä polyesteriä, jonka happoluku on 50.

Hartsit B: Maleiinihaposta, tetrahydroftaalihaposta ja di-etyleeniglykolista saadaan, moolisuhteen ollessa 1 : 0,5 : 1,5, UP-hartsia, jonka happoluku on 46.

Käyttöä varten kummatkin hartsit liuotetaan 65-prosenttiseksi styreeniin ja stabiloidaan käyttämällä 100 ppm hydrokinonia.

10 g sellaista hartsia herkistetään 0,35 %:lla kyseistä fotoinitiaattoria ja sen jälkeen säteilytetään valkopeltikammiossa (läpimitta 3,8 cm) joka lämpöeristystä varten on upotettu polyuretaani-kovavaahtoon. Säteililytyslähde on UV-kenttä (87 x 49 cm), jossa on kymmenen vierekkäin sijoitettua lamppua (TUV 40/0,5, Phillips, näytteen etäisyys on 10 cm); lämpötilan muuttuminen kovettumisen aikana rekisteröidään termoelementin välityksellä piirturilla. Saadut mittausarvot on koottu taulukkoon 5.

Taulukko 5: Lämpötilan muuttuminen valon vaikutuksesta tapahtuvan polymeroitumisen aikana

Fotoinitiaattori	Konsentraatio	Hartsit	Kovettumisaika (25°C:n ja T _{maks} :n välinen aika)	Saavutettu maksimikoe- lämpötila T _{maks} (°C)
Pivaloyyli-fenyyli- fiinihappometyyli- esteri	0,35 %	A	18 min	106
		B	15 min 13 s	112
Tolyyli-difenyyli- fosfiini- oksidi	0,35 %	A	15 min 15 s	122
		B	10 min 5 s	133
4-tert.-butyyli- bentsoyyli- difenyyli- fosfiini- oksidi	0,35 %	A	14 min 55 s	120
Tereftaloyyli- bis-difenyyli- fosfiini- oksidi	0,35 %	A	21 min 15 s	109

Esimerkki 23

Sideaineeseen, joka on valmistettu 65 osasta Bishenol-A-diglysidieetterin ja akryylihapon reaktiotuotetta, 35 osasta butaani-

1,4-diolidiakrylaattia ja 3 osasta metyyliidietanoliamiinia, liuotetaan 3 osaa fotoinitiaattoria. Valmis seos levitetään lasilevyille 60 μ :n paksuiseksi kerrokseksi ja kuljetetaan 10 cm:n etäisyydeltä elohopeasuuroainelampun (teho 80 W/cm arkin pituutta). Reaktiivisuus on ilmoitettu suurimpana mahdollisena kuljetusnauhan nopeutena, jolloin vielä saavutetaan lakkakalvon kvettuminen naarmutuksen kestäväksi.

Taulukko 6: Fotoinitiaattorien reaktiivisuus

Fotoinitiaattori	Reaktiivisuus (kuljetusnopeus m/min)
2,4-diklooribentsoyylidifenyylifosfiinioksidi	< 10
2,6-diklooribentsoyylidifenyylifosfiinioksidi	30
3,4-dimetyylibentsoyylidifenyylifosfiini- oksidi	< 10
2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyylifosfiini- oksidi	70
2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi	70
Bentsyylidimetyyliketaali	60

2,6-substituoitujen johdannaisten reaktiivisuus on siis oleellisesti suurempi kuin johdannaisten, joissa substituentit ovat bentsoyylitähteen muissa asemissa.

Esimerkki 24

Esimerkin 23 mukainen lakkasysteemi varustetaan seuraavilla fotoinitiaattoriyhdistelmillä ja koestetaan kuten esimerkissä 23.

