



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 091 385** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 F 9/53, C 08 K 5/53**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5053215/04, 03.09.1992

(30) Приоритет: 23.09.1991 СН 2809/91-8
14.11.1991 СН 3322/91-7

(46) Дата публикации: 27.09.1997

(56) Ссылки: Заявка ЕПВ N 0184095, кл. C 07 F
9/53, 1986. Заявка ЕПВ N 0413657, кл. C 07 F
9/53, 1991.

(71) Заявитель:
Циба-Гейги АГ (СН)

(72) Изобретатель: Давид Г.Леппард[СН],
Манфред Келер[DE], Любомир Мизев[СН]

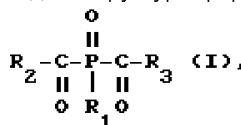
(73) Патентообладатель:
Циба-Гейги АГ (СН)

(54) БИСАЦИЛФОСФИНОКСИДЫ, СОСТАВ И СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Использование: фотополимеризация соединений с ненасыщенными этиленовыми связями, составы на их основе и способ получения из них покрытий. Сущность изобретения: фотополимеризуемый состав, включающий фотополимеризатор-бисацилфосфиноксиды формулы (I) 0,2 - 5,0 %, фотополимеризуемое соединение остальное, наносят на подложку, затем облучают светом в области 200 - 600 нм, при этом состав может содержать дополнительные фотоинициаторы и/или

присадки. Структура формулы I



где R₁ - C₁-C₁₈- алкил, циклопентил или циклогексил;

R₂ и R₃ - фенил, незамещенный или замещенный одно- четырёхкратно C₁-C₄-алкилом и/или C₁-C₄-алкоксилем. 3 с. и 12 з. п. ф-лы, 12 табл.

RU 2 0 9 1 3 8 5 C 1

RU 2 0 9 1 3 8 5 C 1

Изобретение относится к бисацилфосфиноксидам, составам на основе этих фотоинициаторов и способам нанесения покрытий.

Моно- и бисацилфосфиноксиды известны как фотоинициаторы.

В Европейском патенте N A-184 095 описаны бисацилфосфиноксиды, которые применяют в качестве фотоотвердителей для масс для зубных протезов.

В Европейском патенте N A-262 629 описано применение бисацилфосфиноксида в водно-щелочных проявляемых составах для изготовления печатных форм и штампов для рельефного тиснения.

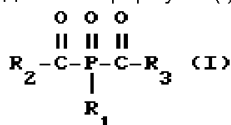
Сведения о других моно- и бисацилфосфиноксидных фотоинициаторах опубликованы в Европейском патенте N A-413 657.

Имеются также две публикации (EP-B-184 095 и EP-B-269 262), в которых защищаются соединения в общем виде, при этом в патенте EP-B-184 095 раскрыто только одно соединение формулы (I) (см. ниже) с R₁-алкил-бис(2,6-дихлорбензоил)децилфосфиноксид. Во втором патенте такие соединения вообще не раскрыты. В обоих патентах приведены примеры применения соединения формулы (I), где R₁ фенильный остаток. Это дает повод предположить, что соединения с R₁-алкил либо по свойствам хуже, либо совсем неэффективны.

Учитывая большую потребность в фотоинициаторах в различных областях, продолжаются поиски новых фотоинициаторов, эффективных по действию и удобных в изготовлении и использовании.

Задача изобретения изыскание таких фотоинициаторов.

Было найдено, что фосфиноксидные соединения формулы (I)



где R₁-C₁-C₁₈-алкил, циклопентил или циклогексил;

R₂ и R₃ независимо друг от друга означают фенил, незамещенный или замещенный одно-четырекратно C₁-C₄-алкилом и/или алкоксилем.

C₁-C₁₈-алкил может иметь прямую или разветвленную цепь и обозначает, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор.-бутил, трет.-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, 2,4,4-триметилпент-1-ил, 2-этилгексил, нонил, децил, додецил или октадецил.

Фенил замещенный одно-четырекратно C₁-C₄-алкилом и/или C₁-C₄-алкоксилем обозначают фенил, толил, диметилфенил, мезитил, тетраметилфенил, этилфенил, диэтилфенил, триэтилфенил, метилэтилфенил, диметилэтилфенил, метоксифенил, диметоксифенил, триметоксифенил, диметоксиметилфенил, метоксиметилфенил, диметилметоксифенил, этоксифенил, диэтоксифенил, диэтоксиметилфенил, пропилметоксифенил, бутоксифенил, дибутоксифенил, бутоксиметоксифенил, этоксиметоксифенил, бутоксиэтоксифенил, предпочтительно мезитил и диметоксифенил.

Предпочтительно R₁-C₁-C₈-алкил или циклогексил, R₂ и R₃ обычно представляют замещенный одно-четырекратно, предпочтительно одно-трехкратно, особенно двух- или трехкратно замещенный C₁-C₄-алкилом и/или C₁-C₄-алкоксилем фенил.

При этом предпочитают соединения формулы (I), где R₂ и R₃ одинаковы.

Интересными соединениями формулы (I) являются также такие, где R₁ обозначает C₁-C₁₈-алкил, например C₁-C₁₂-алкил, особенно C₁-C₈-алкил или циклогексил, и R₂ и R₃ представляют замещенный C₁-C₄-алкилом и/или C₁-C₄-алкоксилем фенил.

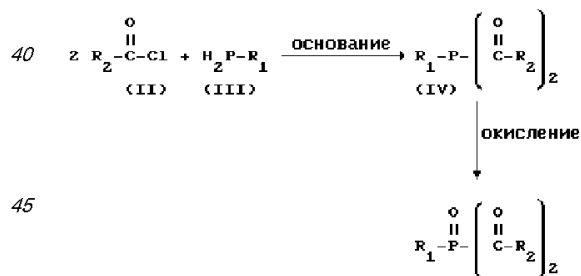
Далее интересными являются соединения формулы (I), где R₁ обозначает C₄-C₈-алкил или циклогексил.

Другими предпочтительными соединениями формулы (I) являются такие, где R₂ и R₃ обозначают замещенный в 2,6- или 2,4,6-положении фенил.

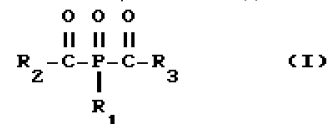
При этом предпочитают соединения формулы (I), где R₂ и R₃ обозначают замещенный C₁-C₄-алкокси, особенно метокси, и/или C₁-C₄-алкилом, особенно метилом фенил.

Другими интересными соединениями формулы (I) являются такие, где R₂ и R₃ обозначают фенил замещенный C₁-C₄-алкокси, особенно метоксифенил.

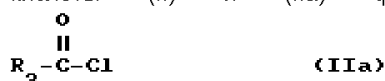
Соединения по изобретению можно получать, например, двойным ацилированием первичного фосфина (III) по меньшей мере 2 эквивалентами хлорангидрида кислоты (II) в присутствии по меньшей мере двух эквивалентов основания и последующим окислением полученного диацилфосфина (IV) до окиси фосфина по схеме



Несимметричные соединения формулы



получают с применением по одному эквиваленту соответственно хлорангидрида кислоты (II) и (IIa) формулы



В качестве основания пригодны, например, третичные амины, щелочные металлы, диизопропиламид лития, щелочные алкоголяты или щелочные гидриды. Первую стадию реакции проводят предпочтительно в растворе. В качестве растворителей применяют прежде всего углеводороды, как, например, алканы, бензол, толуол или ксилол.

После отделения образованного хлорида основания можно выделить выпариванием фосфин (IV) или осуществляют вторую стадию реакции без выделения (IV) с раствором сырого продукта. В качестве окислителей для второй стадии применяют прежде всего перекись водорода и органические перекисные соединения, например, надуксусную кислоту или воздух.

В качестве исходного продукта использовали первичные фосфины (III), которые представляют известные, частично имеющиеся в продаже соединения, или их можно получать по аналогии с известными соединениями (Houben-Weyl. Methoden der Org. Chemie XII/1, 60 63, 1963, G. Thieme-Verlag, Штуттгарт). Хлорангидриды кислоты формулы (II) или (IIa) также получают известными из уровня техники методами.

Соединения формулы (I) по изобретению можно применять в качестве фотоинициатора для фотополимеризации соединений с ненасыщенными этиленовыми связями или смесей, которые содержат такие соединения. Ненасыщенные соединения могут содержать одну или несколько олефиновых двойных связей, могут быть низкомолекулярными (мономерами) или высокомолекулярными (олигомерами).