Fotoinitiaattorisysteemi	Reaktiivisuus (m/min)	Pendel-kovuus König'in mukai- sesti (sek.) nopeuden ollessa 12 min/min
3 osaa bentsofenonia	12	97
2 osaa bentsofenonia		
1 osa 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia	75	213
3 osaa 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia	70	188
2 osaa bentsofenonia		
1 osa 2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia	75	210
3 osaa 2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia	70	183

Esimerkki 25

Seokseen, jossa on 55 osaa Bisphenol-A-diglysidieetterin ja akryylihapon reaktiotuotetta, 45 osaa butaanidolidiakrylaattia, 55 osaa rutiilipigmenttiä ja 3 osaa metyylidietanoliamiinia, liuotetaan seuraavia fotoinitiaattoreita. Valmis seos levitetään spiraalilla (80 μm) lasilevyille ja kuljetetaan kahden peräkkäin sijoitetun HG-suurpainelampun (kummankin teho 80 W/m) ohi. Kuljetusnauhan nopeus, jota käytettäessä kovettuminen naarmuuntumisen kestäväksi on vielä mahdollista, ilmaisee initiaattorisysteemin reaktiivisuuden.

Toisessa erässä edellä mainittua koostumusta raakeloidaan 200 μm :n paksuiseksi kerrokseksi. UV-kovetuksen jälkeen kerros irroitetaan, pestään asetonilla ja sen jälkeen määritetään kovetetun kerroksen paksuus. Näin saadaan läpikovettumiselle mitta-arvo.

Fotoinitiaattori	Reaktiivisuus (m/min)	Valkoisuus- Berger'in mukaan (% Rem.)	Läpikovet- tuneen kerroksen paksuus
2 osaa 2-metyylitioksantonia	12	66	130 μ
1,5 osaa 2-metyylitioksantonia	20	76	140 μ
0,5 osaa 2,4,6-trimetyyllibentso- yylifenyylifosfiinioksidia			
1,0 osaa 2-metyylitioksantonia	20	78	140 μ
1,0 osaa 2,4,6-trimetyyllibentso- yylifenyylifosfiinioksidia			
2 osaa 2,4,6-trimetyyllibentso- yylifosfiinioksidia	6	81	70 μ

Esimerkki 26

Seokseen, joka on valmistettu 55 osasta Bisphenol-A-diglysidieetterin ja akryylihapon reaktiotuotetta, 45 osasta butaanidolidiakrylaattia ja 55 osasta rutiili-pigmenttiä, liuotetaan vertailtavia fotoinitiaattoreita. Valmis lakka vedetään lasilevyille 80 μm :n paksuiseksi kerrokseksi ja kovetetaan kuten esimerkissä 25 on selostettu. Todetaan, että bentsiilidimetyyliketaalilla tai α -hydroksi-isobutyrofenonilla ei yksinään ole lainkaan pigmentoitua lakkaa kovettavaa vaikutusta. Kovettumiseen oleellisesti vaikuttamatta niillä voidaan kuitenkin korvata osa keksinnön mukaisesta 2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi-initiaattorista.

Initiaattori	Konsentraatio	Pendel-kovuus sekunnissa kuljetusnauhan nopeuden ollessa	
		6 m/min	12 m/min
2,4,6-trimetyylibentsoyyli-difenyylifosfiinioksidi	3 %	81	56
2,4,6-trimetyylibentsoyyli-difenyylifosfiinioksidi	2 %	78	43
α -hydroksi-isobutyrofenoni	1 %		
2,4,6-trimetyylibentsoyyli-difenyylifosfiinioksidi	2 %	71	61
Bentsiilidimetyyliketaali	1 %		
α -hydroksi-isobutyrofenoni	3 %	kussakin tapauksessa kuiva, vain pinnaltaan	
bentsiilidimetyyliketaali	3 %		

Esimerkki 27

Esteröimällä 431 osaa maleiinihappoanhydridiä ja 325 osaa ftaalihappoanhydridiä 525 osan kanssa propyleeniglykoli-1,2:ta valmistetaan tyydyttämätöntä polyesteriä. Kun tähän on lisätty 0,01 % hydrokinonia, polyesteristä valmistetaan 66-prosenttinen styreeniliuos ja kyseessä oleva fotoinitiaattori liuotetaan siihen.