Примерами для мономеров с двойной связью являются алкил- или гидроксиалкилакрилаты или метакрилаты, как, например, метил-, этил-, бутил-, 2-этилгексил- или 2-гидроксиэтилакрилат, изоборнилакрилат, метил- или этилметакрилат.

Другими примерами для этого являются акрилонитрил, акриламид, метакриламид, N-амещенные (мет)акриламиды, сложные виниловые эфиры, как винилацетат, простые виниловые эфиры, как простой изобутилвиниловый эфир, стирол, алкил- и галогенстиролы, N-винилпирролидон, винилхлорид или винилиденхлорид.

Примерами для мономеров с несколькими двойными связями являются этиленгликоль-, пропиленгликоль-, неопентилгликоль-, гексаметиленгликоль- или бисфенол-А-диакрилат, 4,4'-бис(2-акрилоилоксиэтокси)-дифенилпропан, триметилпропан-триакрилат, пентаэритрит-триакрилат или -тетраакрилат, простой пентаэритдивиниловый эфир, винилакрилат, дивинилбензол, дивинилсукцинат, диаллилфталат, триаллилфосфат, триаллилизотиоцианурат, трис-(2-акрилоилэтил)изоцианурат или простой дивиниловый эфир, например простой триэтиленгликольдивиниловый эфир.

Примерами для высокомолекулярных (олигомеров) многократно ненасыщенных соединений являются акрилированные эпоксидные смолы, акрилированные простые полиэфиры, акрилированные полиуретаны или акрилированные сложные полиэфиры. Другими примерами для ненасыщенных олигомеров являются ненасыщенные полиэфирные смолы, которые получают в большинстве случаев из малеиновой кислоты, фталевой кислоты и одного или нескольких двухатомных спиртов, и которые имеют молекулярные веса приблизительно 500 3000. Такие ненасыщенные олигомеры можно называть также форполимерами.

Другим объектом изобретения является состав, включающий по крайней мере одно фотополимеризующееся соединение мономерного или олигомерного с этиленненасыщенной двойной связью и по меньшей мере фотоинициатор - бисацилфосфиноксид формулы (I), при соотношении, мас. фотоинициатор 0,2 - 5,0; фотополимеризуемое соединение остальное.

При этом часто применяют двухкомпонентные смеси форполимера с многократно ненасыщенными мономерами или трехкомпонентные смеси, которые содержат также еще однократно ненасыщенный мономер. При этом форполимер имеет решающее значение, в первую очередь, для свойств лаковой пленки; благодаря его изменению специалист может оказывать влияние на свойства отвержденной пленки. Многократно ненасыщенный мономер действует как средство сшивки, которое делает лаковую пленку нерастворимой. Однократно ненасыщенный мономер действует как реактивный разбавитель, при помощи которого снижают вязкость, не применяя растворителя.

Такие двух- и трехкомпонентные системы на основе форполимера применяют как для печатных красок, так и для лаков, фоторезистов или других фотоотверждаемых масс.

Ненасыщенные полиэфирные смолы применяют в большинстве случаев в двухкомпонентных системах вместе с однократно ненасыщенным мономером, предпочтительно со стиролом. Для фоторезистов часто применяют специфические однокомпонентные системы, как, например, полималеинимиды, полихальконы или полиимиды, которые описаны в заявке на патент ФРГ N 2 308 830.

Ненасыщенные соединения можно применять также в смеси с нефотополимеризуемыми пленкообразующими компонентами.

Последние могут быть, например, физически осушающими полимерами или их растворами в органических растворителях, как, например, нитроцеллюлоза или ацетобутират целлюлозы. Они также могут быть химически или термически отверждаемыми смолами, как, например, полиизоцианаты, полиэпоксиды или меламиновые смолы. Совместное применение термически отверждаемых смол имеет значение для применения в так называемых гибридных системах, которые в первой стадии фотополимеризуют и во второй стадии сшивают дополнительной термической обработкой.

Фотополимеризуемые смеси кроме фотоинициатора могут содержать различные присадки. Примерами этого являются термические ингибиторы, которые должны препятствовать преждевременной полимеризации, такие как, например, гидрохинон или пространственно затрудненные фенолы. Для повышения стойкости при хранении в темном помещении можно применять, например, соединения меди, соединения фосфора, четвертичные соединения аммония или производные гидросиламина. С целью исключения кислорода из воздуха во время полимеризации можно добавлять парафин

или подобные воскообразные вещества, которые при начале полимеризации мигрируют на поверхности. В качестве светостабилизатора можно добавлять в незначительном количестве ультрафиолетовый абсорбер, как, например, абсорбенты типа бензотриазола, бензофенон-гидроксифенил-s-триазина или оксаланилида. Еще лучшей добавкой являются светостабилизаторы, которые не абсорбируют ультрафиолетовый свет, как, например, пространственно затрудненные амины (HALS).

Для ускорения фотополимеризации можно добавлять амины, как, например, триэтанолламин, N-метилдиэтанолламин, сложный эфир п-диметиламинобензойной кислоты или кетон Михлера. Действие аминов можно усиливать добавкой ароматических кетонов типа бензофенона.

Ускорение фотополимеризации можно далее осуществлять добавкой фотосенсибилизаторов, которые сдвигают или расширяют спектральную чувствительность. К ним, в первую очередь, относятся ароматические карбонильные соединения, как, например, производные бензофенона, тиоксантона, антрахинона и 3-ацилкумарина, а также 3-(арилметил)-тиазолины.

Другими обычными добавками в зависимости от цели применения являются оптические отбеливатели, наполнители, пигменты, красители, смачиватели или вспомогательные средства, способствующие розливу.

Фотоинициаторы по изобретению формулы (I) пригодны особенно для отверждения полимеризуемых масс, содержащих вещества, которые уменьшают светопрозрачность.

Для отверждения толстых и пигментированных покрытий применяется добавка микро-стеклошариков или pulverизированных стекловолокон, как, например, описано в патенте США А-5 013 768.

Таким образом, изобретение относится поэтому и к фотополимеризуемым составам, содержащим:

а) по меньшей мере фотополимеризуемое соединение с ненасыщенной этиленовой связью;

б) в качестве фотоинициатора по меньшей мере соединение формулы (I), причем состав может содержать и, кроме того, еще другой фотоинициатор и/или другие присадки.

Предметом изобретения являются также состав, содержащие в качестве компоненты (а) по меньшей мере растворимое в воде или образующее эмульсию фотополимеризуемое соединение с ненасыщенной этиленовой связью.

Такие отверждаемые излучением водные дисперсии форполимера имеются в продаже во многих вариациях, при этом подразумевают дисперсию из воды и по меньшей мере диспергированного в ней форполимера. Концентрация воды в этих системах составляет, например, 5-80, особенно 30-60. Отверждаемый излучением форполимер или смесь форполимеров содержится, например, в концентрациях от 95 до 20, особенно от 70 до 40 мас. В этих

составах сумма названных для воды и форполимера процентов составляет соответственно 100, вспомогательные и дополнительные вещества добавляют в зависимости от цели применения в различных количествах.

В случае отверждаемых излучением, образующих дисперсию в воде, часто также растворенных пленкообразующих форполимерах речь идет об известных для водных дисперсий форполимерах, иницируемых свободными радикалами моно- или полифункциональных форполимерах с ненасыщенной этиленовой связью, с содержанием С-С-двойных связей от 0,01 до 1,0 моль на 100 г форполимера и имеющих также средний молекулярный вес, например по меньшей мере 400, особенно 500-10000.

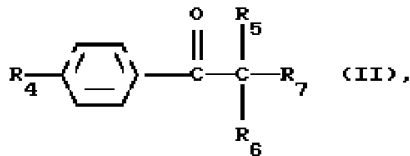
Однако в зависимости от цели применения используют также форполимеры с более высокими молекулярными весами, например применяют содержащие полимеризуемые С-С-двойные связи сложные полиэфиры с кислотным числом максимум 10, содержащие полимеризуемые С-С-двойные связи простые полиэфиры, содержащие гидроксильные группы продукты превращения из содержащего по меньшей мере две пероксидные группы на молекулу полиэпоксида по меньшей мере с α, β -этиленненасыщенной карбоновой кислотой, полиуретан(мет)-акрилатом и содержащие α, β -этиленненасыщенные акриловые остатки акриловые сополимеры, которые описаны в Европейском патенте N А-12 339; можно применять также смеси этих форполимеров. Кроме того, используют описанные в Европейском патенте N А-33 896 полимеризуемые форполимеры (речь идет об аддуктах простого тиоэфира полимеризуемых форполимеров со средним молекулярным весом минимально 600, с содержанием карбоксильных групп 0,2-15% и содержанием 0,01-0,8 моль полимеризуемых С-С-двойных связей на 100 г форполимера).

Другие подходящие водные дисперсии на основе специальных полимеризатов сложного алкилового эфира (мет)акриловой кислоты описаны в Европейском патенте N А-41 125; подходящие, образующие дисперсию в воде, отверждаемые излучением форполимера из уретанаакрилатов можно заимствовать из заявки на патент ФРГ N 29 36 039.

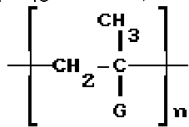
В качестве других добавок эти отверждаемые излучением водные дисперсии форполимеров могут содержать вспомогательные диспергаторы, эмульгаторы, антиокислители, светостабилизаторы, красители, пигменты, наполнители, например, тальк, гипс, кремневую кислоту, рутил, сажу, окись цинка, окиси железа, ускорители реакции, средства способствующие розливу, вещества, придающие скользкость, смачиватели, сгустители, матирующие средства, пеногасители и другие обычные в технологии лаков вспомогательные средства. В качестве вспомогательных диспергаторов применяют водорастворимые высокомолекулярные органические соединения с полярными группами, как, например, поливиниловые спирты, поливинилпирролидон или простые эфиры целлюлозы. В качестве эмульгаторов можно применять неионные, в случае необходимости также ионные эмульгаторы.

в определенных случаях может быть выгодным применение смесей двух или более фотоинициаторов по изобретению. Кроме того, можно применять смеси известных фотоинициаторов, например смеси с бензофеноном, производными ацетофенона, простыми бензоиновыми эфирами, бензилкеталами, окисями моноацилфосфида, другими окисями бесацилфосфида, сложными перэфирами или титаноценами.

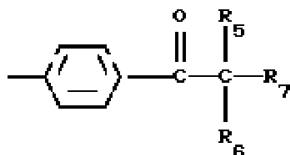
В связи с этим предметом изобретения являются также предпочтительные составы, в которых дополнительные фотоинициаторы представляют соединения формулы (II)



где R₄ обозначает водород, C₁-C₁₈-алкил, C₁-C₁₈-алкокси, -OCH₂CH₂-OR₈ или группу

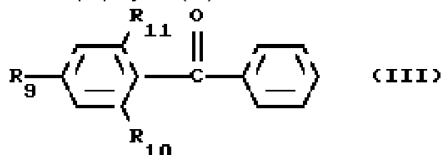


где n имеет значение от 2 до 10 и G обозначает остаток



R₅ и R₆ независимо друг от друга обозначают C₁-C₆-алкил, фенил, C₁-C₁₆-алкоксил; или R₅ и R₆ вместе с атомом углерода, с которым они связаны, образуют циклогексильное кольцо;

R₇ представляет гидроксил, C₁-C₁₆-алкоксил, причем R₅, R₆ и R₇ не все одновременно обозначают C₁-C₁₆-алкоксил, и R₈ обозначает водород, и/или формулы (III)



где R₉, R₁₀ и R₁₁ независимо друг от друга обозначают водород или метил, или их смеси.

Предпочтительны составы, в которых в формуле (II) R₅ и R₆ независимо друг от друга обозначают C₁-C₆-алкил, или вместе с атомом углерода, с которым они связаны, образуют циклогексильное кольца, а R₇ означает гидроксил.

Представляют интерес, прежде всего, составы, как описано выше, которые содержат смеси фотоинициаторов формул (I), (II) и/или (III), и при комнатной температуре жидкие.

При этом содержание соединений формулы (I) в смеси обычно составляет 5 - 95 предпочтительно 30 - 70

Предпочтителен состав, в котором в соединении формулы (I) R₁ обозначает н-бутил, изобутил или 2,4,4-триметилпент-1-ил, R₂ и R₃ одинаковы и обозначают 2,6-диметоксифенил или 2,4,6-триметилфенил, а в соединениях

формулы (II) R₅ и R₆ одинаковы и обозначают метил, и R₇ гидроксильная или изопропоксигруппа, а также состав, содержащий соединения формулы (I), где R₁ обозначает н-бутил, изобутил или 2,4,4-триметилпент-1-ил, R₂ и R₃ одинаковы и обозначают 2,6-диметоксифенил или 2,4,6-триметилфенил, и смесь соединений формулы (III) с R₉ и R₁₀ обозначающими водород, и с R₁₁, обозначающими метил, до 20 и соединений формулы (III) с R₉, R₁₀, R₁₁, обозначающими метил, до 80

C₁-C₆-алкокси обозначает, например, разветвленный или неразветвленный алкокси, как, например, метилокси, этилокси, н-пропилокси, изопропилокси, н-бутилокси, изобутилокси, втор.бутолокси, трет.бутилокси, пентилокси, гексилокси, гептилокси, октилокси, 2,4,4-триметилпент-1-илокси, 2-этилгексилокси, нонилокси, децилокси, додецилокси.

Получение соединений формул (II) и (III) общеизвестно и часть соединений имеется в продаже. Получение олигомерных соединений формулы (II) описано, например, в Европейском патенте N A-0161 463, описание получения соединений формулы (II) можно заимствовать, например, из Европейского патента N A-209 831.

Фотополимеризуемые составы можно применять для различных целей, например, такие как печатную краску, как прозрачный лак, как белый лак, например, для дерева или металла, как лакокрасочный материал, между прочим, для бумаги, дерева, металла или пластмассы, как пестропигментированный лак, как отверждаемое дневным светом покрытие для зданий и маркировок улиц, для получения прозрачных или пигментированных водных дисперсий, для фотографических репродукционных процессов, для способов видеозаписи или для получения печатных пластин, которые можно проявлять при помощи органических растворителей или водной-щелочи, для получения масок для трафаретной печати, как зубные пломбы, как клеящие вещества, как травильные непроводящие покровные материалы или постоянные непроводящие покровные материалы и как маски останова припоа для печатных электронных схем, для изготовления трехмерных предметов отверждением массы (отверждение ультрафиолетовыми лучами в прозрачных формах) или по способу стереолитографии, как описано, например, в патенте США N 4,575,330, для получения многослойных материалов (например, стирольных сложных полиэфиров, которые в случае необходимости могут содержать стекловолокна и другие вспомогательные вещества) и других толстослойных масс, для покрытия или уплотнения электронных частей или как покрытия для оптических волокон.

фотоотверждаемые составы по изобретению применяют, например, как покрытия для субстратов любого вида, например, древесины, бумаги, керамики, пластмассы, как сложные полиэфиры и ацетатцеллюлозные пленки и металлы, как медь и алюминий, на которые фотополимеризацией необходимо нанести защитный слой или рисунок.

Покрытие субстратов можно осуществлять нанесением на него жидкого состава, раствора или суспензии. Это осуществляют, например, погружением, намазыванием кистью, опрыскиванием или реверсивным покрытием. Наносимое количество (толщина слоя) и вид субстрата (подложка) зависят от желательной области применения. В качестве подложек для фотографической записи информации служат, например, пленки из сложного полиэфира, ацетата целлюлозы или покрытие пластмассовой бумаги; для офсетных печатных форм специально обработанный алюминий и для изготовления печатных схем кашированные медью ламинаты. Толщина слоя для фотографических материалов и офсетных печатных форм составляет в общем приблизительно 0,5-10 мкм. При совместном применении растворителей последние удаляют после покрытия.

Большое значение фотоотверждение имеет для печатных красок, так как время сушки связующего вещества является важным фактором для скорости изготовления графических изделий и должно составлять величину порядка долей секунды. Особое значение для офсетной печати имеют отверждаемые ультрафиолетовыми лучами краски.