Valokovetuskokeita varten 100 osaan tätä seosta lisätään 10 osaa 1-prosenttista parafiinin (pehmenenisalue 50-52°C) styreeniliuosta ja hartsi levitetään lasilevyille kalvonvetolaitteella, jonka urasyvyys on 400 μ . Noin minuutin pituisen tuuletuksen jälkeen kalvoja valoitetaan luminoivilla lampuilla (Philips TLA 05/40 W), jotka on sijoitettu 4 cm:n etäisyydelle. Tämä koe toistettiin sen jälkeen kun valon vaikutuksesta polymeroituvaa seosta oli varastoitunut pimeässä 5 vuorokautta 60°C:ssa.

2 minuutin valotusaikojen jälkeen saadaan seuraavat tulokset:

Fotoinitiaattori	Konsentraatio	Pendel-kovuus König'in mukaisesti (sek.)	
		heti	5 vrk 60°C:ssa olon jälkeen

2,4,6-trimetyyllibentsooyli- difenyylifosfiinioksidi	1 %	73	73
2,6-dimetoksibentsooylidi- fenyylifosfiinioksidi	2 %	62	60
Pivalooylidifenyylifosfiini- oksidi (vertailu)	2 %	60	10
Bentsiilidimetyyliketaali (vertailu)	2 %	45	40
α -hydroksi-isobutyrofenoni (vertailu)	2 %	20	19

Esimerkki 28

Esteröimällä 143 osaa tetrahydroftaalihappoanhydridiä ja 175 osaa maleiinihappoanhydridiä 260 osan kanssa dietyleeniglykolia valmistetaan tyydyttämätöntä polyesterihartsia, joka liuotetaan styreeniin 64-prosenttiseksi liuokseksi ja stabiloidaan 0,01 %:lla hydrokinonia.

Valokovetuskokeita varten 100 osaan tätä liuosta lisätään 20 osaa TiO_2 :a, 10 osaa 1-prosenttista parafiinin styreeniliuosta sekä kutakin initiaattoria ilmoitetuin määrin. Hartsia vedetään raakelilla lasilevyille 60 μ :n paksuiseksi kerrokseksi ja valoteetaan heti 20 sekuntia Hg-suurpainelampun (100 W/cm pohjanpituutta) alla 10 cm:n etäisyydeltä. Saadaan seuraavat tulokset:

	Initiaattori- konsentraatio	Pendel-kovuus König'in mukaisesti (sek.)
2,4,6-trimetyyllibentsooyli- difenyylifosfiinioksidi	1 %	126
2,6-dimetoksibentsooylidi- fenyylifosfiinioksidi	1 %	81
3,4-dimetyyllibentsooyli- difenyylifosfiinioksidi	2 %	20
Bentsiili, metyylidietanoli- amiini	2 % + 4 %	32

Kun keksinnön mukaisilla initiaattoreilla herkistetyillä hartseilla 5 vuorokauden ajan 60°C:ssa tapahtuneen varastoinnin jälkeen ei ilmennyt lainkaan mainittavaa reaktiivisuuden alentumista, bentsiili/amiinia sisältävä erä oli jo hyytelöitynyt.

Esimerkki 29

100 osaan esimerkin 28 mukaisesti valmistettua hartsia lisätään 15 osaa 0,7-prosenttista parafiinin (sp. 50-52°C) styreeniliuosta, johon on liuotettu fotoinitiaattoria. Hartsin joukkoon lisätään vielä 3 % värillistä pigmenttiä, vedetään raakelilla lasille 100 µ:n paksuisiksi kalvoiksi ja valotetaan 20 sekun. kuten esimerkissä 10. Näistä tuloksista nähdään, että keksinnön mukaiset initiaattorit soveltuvat myös värillisiksi pigmentoitujen lakkojen tai painovärien kovettamiseen silloinkin kun niitä yhdistetään tähän tarkoitukseen sopimattomien tai vain huonosti soveltuvien aikaisemmin tunnettujen initiaattorien kanssa, so. niillä ilmenee synergististä vaikutusta.