Смеси по изобретению с успехом применяются также для изготовления печатных форм для флексографской печати или типографской печи, при этом применяют, например, смеси растворимых линейных полиамидов или стирол/бутадиеновый каучук с фотополимеризуемыми мономерами, например акриламидами или сложными акриловыми эфирами, и с фотоинициатором. Пленки и пластины из этих систем (мокрые или сухие) экспонируют над негативом (или позитивом) оригинала и неотвержденные части элюируют затем подходящим растворителем. Проявление можно осуществлять как в органическом растворителе, так и в водно-щелочной среде.

Другой областью применения фотоотверждения является нанесение покрытий на металлы, например при покрытии лаком листов и тубиков, банок или колпачков для бутылок, а также фотоотверждение на покрытиях из синтетического материала, например покрытия для полов или для стен на основе поливинилхлорида (PVC).

Примерами для фотоотверждения бумажных покрытий являются покрытия бесцветным лаком этикеток, футляров граммофонных пластинок или книжных обложек.

Важное значение имеет также применение фотоотверждаемых составов для способа получения иллюстраций и для оптического изготовления носителей информации, при этом нанесенный на носитель слой (мокрый или сухой) облучают через фотомаску коротковолновым светом и незаэкспонированные участки слоя удаляют обработкой растворителем (=проявитель). Нанесение фотоотверждаемого слоя можно осуществлять также способом электроосаждения на металл. Облученные места представляют сшитые полимеры и благодаря этому нерастворимы и остаются на носителе. При соответствующем

окрашивании образуются видимые изображения. Если носитель представляет металлизированный слой, то металл после облучения и проявления на необлученных местах можно вытравливать или усиливать гальванизацией. Таким путем можно изготавливать печатные электронные схемы и фоторезисты.

Полимеризацию осуществляют известными методами фотополимеризации облучением солнечным светом или светом, который богат коротковолновыми лучами. В качестве источников света применяют, например, ртутные излучатели среднего, высокого и низкого давления, сверхактиничные люминесцентные лампы, металл-галогенидные лампы или лазеры, у которых максимум эмиссии лежит в области 250-450 нм.

Источники лазерного излучения имеют то преимущество, что не требуются фотомаски, так как управляемый лазерный луч записывает прямо на отверждаемый слой. В случае комбинации с фотосенсибилизаторами можно применять также длинноволновый свет или лазерные лучи до 600 нм.

Таким образом, предметом данного изобретения является также способ получения покрытий нанесением фотополимеризуемого состава, включающего по меньшей мере одно фотополимеризуемое мономерное или олигомерное соединение с этиленненасыщенной связью, и по меньшей мере один фотоинициатор формулы (I) в количестве 0,2-5,0 мас. считая на состав с последующими облучением нанесенного состава.

Нанесенные на фотополимеризуемое мономерное или олигомерное соединение с этиленненасыщенными двойными связями фотоинициаторы формулы (I) затем облучают светом в области 200-600 нм.

Фотоинициаторы по изобретению имеют высокую реактивность и при их применении получают покрытые лаком поверхности с хорошими показателями блеска. Ввиду незначительной склонности к пожелтению соединения по изобретению особенно пригодны для применения в белых лаках их способность отверждать толстые слои делает возможным их применение для изготовления печатных форм и соединительных элементов из разных материалов. При хранении отвержденных составов по изобретению на дневном свете можно еще больше повышать их твердость и еще больше снижать коэффициенты изменения цвета.

Нижеследующие примеры поясняют изобретение, при этом данные в частях и процентах (как в остальном описании, так и в формуле изобретения) относятся к весу, если отсутствуют другие указания.

Пример 1. Получение бис(2,4,6-триметилбензоил)изобутилфосфиноксида.

В раствор из 31,9 мл (0,225 моль) диизопропиламина в 80 мл тетрагидрофурана прикапывают в течение 40 мин в атмосфере азота при 0°C 140,6 мл (0,225 моль, 1,6M) бутиллития. Этот раствор закапывают при -30°C в течение 90 мин в раствор и 41,1 г (0,225 моль) 2,4,6-триметилбензоилхлорида и 12 мл (0,102 моль) изобутилфосфина в 200 мл тетрагидрофурана. После 2 ч перемешивания при -30°C оставляют желтый раствор для

нагревания до комнатной температуры и промывают один раз водой. Органическую фазу сушат с сульфатом магния, фильтруют и сгущают на ротационном испарителе. Остаток растворяют в 200 мл толуола и смешивают с 11,6 г (0,102 моль) 30-ной перекиси водорода. После 2 ч перемешивания промывают дополнительно сначала водой, затем насыщенным раствором бикарбоната натрия. После этого сушат с сульфатом магния, фильтруют и сгущают раствор на ротационной испарителе. После кристаллизации из гексана получают 27,8 г (68,5% от теории) вышеназванного соединения в виде желтого порошка, при этом т. пл. составляет 85-86°C.

Элементный анализ

Вычислено, С 72,34; Н 7,84

Найдено, С 72,13; Н 7,94.

Пример 2. Получение бис(2,6-диметоксибензоил)-н-бутилфосфиноксида.

В раствор 44,1 г (0,22 моль) 2,6-диметоксибензоилхлорида в 200 мл толуола прикапывают при 100-110°C в течение 60 мин смесь из 18 г (0,10 моль), 50-ного в толуоле) н-бутилфосфина и 30,7 мл (0,22 мол) триэтиламина. После 6 ч перемешивания при 100-110°C оставляют образованную суспензию для охлаждения до комнатной температуры, разбавляют толуолом и промывают сначала один раз водой, затем один раз насыщенным раствором бикарбоната натрия. Органическую фазу смешивают с 11,3 г (0,10 моль) 30-ной перекиси водорода и перемешивают 2 ч при 40°C. После этого дополнительно промывают водой и насыщенным раствором бикарбоната натрия, сушат с сульфатом магния, фильтруют и сгущают на ротационном испарителе. После кристаллизации из уксусного эфира получают 30,2 г (69,6 от теории) вышеназванного соединения в виде желтого порошка; т. пл. 151-152°C.

Элементный анализ

Вычислено, С 60,83; Н 6,26;

Найдено, С 60,84; Н 6,35.

Примеры 3-25. Соединения примеров 3-25 получают аналогично соединению примера 1 (метод А) или соединению 2 (метод В), с применением соответственно замещенных бензоилхлоридов и фосфинов.

Соединения и их аналитические данные показаны в табл. 1.

Пример 39. Получение

2,6-диметоксибензоил-2,4,6-триметилбензоил-н-бутилфосфиноксида. В раствор 9,1 г (0,05 моль) 2,4,6-триметилбензоилхлорида 100 мл толуола прикапывают в течение 10 мин в атмосфере азота при 100-110°C смесь из 9,0 г (0,05 моль, 50-ного в толуоле) н-бутилфосфина и 10,1 г (0,10 моль) триэтиламина. После 3 ч перемешивания при 100-110°C в течение 30 мин при неизменной температуре прикапывают раствор из 10 г (0,05 моль) 2,6-диметилбензоилхлорида в 50 мл толуола. Еще через 5 ч перемешивания при 100-110°C образованную желтоватую суспензию оставляют для охлаждения до комнатной температуры и промывают один раз водой и один раз бикарбонатом натрия. Органическую фазу смешивают с 5,7 г (0,05 мол) 30-ной перекиси водорода и перемешивают 2 ч при 60°C. После этого

дополнительно промывают водой и насыщенным раствором бикарбоната натрия, сушат с сульфатом магния, фильтруют и сгущают на ротационном испарителе. После очистки при помощи хроматографии (растворитель: гексан/уксусный эфир 1:1) и последующей кристаллизации из циклогексана получают 1,80 г (8,7 от теории) указанного в заголовке соединения в виде желтого порошка с точкой плавления 94-96°C.

Элементный анализ

Вычислено, С 66,33; Н 7,02

Найдено, С 65,61; Н 7,04.

Пример 40. Реактивность фотоинициатора в белом лаке.

Фотоинициаторы в концентрациях 0,5 и 1 мас. вводят в рецептуру белого лака, состоящую из:

67,5 ч. Эбекрил 830 (полиэфиракрилат фирмы UCB, Бельгия)

5,0 ч. гександиолдиакрилата

2,5 ч. триметилпропантриакрилата и

25,0 ч. двуокиси титана (R-TC2) типа рутила.