Initiaattori

Pendel-kovuus König'in mukaisesti sekunteina kun pigmentointiin on käytetty valmisteita

	Heliogen grün 8721	Heliogen blau 7080	Lithol- scharlach 4300
2 osaa 2,4,6-trimetyyli- bentsoyylidifenyyli- fosfiinioksidia	123	129	161
1 osa 2,4,6-trimetyyli- bentsoyylidifenyyli- fosfiinioksidia	129	125	170
1 osa bentsiilidimetyyli- ketaalia			
2 osaa bentsiilidimetyyli- ketaalia	49	vain pinta kovettunut	169

Patenttivaatimukset

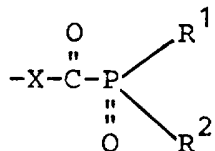
1. Valon vaikutuksesta polymeroituvissa pinnoitteissa, lakoissa ja painoväreissä käytettävä valon vaikutuksesta polymeroituva massa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää fotoinitiaattorina asyyli-fosfiinioksidi-yhdistettä, jonka yleinen kaava on



jossa R^1 on suora- tai haarautunut alkyyliryhmä, jossa on 1-6 hiili-atomia, sykloheksyyli-, syklopentyyli-, fenyyli- tai naftyyli-, halogeeni-, alkyyl- tai alkoksi-substituoitu fenyyli- tai naftyyli-, pyridyyli- tai tienyyli-ryhmä;

R^2 :lla on R^1 :n mukainen merkitys, jolloin R^1 ja R^2 voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia, tai R^2 on alkoksiryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, fenoksi- tai bentsyylioksiryhmä, tai R^1 ja R^2 muodostavat yhdessä o-fenyleenidioksiryhmän;

R^3 on suora- tai haarautunut alkyyliryhmä, jossa on 2-18 hiili-atomia, 3-12 hiiliatomia sisältävä sykloalifaattinen ryhmä, alkyyl-, alkoksi- tai alkyylitio-substituoitu fenyyli- tai naftyyli-ryhmä, pyridyyli-, furyyli- tai tienyyli-ryhmä, tai R^3 on ryhmä