Пробы при помощи 100 мкм-ракели с зазором наносят на стружечные плиты и отверждают при помощи 80 Вт/см ртутной лампы среднего давления (типа Гановиа) при скорости ленты 10 м/мин. Определяют количество прогонов до достижения прочности на истирание. На отвержденным таким путем слоях белого лака сразу после отверждения измеряют твердость по маятниковому прибору по Кенигу (ДИН 53157). Затем дополнительно облучают под действием четырех ламп 40 Вт (Филипс TL 03) и через 15 мин или 16 ч снова определяют твердость по маятниковому прибору. Коэффициент "Yellowness" по ASTM D 1925-70 измеряют через 16 ч.

Твердость по маятниковому прибору и прочность на истирание являются критерием для реактивности испытываемого фотоинициатора: чем меньше количество прогонов для достижения прочности на истирание и чем выше величины измерения твердости по маятниковому прибору, тем реактивнее фотоотвердитель. Критерием для пожелтения являются коэффициенты "Yellowness": чем меньше эти величины, тем незначительнее пожелтение испытываемой рецептуры.

Результаты измерений названы в табл. 2.

Пример 41. Реактивность фотоинициатора в белом лаке.

Вначале приготавливают белый лак из 75 ч. рецептуры, состоящей из 99,5% Roskydal UV 502 F (BAYER AG, ФРГ) (содержит 65% ненасыщенного полиэфира и 35% стирола), 0,5% Бик 300 (Вук-Mallinckrodt) и 25 ч. двуокиси титана. Фотоинициаторы вводят в смесь в указанных концентрациях встряхиванием с шариками (при 2 мас. фотоинициатора) или перемешиванием при 50°C (при 1,5 мас. фотоинициатора). Затем состав наносят при помощи 150 мкм-ракели с зазором на стружечные плиты и предварительно облучают 1,5 мин при помощи четырех 40 Вт-ламп (Philips TL 03). Дальнейшее отверждение происходит в двух вариантах экспонирования: а) Пробы экспонируют при скорости ленты 10 м/мин два раза под действием 80 Вт/см ртутной лампы среднего давления (типа Гановиа). б) Пробы отверждают со скоростью ленты 3 м/мин два

раза под действием 120 Вт/см, плавление D, и 80 ватт/см ртутной лампы среднего давления (типа Гановиа), которые расположены последовательно.

Затем измеряют твердость по маятниковому прибору по Кенигу (DIN 53157) двух отвержденных слоев сразу, через 15 мин и через 16 ч дополнительного экспонирования под действием 40 Вт ламп- (Philips TL 03). При этом чем выше величины, тем лучше отвержден состав. Пожелтение (коэффициент "Yellowness"; YI) слоев определяют через 16 ч дополнительного экспонирования по ASTM D 1925-70. При этом чем ниже величины, тем меньше пожелтение слоя.

Результаты облучения варианта а) представлены в табл. 3.

Результаты облучения варианта б) приведены в табл.4.

Пример 42. Реактивность фотоинициатора в белом лаке. Приготавливают фотополимеризуемый состав из:

13,5 ч. ©Эбекрил 830 (полиэфиракрилат фирмы "UCB", Бельгия);

0,5 ч. триметилпропан-трисакрилата (Degussa);

1,0 ч. 1,6-гександиол-диакрилата (Rohm);

5,0 ч. двуокиси титана (типа Рутила, ©R-TC 2 фирмы "Tioxide", Франция).

К этому составу добавляют смеси фотоинициатора из примера 14(A) с 1-бензоил-1-гидрокси-1-метилэтаном (B) в количествах, которые взяты из таблицы 5. Состав наносят с толщиной слоя 100 мкм на алюминиевые листы и полученные таким путем пробы облучают при помощи ртутной лампы среднего давления (80 Вт/см, тип Гановиа). При этом пробы пропускают на конвейерной ленте, которая движется со скоростью 10 м/мин, под лампой до тех пор, пока не образуется прочный на стирание лаковый слой. При этом чем меньше число прогонов (n), тем лучше действие испытываемых фотоинициаторов или смесей фотоинициаторов. Пожелтение проб определяют как коэффициент "Yellowness" по ASTM D 1925-70. При этом чем меньше величина, тем незначительнее пожелтение пробы. Пожелтение измеряют сразу после отверждения, после дополнительного облучения 15 мин и 16 ч под 4 лампами типа TL 40/03 (40 Вт, Филипс).

Результаты обобщены в табл.5.

Пример 43. Реактивность фотоинициатора в белом лаке.

Вначале приготавливают фотополимеризуемый состав из:

99,5 ч. ©Roskydal UV 502 A (раствор UPES/стирол, фирмы BAYER; содержит 35% стирола и 25% рутила-двуокиси титана),

0,5 ч. ©Вук 300 (вспомогательное средство, улучшающее розлив; эфира Вук-Mallinckrodt).

К этому составу примешивают смеси инициаторов

(C) [= 50% фотоинициатора из примера 14 + 50% 1-бензоил-1-гидрокси-1-метилэтана]

(D) [= 33 фотоинициатора из примера 14 + 67% 1-бензоил-1-гидрокси-1-метилэтана] в указанных в таблице 6 количествах.

Состав наносят с толщиной слоя 150 мкм на стружечные плиты и отверждают при различных условиях облучения.

1) Пробы предварительно облучают 1,5 мин при помощи 4 ламп типа TL 40/03 (40 Вт;

Philips). После этого производят отверждение под действием 80 Вт/см ртутной лампы среднего давления, причем пробу прогоняют один раз со скоростью 3 м/мин под лампой.

2) Для отверждения пробы прогоняют без предварительного облучения один раз под двумя 80 Вт/см ртутными лампами среднего давления со скоростью 3 м/мин. В качестве критериев оценки измеряют твердость по маятниковому прибору по Кенигу (DIN 53157), коэффициент "Yellowness" по ASTM D 1925-70 и показатель блеска при 20 и 60°.

Результаты обобщены в табл. 6.

Пример 44. Реактивность фотоинициатора в прозрачном лаке.

В 100 ч. ©Roskydal UV 502 (ненасыщенная полиэфирная смола, растворенная приблизительно до 80% в бутилацетате, фирма BAYER) растворяют фотоинициаторы в указанных в табл. 7 концентрациях. При этом применяют фотоинициаторы из примеров 1 и 22, а также 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-он (E).

Составы наносят с толщиной слоя 100 мкм на стружечные плиты и сушат 1 мин при 50 °С. Отверждение осуществляют облучением при помощи двух 80 Вт/см ртутных ламп среднего давления, причем пробы прогоняют при скорости ленты 20 м/мин под лампами. Для определения реактивности измеряют число прогонов (n), которое необходимо, чтобы достигнуть прочной на стирание поверхности. Кроме того, определяют твердость по маятниковому прибору по Кенигу (DIN 53157) и коэффициент "Yellowness" по ASTM D 1925-70 проб. Твердость по маятниковому прибору измеряют дополнительно после n+1-прогонов экспонирования проб.

Результаты можно получить из табл. 7.

Пример 45. Изготовление флексографской печатной формы.

а) 1,13 ч. ©Irganox 565 (антиокислитель;

Циба-Гейги, Швейцария), 0,03 ч. ©Ceres Black (пигмент, суданский черный

N 86015; Fluka, Швейцария) и 0,6%

испытываемого фотоинициатора растворяют при температуре максимально 50°С при

30-минутном перемешивании в 41,54 ч.

1,6-гександиолдиакрилата (ГДДА). 332,30 ч. ©Cariflex TR 1107 (блок-полимеризат из

полиизопрена и полистирола; Shell Chemie, Голландия) с 2 г избытка расправляют в

течение 10 мин при 140°С на каландре до

свальцованного листа. При 110°С начинают

прикапывать составленный предварительно

ГДДА-раствор. Прикапывание продолжается

около 15 мин. После этого весь состав

гомогенизируют еще 15 мин при 100°С на

каландре. После извлечения из каландра

между двумя тефлоновыми пленками кладут

грубый лист и охлаждают в охлажденном

водой прессе при давлении 100 кПа/см². 70

гм листа вставляют в пресс-раму толщиной 2

мм между двумя полиэфирными пленками 76

мкм и прессуют до плит толщиной 2 мм,

причем "сэндвич" сначала нагревают 1 мин

без применения давления между

поверхностями второго предварительно

подогретого до 90°С пресса, а затем

прессуют 10 мин при давлении 200 кПа/см².

Затем "сэндвич" охлаждают в первом охлажденной водой до 15°C прессе 10 мин и прессуют при давлении 200 кПа/см² и, наконец, вырезают из пресс-рамы.

б) Теперь для определения оптимального времени экспонирования для образования цоколя от покрытой с обеих сторон полиэфирной пленкой плиты отрезают полосу 4 x 24 см. Эту полосу с перемещением маски между девятью ступенями экспонирования постепенно, каждые 20 с, облучают в экспонометре фирмы BASF Nyloprint Nyloprint 2051-лампами в 20 Вт. При этом на полоске образуется образец отверждения из 10 отрезков, которому соответствуют времена экспозиции 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 и 180 с. Плиту поворачивают и в продольном направлении покрывают среднюю полосу шириной 1,5 см. Всю конструкцию покрывают тонкой прозрачной для ультрафиолетовых лучей пленкой, засасывают вакуумом на стол для экспонирования и экспонируют в течение 6 минут. Экспонированную плиту проявляют, причем недостаточно сшитые участки промывают в круглом скруббере BASF-Nyloprint при 20°C промывочным раствором из 4:1 смеси из тетрахлорэтилена и n-бутанола. Через 5 мин после одночасовой сушки при 80°C в сушильной печи с циркуляцией воздуха плиту для фиксации погружают в 0,4-ный водный раствор 1,15-ного тиосульфата натрия/карбоната натрия. Затем промывают 30 с деионизированной водой, производят оценку средней полосы обработанной таким путем плиты, определяют время экспонирования, которое приводит к образованию цоколя 1400 мкм (время экспонирования обратной стороны).

в) Кусок изготовленной, как в п. а), "сэндвич"-плиты цельной поверхностью экспонируют с определенным в п. б) временем экспонирования для образования цоколя плиты. После этого плиту поворачивают, удаляют полиэфирную пленку и наносят испытываемый негатив с четырьмя полями. Экспонирование четырех тест-полей испытываемого негатива осуществляют постепенно с применением перемещаемой маски. Первое поле экспонируют 6 мин, время экспонирования полей 2-4 повышается соответственно на минуту. Проявление и фиксирование плиты осуществляется как описано выше. После этого плиту на обеих сторонах экспонируют еще 6 мин цельной поверхностью. Определяют время экспонирования для достижения чистоты цвета 2 (время экспонирования передней стороны).

Результаты приведены в табл. 8.

Пример 46. Реактивность фотоинициатора в составе диакрилата.

В 100 ч. ®Эбекрил 150 (диакрилат фирмы UCSB, Бельгия) вводят соответственно 2 ч. и 5 ч. фотоинициатора соединения из примера 1. Смеси наносят при помощи 100 мкм-ракели с зазором на стеклянные пластинки и отверждают при помощи двух ртутных ламп среднего давления с мощностью 80 Вт/см. Пробу с двумя частями инициатора отверждают со скоростью ленты 10 м/мин, а пробу с пятью частями инициатора со скоростью ленты 30 м/мин. Затем измеряют твердость по маятниковому прибору по Кенигу

(DIN 53157) прочных на истирание слоев.

Результаты приведены в табл. 9.

Пример 47. Реактивность фотоинициатора в белом лаке.

Приготавливают фотополимеризуемый состав из:

13,5 ч. ®Эбекрил 830 (полиэфиракрилат фирмы UCSB, Бельгия);

0,5 ч. триметилпропантриакрилата (Degussa);

1,0 ч. 1,6-гександиолдиакрилата (Rohm) и

50 ч. двуокиси титана типа рутила ®R TC2 фирмы "Tioxide", Франция).

К этому составу добавляют при перемешивании смеси указанных в таблице десяти фотоинициаторов в приведенных там количествах. Состав наносят на алюминиевые листы слоями толщиной в 100 мкм. Полученные таким образом пробы облучают под комбинацией ламп с мощностью 120 Вт/см, плавление D6 и под ртутной лампой среднего давления с мощностью 80 Вт/см (типа Гановиа) при скорости ленты 7 м/мин. После отверждения определяют твердость по маятниковому прибору по Кенигу (DIN 53157).

Результаты приведены в табл. 10.

Пример 48. Получение фоторезиста.

Следующие компоненты смешивают при перемешивании до получения гомогенного раствора:

22,10 ч. полимера ®Скрипсет 550 (фирмы "Монсанто");

8,81 ч. акрилата ®SR 454 (фирмы

"Сартомер");

3,67 ч. акрилата ®Эбекрил 220;

0,30 ч. антивспенивателя Бик 320;

0,04 ч. способствующего розливу средства

Мультифлау;

0,09 ч. красителя синего цвета Оразоль GN (Циба-Гейги АГ);

1,93 ч.

бис(2,4,6-триметилбензоил)-изобутил-фосфин оксида (фотоинициатор из примера 1);

0,19 ч. Квантакура ITX (смесь из 2-изопропилтиоксанта и

4-изопропилтиоксанта);

0,13 ч. бис-диэтиламино-бензофенола и

62,73 ч.

растворителя-метоксипропилацетата.

Полученный таким образом раствор фильтруют и наносят при помощи

проволочной ракели (К-бар, coater, 36 мкм) на слоистый эпоксидный стеклопластик,

кашированный медью (18 мкм медь).

Субстрат с нанесенным таким образом покрытием высушивают сначала 5 мин при

комнатной температуре, а затем 5 мин при 80 °С, причем получают резистивную пленку

с толщиной слоя 8-10 мкм. На этот слой наносят стандартный тест-негатив с 21

градациями различной оптической плотности (клин Стоуффера). Экспонирование

производят в течение 10 с имеющейся в продаже ртутной лампой высокого давления

7000 W, легированной галогенидом металла (ORC Принтер 680 GW). Экспонированную

пластинку проявляют в имеющемся в продаже непрерывно работающем проявителе с 1-ным

водным раствором карбоната натрия при 30 °С. Изображение на резисте показывает в

качестве последней градации Стоуффера N 5. На этом изображении структуры с диаметром 10 мкм имеют хорошее

разрешение. После травления раствором CuCl_2/HCl при 45°C получают изображение на меди, на котором структуры с диаметром 25 мкм имеют хорошее разрешение.

Пример 49. По 2 ч. каждой из указанных в табл. 11 смесей фотоинициаторов вводят в состав из 99,5 ч. Roskydal 502 A (содержащий 65% ненасыщенного сложного полиэфира и 35% стирола; фирма "Байер") и 0,5 ч. Бик 300 (вспомогательное средство, способствующее розливу; фирма "Бик-Маллинкродт"). При помощи 200 мкм-ракели с зазором наносят на светло-грунтованные стружечные плиты слои и отверждают при скорости ленты 3 м/мин под двумя ртутными лампами среднего давления с мощностью 80 Вт/см. Затем измеряют твердость по маятниковому прибору по Кенигу (ДИН 53157) прочных на истирание слоев.

Результаты приведены в табл. 11.

Пример 50. Реактивность в белом лаке с содержанием полиэфиракрилата

Отверждаемый ультрафиолетовым излучением белый лак получают смешиванием:

67,5 ч. полиэфиракрилата типа олигомера Эбекрил 830 , УСБ, Бельгия);

5,0 ч. гександиолдиакрилата;

2,5 ч. триметилпропантриакрилата;

25,0 ч. двуокиси титана типа рутила R-TC2 , Тиоксид, Франция).

В качестве фотоинициатора в этот состав вводят

2,6-диметоксибензоил-2,4,6-триметилбензоил-н-бутил-фосфиноксид (то есть, соединение из примера 39) в концентрации 2 мас.

Лак наносят при помощи 100 мкм-ракели с зазором на coil-coated алюминиевый лист, после чего отверждают. Отверждение осуществляют путем трехкратного пропускания пробы на конвейерной ленте, продвигающейся со скоростью 10 м/мин, под ртутной лампой среднего давления с мощностью 80 ватт/см (типа Гановия, США). Затем определяют твердость по маятниковому прибору по Кенигу (ДИН 53157) в (s) и блеск по ASTM Д 523. Твердость по маятниковому прибору является мерой полного отверждения состава. При этом чем выше величины, тем эффективнее отверждение. Величины блеска измеряют под углами падения 20° и 60° . Долю отраженного света указывают в При этом чем выше величины, тем лучше блеск. После первого определения твердости по маятниковому прибору и блеска дополнительно облучают под шестью ртутными лампами низкого давления типа TL 40W/03 ("Филипс"; максимум эмиссии 430 нм) и через 16 ч снова определяют твердость по маятниковому прибору и блеск.