jossa R^1 :llä ja R^2 :lla on edellä mainittu merkitys ja X on fenyleeni tai 2-6 hiiliatomia sisältävä alifaattinen tai 3-6 hiiliatomia sisältävä sykloalifaattinen kaksiarvoinen ryhmä; ja jolloin mahdollisesti yksi tai useampi ryhmistä $\text{R}^1 - \text{R}^3$ on olefiinisesti tyydyttämätön.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valon vaikutuksesta polymeroituva massa, t u n n e t t u siitä, että fotoinitiaattorina käytetyssä asyylifosfiinioksidi-yhdisteessä R^3 on tertiäärinen alifaattinen ryhmä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valon vaikutuksesta polyme-
roituva massa, t u n n e t t u siitä, että fotoinitiaattorina käy-
tetyssä asyylifosfiinioksidi-yhdisteessä R^3 on mono-, di- tai tri-
alkyyli-substituoitu fenyyli-ryhmä, jolloin alkyyli-ryhmässä tai -ryh-
missä on 1-8 hiiliatomeja.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valon vaikutuksesta polyme-
roituva massa, t u n n e t t u siitä, että fotoinitiaattorina käy-
tetyssä asyylifosfiinioksidi-yhdisteessä R^3 on ainakin kaksi substi-
tuenttia sisältävä fenyyli-, pyridyyli-, furyyli- tai tienyyli-ryhmä,
jonka ainakin molemmissa karbonyyli-ryhmän liittymiskohdan vierei-
sissä hiiliatomeissa on substituentit A ja B, jotka voivat olla kes-
kenään samanlaisia tai erilaisia, ja ovat 1-6 hiiliatomeja sisältäviä
alkyyli-, alkoksi- tai alkyyli-ryhmiä, 5-7 hiiliatomeja sisältäviä
sykloalkyyli-ryhmiä, fenyyli-ryhmiä tai halogeeniatomeja, tai R^3 on
 α -naftyyli-ryhmä, jonka ainakin 2,8-asemissa on substituentteina
A ja B, tai β -naftyyli-ryhmä, jonka ainakin 1,3-asemissa on substi-
tuentteina A ja B.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen valon vaikutuksesta polyme-
roituva massa, t u n n e t t u siitä, että fotoinitiaattorina käy-
tetyssä asyylifosfiinioksidi-yhdisteessä R^3 on 2,4,6-trimetyylife-
nyyli-, 2,3,6-trimetyylifenyyli-, 2,6-dimetoksifenyyli-, 2,6-di-
kloorifenyyli-, 2,6-bis(metyylitio)fenyyli- tai 2,3,5,6-tetrametyy-
lifenyyli-ryhmä.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen valon vaikutuksesta
polymeroituva massa, t u n n e t t u siitä, että fotoinitiaattorina
käytetyssä asyylifosfiinioksidi-yhdisteessä R^1 ja R^2 ovat fenyyli-
tai C_1 - C_6 -alkyyli-substituoituja fenyyli-ryhmiä.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valon vaiku-
tuksesta polymeroituva massa, t u n n e t t u siitä, että se sisäl-
tää asyylifosfiinioksidi-yhdistettä yhdessä sekundäärisen ja/tai
tertiäärisen amiinin kanssa.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valon vai-
kutuksesta polymeroituva massa, t u n n e t t u siitä, että se
sisältää fotoinitiaattorina käytettyä asyylifosfiinioksidi-yhdistet-
tä 0,001 - 20%, edullisesti 0,01 - 4%.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen valon vai-
kutuksesta polymeroituva massa, t u n n e t t u siitä, että fotoini-

tiaattorina käytettyä asyylifosfiinioksidi-yhdistettä on pinnoitteis-
sa, lakoissa ja painoväreissä seossuhteessa asyylifosfiinioksidi-
yhdiste:aromaattinen ketoni 10:1 - 1:30, edullisesti 1:1 - 1:10.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen valon vaikutuksesta poly-
meroituva massa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kiihdyt-
timenä tert.-amiinia 0,5 - 15%.

11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen valon
vaikutuksesta polymeroituva massa, t u n n e t t u siitä, että se
sisältää asyylifosfiinioksidi-yhdistettä yhdessä tert.-amiinin ja
bentsofenonin tai tioksantonin kanssa, joissa voi olla metyyli-,
isopropyli-, kloori- tai kloorimetyyli-substituentteja, tai bent-
siilidimetyyliketonin, bentsoiini-isopropyylieetterin, α -hydroksi-
isobutyrofenonin, dietoksiasetofenonin tai p-tert.-butyyli-trikloori-
asetofenonin kanssa, jolloin fotoinitiaattorien kokonaismäärä on 1 -
20% koko fotopolymeroituvan seoksen määrästä.

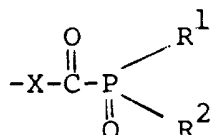
1. I fotopolymeriserbara ytbeläggningar, lack och tryckfärger använd fotopolymeriserbar massa, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som fotoinitiator innehåller en acylfosfinoxidförening med den allmänna formeln I,



vari R^1 är en rak eller förgrenad alkylgrupp med 1-6 kolatomer, en cyklohexyl-, cyklopentyl-, fenyl- eller naftyl-, halogen-, alkyl- eller alkoxisubstituerad fenyl- eller naftyl-, pyridyl- eller tienylgrupp;