Результаты приведены в табл. 12.

Сравнительные опыты.

В следующих опытах сравниваются соединения аналогичной структуры, описанные в европейском патенте EP-B-184 095, с предлагаемыми соединениями (табл. 13).

Метод испытания.

Отверждаемый ультрафиолетовым излучением белый лак получают смешиванием:

67,5 ч. полиэфиракрилата типа олигомера Эбекрил 830 , УСБ, Бельгия);

560 ч. гександиолдиакрилата;

2,5 ч. триметилпропантриакрилата;

25,0 ч. двуокиси титана типа рутила R-TC2 , "Тиоксид", Франция).

Испытуемые фотоинициаторы вводят в этот состав в концентрациях 1 и 0,75 мас.

Лак наносят при помощи 100 мкм-ракели с зазором на coil-coated алюминиевый лист, после чего отверждают. Отверждение осуществляют путем шести и семикратного пропускания пробы на конвейерной ленте, продвигающейся со скоростью 10 м/мин, под ртутной лампой среднего давления с мощностью 80 Вт/см (типа Гановия, США). Затем определяют блеск по ASTM Д 523. Величины блеска измеряют под углами падения 20° и 60° . Долю отраженного света указывают в При этом чем выше величины, тем лучше блеск. После первого определения блеска дополнительно облучают под шестью ртутными лампами низкого давления типа TL 40W/03 ("Филипс"; максимум эмиссии 430 нм) и через 16 ч снова измеряют величины блеска.

Результаты приведены в табл. 14.

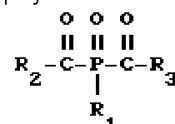
Величины подтверждают превосходство предлагаемых соединений по сравнению с известными соединениями аналогичной структуры.

Величины блеска белых лаков, отвержденных предлагаемыми алкилфосфиноксидами, значительно превышают величины блеска белых лаков, отвержденных известным соединением.

Это неожиданный эффект, который не стал очевидным из вышеуказанного европейского патента.

Формула изобретения:

1. Бисацилфосфиноксиды общей формулы I



где R_1 C_1 C_{18} -алкил, циклопентил или циклогексил;

R_2 и R_3 независимо друг от друга фенил, незамещенный или замещенный одно-четырекратно C_1 C_4 -алкилом и/или C_1 - C_4 -алкоксиллом.

2. Соединения по п.1, где R_2 и R_3 одинаковые.

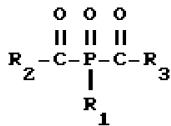
3. Соединения по пп. 2, где R_1 C_1 C_8 -алкил или циклогексил и R_2 и R_3 фенил, замещенный C_1 - C_4 -алкилом и/или C_1 C_4 -алкоксиллом.

4. Соединения по п.3, где R_1 C_4 C_8 -алкил или циклогексил.

5. Соединения по п.2, где R_2 и R_3 фенил, замещенный в положениях 2, 6 или 2, 4, 6.

6. Соединения по п.1, где R_2 и R_3 фенил, замещенный C_1 C_4 -алкоксиллом, особенно метоксиллом.

7. Состав, включающий по меньшей мере одно фотополимеризуемое мономерное или олигомерное соединение с этиленненасыщенной двойной связью и по меньшей мере один фотоинициатор, отличающийся тем, что в качестве фотоинициатора он содержит бисацилфосфиноксиды формулы



где R₁ C₁ C₁₈-алкил, циклопентил или циклогексил;

R₂ и R₃ независимо друг от друга фенил, незамещенный или замещенный одно-четырекратно C₁ C₄-алкилом и/или C₁ - C₄-алкоксилем,

при следующем соотношении компонентов, мас.

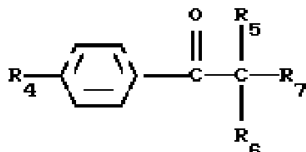
Бисацилфосфиноксид 0,2 5,0

Фотополимеризуемое соединение

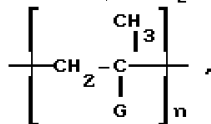
Остальное

8. Состав по п.7, отличающийся тем, что он содержит дополнительные фотоинициаторы и/или присадки.

9. Состав по п. 8, отличающийся тем, что дополнительный фотоинициатор представляет собой соединение формулы II

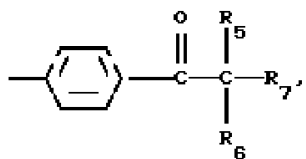


где R₄ водород, C₁ C₈-алкил, C₁ - C₈-алкоксил, -OCH₂CH₂-OR₈ или группа



где n 2 10;

G остаток

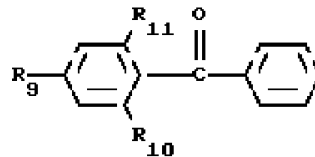


где R₅ и R₆ независимо друг от друга C₁ - C₆-алкил, фенил или C₁ C₁₆-алкоксил или R₅ и R₆ вместе с атомом углерода, с которым они связаны, образуют циклогексильное кольцо;

R₇ гидроксильный или C₁ C₁₆-алкоксильный остаток, причем R₅, R₆ и R₇ не все одновременно обозначают C₁ C₁₆-алкоксил;

R₈ водород,

и/или формулы III



где R₉, R₁₀ и R₁₁ независимо друг от друга водород или метил, или их смеси.

10. Состав по п.9, отличающийся тем, что в соединении формулы II R₅ и R₆ независимо друг от друга C₁ C₆-алкил, или вместе с атомом углерода, с которым они связаны, образуют циклогексильное кольцо, а R₇ гидроксил.

11. Состав по п.9, отличающийся тем, что количество соединений формулы I в смеси с соединениями формулы II и/или формулы III составляет 5 95%

12. Состав по п.9, отличающийся тем, что он содержит соединение формулы I, где R₁ н-бутил, изобутил или 2,4,4-триметилпент-1-ил, R₂ и R₃ одинаковые, 2,6-диметоксифенил или 2,4,6-триметилфенил, а в соединениях формулы II R₅ и R₆, одинаковые, метил, R₇ - гидроксильная или изопропокси-группа.

13. Состав по п.9, отличающийся тем, что он содержит соединение формулы I, где R₁ н-бутил, изобутил или 2,4,4-триметилпент-1-ил, R₂ и R₃ одинаковые, 2,6-диметоксифенил или 2,4,6-триметилфенил, и смесь соединений формулы III, в которой содержатся соединения формулы III с R₉ и R₁₀,

обозначающими водород, и с R₁₁, обозначающим метил, до 20% и соединений формулы III с R₉, R₁₀ и R₁₁, обозначающими метил, до 80%

14. Способ получения покрытий нанесением фотополимеризуемого состава, включающего по меньшей мере одно фотополимеризуемое мономерное или олигомерное соединение с этиленненасыщенной двойной связью и по меньшей мере один фотоинициатор с последующим облучением, отличающийся тем, что используют фотополимеризуемый состав по пп.7 13 и облучение осуществляют светом в области 200 600 нм.

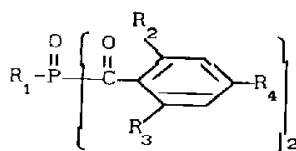
15. Бисацилфосфиноксиды по п.1 в качестве фотоинициатора для фотополимеризации мономерных и олигомерных соединений с этиленненасыщенной двойной связью.

Приоритет по пунктам:

23.09.91 по пп.1 8, 14 и 15;

14.11.91 по пп.9 13.