R^2 har samma betydelse som R^1 , varvid R^1 och R^2 kan vara sinsemellan lika eller olika, eller R^2 är en alkoxygrupp med 1-6 kolatomer, en fenoxi- eller bensyloxygrupp, eller R^1 och R^2 bildar tillsammans en o-fenylendioxygrupp;

R^3 är en rak eller förgrenad alkylgrupp med 2-18 kolatomer, en cykloalifatisk grupp med 3-12 kolatomer, en alkyl-, alkoxy- eller alkyltiosubstituerad fenyl- eller naftylgrupp, pyridyl-, furyl- eller tienylgrupp, eller R^3 är gruppen



vari R^1 och R^2 har samma betydelse som ovan och X är fenylen eller en 2-6 kolatomer innehållande alifatisk eller en 3-6 kolatomer innehållande cykloalifatisk tvåvärd grupp; och varvid eventuellt en eller flera av grupperna R^1 - R^3 är olefinskt omättad.

2. Fotopolymeriserbar massa enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i den som fotoinitiator använda acylfosfinoxidföreningen är R^3 en tertiär alifatisk grupp.

3. Fotopolymeriserbar massa enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i den som fotoinitiator använda acyl-

fosfinoxidföreningen är R^3 en mono-, di- eller trialkylsubstituerad fenylgrupp, varvid alkylgruppen eller -grupperna har 1-8 kolatomer.

4. Fotopolymeriserbar massa enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i den som fotoinitiator använda acylfosfinoxidföreningen är R^3 en åtminstone två substituenten innehållande fenyl-, pyridyl-, furyl- eller tienylgrupp, vilken åtminstone vid de båda till karbonylgruppens bindningsställe angränsande kolatomerna har substituenterna A och B, som kan vara sinsemellan lika eller olika, och är 1-6 kolatomer innehållande alkyl-, alkoxi- eller alkyltiogrudder, 5-7 kolatomer innehållande cykloalkylgrupper, fenylgrupper eller halogenatomer, eller R^3 är en α -naftylgrupp, som åtminstone i 2,8-positionerna har substituenterna A och B, eller en β -naftylgrupp, som åtminstone i 1,3-positionerna har substituenterna A och B.

5. Fotopolymeriserbar massa enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att i den som fotoinitiator använda acylfosfinoxidföreningen är R^3 en 2,4,6-trimetylfenyl-, 2,3,6-trimetylfenyl-, 2,6-dimetoxifenyl-, 2,6-diklorfenyl-, 2,6-bis(metyltio)fenyl- eller 2,3,5,6-tetrametylfenylgrupp.

6. Fotopolymeriserbar massa enligt patentkravet 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att i den som fotoinitiator använda acylfosfinoxidföreningen är R^1 och R^2 fenyl- eller C_1-C_6 -alkylsubstituerade fenylgrupper.

7. Fotopolymeriserbar massa enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en acylfosfinoxidförening tillsammans med en sekundär och/eller tertiär amin.

8. Fotopolymeriserbar massa enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en som fotoinitiator använd acylfosfinoxidförening 0,001-20 %, fördelaktigt 0,01-4 %.

9. Fotopolymeriserbar massa enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som fotoinitiator använda acylfosfinoxidföreningen förekommer i ytbeläggningar, lack och tryckfärger i blandningsförhållandet acylfosfinoxidförening:aromatisk keton 10:1-1:30, fördelaktigt 1:1-1:10.

10. Fotopolymeriserbar massa enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som accelerator innehåller tert.-amin 0,5-15 %.

11. Fotopolymeriserbar massa enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en acylfosfinoxidförening i kombination med tert.-amin och benzofenon eller tioxanton, som kan ha metyl-, isopropyl-, klor- eller klor-metylsubstituent, eller med bensildimetylketal, bensoiniso-propyleter, α -hydroxiisobutyrofenon, dietoxiacetofenon eller p-tert.-butyl-trikloracetofenon, varvid totalmängden av foto-initiatorer är 1-20 % av den totala mängden av fotopolymeriserbar blandning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-