Таблица 1



Пример	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Точка плавления °С	Метод синтеза	Элементный анализ (%) вычислено найдено	
							С	Н
3	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	58	A	72,34 72,08	7,84 8,01
4	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	115	A	72,34 72,23	7,84 7,93
5	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	160	A	72,34 72,21	7,84 8,06
6	циклогексил	CH ₃	CH ₃	CH ₃	140	A	73,56 73,39	7,84 8,06
7	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	смола	A	73,98 73,83	8,65 8,89
8	CH ₂ CH(CH ₃)C H ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	смола	A	73,98 73,97	8,65 8,98
9	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₃	H	183	B	60,83 60,70	6,26 6,09
10	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	H	159	B	60,83 60,75	6,26 6,24
11	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	235	B	60,83 60,00	6,26 6,17
12	циклогексил	OCH ₃	OCH ₃	H	165	B	62,60 62,40	6,35 6,39
13	C ₈ H ₁₇	OCH ₃	OCH ₃	H	118	B	63,66 63,36	7,19 7,22
14	CH ₂ CH(CH ₃)C H ₂ C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	117	B	63,06 63,60	7,19 7,04
15	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	смола	B	63,66 62,47	7,19 7,33
16	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	110	B	63,66 53,54	7,19 7,02
17	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	70	B	67,75 67,35	8,53 8,49
18	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	54	A	71,33 71,32	7,35 7,54
19	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	161	B	62,33 62,32	6,76 6,76
20	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	175	B	62,33 62,29	6,76 6,86
21	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	153	B	62,33 62,10	6,76 6,70
22	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	H	153	B	С 47,82 Н 3,34 С 47,74 Н 3,25 Cl 31,37 Cl 31,28	
23	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Cl	Cl	H	136	B	С 47,82 Н 3,34 С 47,41 Н 3,53 Cl 31,37 Cl 30,62	
24	циклогексил	Cl	Cl	H	182	B	С 50,24 Н 3,58 С 50,56 Н 3,90 Cl 29,66 Cl 29,52	

Пример	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Точка плавления °С	Метод синтеза	Элементный анализ (%) вычислено найдено	
							С	Н
25	C ₈ H ₁₇	Cl	Cl	H	100	В	С 51,99 Н 4,56 С 51,87 Н 4,63 Cl 27,90 Cl 27,89	
26	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	174- 175	В	62,33 62,29	6,76 6,86
27	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	152- 153	В	63,33 62,10	6,76 6,70
28	CH ₂ CH(CH ₃)C H ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H	смола	А	73,21 73,15	8,27 8,47
29	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	масло	А	70,02 69,93	8,42 8,65
30	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	масло	А	66,96 67,01	7,26 7,32
31	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	масло	А	68,11 68,09	7,69 7,76
32	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₂ C H ₂ CH ₃	OCH ₃	масло	А	69,12 68,73	8,08 8,18
33	C ₄ H ₉	CH ₃	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	68-69	В	68,55 68,21	8,79 8,80
34	CH ₂ CH(CH ₃)C H ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	масло	В	69,94 69,37	9,24 9,50
35	C ₄ H ₉	Cl	Cl	H	151- 153	В	С 47,82 Н 3,34 С 47,85 Н 3,35 Cl 31,37 Cl 31,02	
36	C(CH ₃) ₃	Cl	Cl	H	209- 213	В	С 47,82 Н 3,34 С 47,83 Н 2,92 Cl 31,37 Cl 31,47	
37	CH ₂ CH(CH ₃)C H ₂ C(CH ₃) ₃	Cl	Cl	H	127- 128	В	С 51,99 Н 4,56 С 51,75 Н 4,53 Cl 27,90 Cl 27,56	
38	C ₁₈ H ₃₇	OCH ₃	OCH ₃	H	84	В	68,55 68,20	8,79 8,83

Таблица 2

Соединение из примера	Концентрация, мас. %	Кол-во прогонов, 10 м/мин	Твердость по маятниковому прибору			Yellowness коэф-фициент через 16 ч
			сразу	через 15 мин	через 16 ч	
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

Таблица 3

Вариант облучения а).

Соединение из примера	Концентрация, мас. %	Твердость по маятниковому прибору			Коэффициент «Yellowness» через 16 ч
		сразу	через 15 мин	через 16 ч	
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

Таблица 4

Вариант облучения б).

Соединение из примера	Концентрация, мас. %	Твердость по маятниковому прибору			Коэффициент «Yellowness» через 16 ч
		сразу	через 15 мин	через 16 ч	
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

Таблица 5

Соединение	Концентрация, мас. %	Число прогонов, 10 м/мин	Коэффициент «Yellowness»		
			сразу	через 15 мин	через 16 ч
A	0,5	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				
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				

RU 2091385 C1

RU 2091385 C1

Таблица 6

Фотоинициатор	Количество, мас. %	Твердость по маятниковому прибору	Коэффициент «Yellowness»	Блеск, 20/60 ⁰
1) с предварительным экспонированием				
C	2	93	2,3	84/92
C	4	91	3,6	84/92
D	2	75	2,2	84/92
D	4	92		84/92
2) без предварительного экспонирования				
C	4	117	4,1	86/93
D	4	102	3,5	86/93

Таблица 7

Фотоинициатор	Количество, мас. %	Число прогонов (n) (20 м/мин)	Твердость по маятниковому прибору		Коэффициент «Yellowness»
			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
22	0,75				

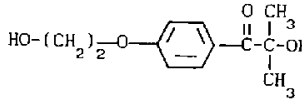
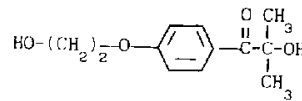
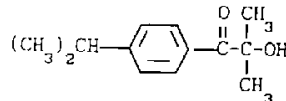
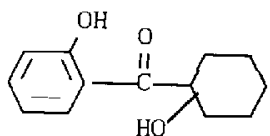
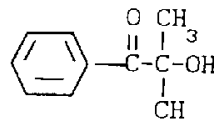
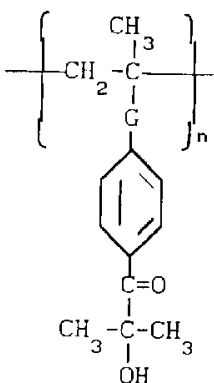
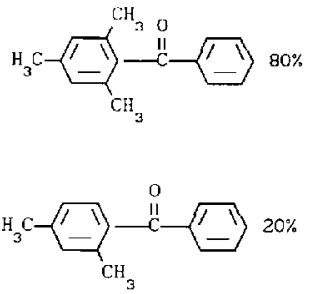
Таблица 8

Соединение из примера	Время экспонирования задней стороны, с	Время экспонирования передней стороны до чистоты цвета = 2%, мин
1	80	7
8	80	8

Таблица 9

Соединение из примера 1	Твердость по маятниковому прибору
2	127
5	100

Таблица 10

Смесь инициаторов	Количество, %	Твердость по маятниковому прибору (s)
 и соединение из примера 1	2,25 0,75	157
 и соединение из примера 14	2,25 0,75	145
 и соединение из примера 14	2,25 0,75	145
 и соединение из примера 14		136
 и соединение из примера 1	2,25 0,75	159
 олигомер с $MG \leq 2000$ и соединение из примера 1	2,25 0,75	148
бензофен и соединение из примера 1	2,25 0,75	157
 и соединение из примера 1	2,25 0,75	145

RU 2091385 C1

RU 2091385 C1

Смесь инициаторов	Количество, %	Твердость по маятниковому прибору (s)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{---O---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---C(=O)C(CH}_3)_2\text{OH}$ и соединение из примера 1	2,25 0,75	161
$\text{C}_2\text{H}_5\text{---O---(CH}_2\text{)}_2\text{O---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---C(=O)C(CH}_3)_2\text{OH}$ и соединение из примера 1	2,25 0,75	152

Таблица 11

Смесь инициаторов	Твердость по маятниковому прибору (s)
95% 1-бензоил-1-гидрокси-1-метилэтана 5% соединения из примера 1	129
95% 1-бензоил-1-гидрокси-1-метилэтана 5% соединения из примера 14	125

Таблица 12

Сразу после отверждения		Через 16 ч дополнительное облучение	
Твердость по маятниковому прибору (s)	Блеск 20 ⁰ /60 ⁰	Твердость по маятниковому прибору (s)	Блеск 20 ⁰ /60 ⁰
137	77/78	176	75/88

RU 2091385 C1

RU 2091385 C1

Таблица 13

Соединение из EP-B-184 095 (Таблица I, соединение 5)	A
Предлагаемое соединение	B
Предлагаемое соединение	
Предлагаемое соединение	B ₁
Предлагаемое соединение	B ₃

Таблица 14

Фотоинициатор Концентрация	Число прогонов при 10 м/ мин	Блеск	
		20°/60°	20°/60° через 16 часов
A 1%	6	42/78	38/75
B ₁ 1%	6	72/88	70/88
B ₂ 1%	6	67/85	65/86
B ₃ 1%	6	71/90	68/88
A 0,75%	7	37/75	27/69
B ₁ 0,75%	7	56/81	55/82
B ₂ 0,75%	7	51/80	47/79
B ₃ 0,75%	7	55/83	44/78