

19



Octroiraad
Nederland

11 194946

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9201641

22 Ingediend: 22.09.1992

51 Int.Cl.7
C07F9/53, C08F2/50, C09D9/00,
G03F7/029

30 Voorrang:
23.09.1991 CH 0002809/91
14.11.1991 CH 0003322/91

43 Ter inzage gelegd:
16.04.1993 I.E. 1993/08

44 Openbaargemaakt:
01.04.2003 I.E. 2003/04

47 Dagtekening:
04.08.2003

45 Uitgegeven:
01.10.2003 I.E. 2003/10

73 Octrooihouder(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,
Zwitserland (CH).

72 Uitvinder(s):
Manfred Koehler te Freiburg (DE)
David George Leppard te Marly (CH)
Ljubomir Misev te Allschwil (CH)

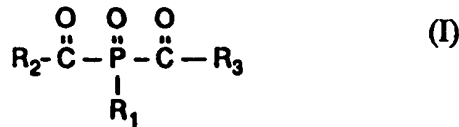
74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

54 Alkyl-bisacylfosfineoxiden, alsmede fotopolymeriseerbare samenstellingen met dergelijke fosfineoxiden.

Alkyl-bisacylfosfineoxiden, alsmede fotopolymeriseerbare samenstellingen met dergelijke fosfineoxiden

De uitvinding heeft betrekking op verbindingen met formule I

5



10 waarin

R₁ een alkyl- of een al dan niet gesubstitueerde cycloalkylgroep, en

R₂ en R₃, onafhankelijk van elkaar, een al dan niet gesubstitueerde arylgroep voorstellen.

Dergelijke verbindingen zijn bekend uit de Europese octrooiaanvraag 0.184.095. Meer in het bijzonder betreft deze Europese aanvraag een generieke groep van bisacylfosfineoxide met de bovenstaande

15 formule I, waarin

R₁ een al dan niet vertakte C₁-C₁₈ alkylgroep, een al dan niet met F, Cl, Br, J, C₁₋₁₂ alkyl en/of C1-12 alkoxy gesubstitueerde cyclohexyl-, cyclopentyl-, fenyl-, naftyl of bifenylylgroep, een S- of N-bevattende heterocyclische ring van 5 of 6 leden alsmede een fosfineoxidegroep bevattende aromatische groep; en

20 R₂ en R₃ onafhankelijk van elkaar een al dan niet met F, Cl, Br, J, C₁₋₄ alkyl en/of C₁₋₄ alkoxy gesubstitueerde cyclohexyl-, cyclopentyl-, fenyl-, naftyl- of bifenylylgroep, een S- of N-bevattende heterocyclische ring van 5 of 6 leden of R₂ en R₃ samen tot een ring zijn geknoopt, welke 4-10 koolstofatomen bevat en door 1-6 C₁₋₄ alkylgroepen kan zijn gesubstitueerd.

Van deze bisacylfosfineoxiden wordt in deze Europese octrooiaanvraag gesteld dat deze een werking als fotoinitiator in hoeveelheden van 0,01-15 gew.%, en bij voorkeur van 0,05-5 gew.% bij fotopolymeri-

25 seerbare onverzadigde monomeren bezitten, welke voor de vervaardiging van folies, films en bekledingen kunnen worden gebruikt.

Gebleken is echter, dat van de in de toepassingsvoorbeelden van deze Europese aanvraag gebruikte fotoinitiatoren, met name de bisacylfosfineoxideverbinding met de formule I, waarin R₁ een decylgroep of een fenylgroep en R₂ en R₃ een 2,6-dichloorbenzylgroep respectievelijk een 2,6-dimethoxyfenylgroep

30 voorstellen, de werkzaamheid resp. de pendelhardheid enigermate te wensen overlaat.

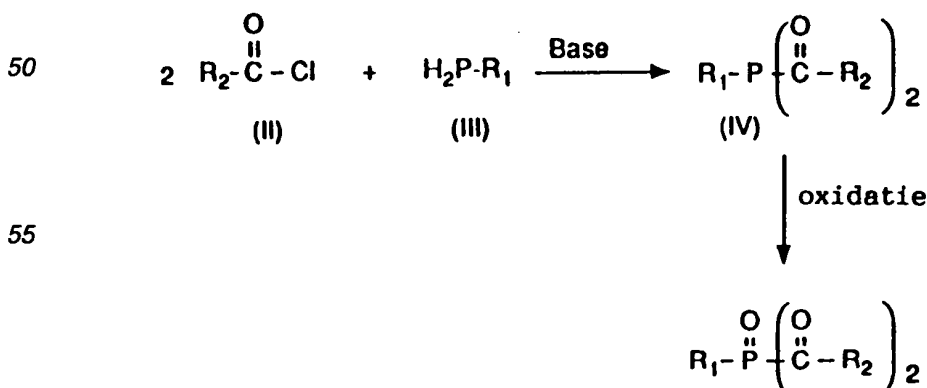
Verrassenderwijs is gevonden, dat het bovenvermelde nadeel kan worden opgeheven met een specifieke groep van bisacylfosfineoxiden met de formule I, welke naast de benzoylgroepen slechts alkyl- of cycloalkylgroepen aan het P-atoom bevatten en de benzoylgroepen niet door halogeen maar alleen door alkyl of alkoxy zijn gesubstitueerd.

35 De uitvinding heeft derhalve betrekking op bisacylfosfineoxiden met de bovenstaande formule I, waarin R₁ C₁-C₁₈ alkyl, cyclopentyl of cyclohexyl betekent en R₂ en R₃ onafhankelijk van elkaar niet gesubstitueerd of een- tot viervoudig met C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy gesubstitueerd fenyl voorstellen.

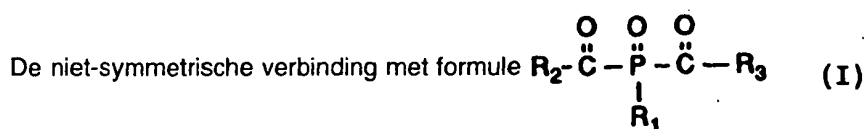
Voorts heeft de uitvinding betrekking op fotopolymeriseerbare samenstellingen met dergelijke fosfineoxiden geschikt voor gefotopolymeriseerde materialen zoals bijvoorbeeld folies, films en bekledingen.

40 Met voordeel past men biacylfosfineoxiden met de formule I toe, waarin R₂ en R₃ gelijk zijn. Bij voorkeur stelt R₁ een C₁₋₁₈ alkyl, in het bijzonder C₁₋₈ alkyl en meer in het bijzonder C₄₋₈ alkyl of cyclohexyl voor. De symbolen R₂ en R₃ zijn met voordeel een met C₁₋₄ en/of C₁₋₄ alkoxy, in het bijzonder methyl of methoxy gesubstitueerde 2,6-of 2,4,6-fenylgroep.

45 De verbindingen volgens de uitvinding kunnen bijvoorbeeld worden bereid door dubbele acylering van een primair fosfine III met ten minste 2 equivalenten van een zuurchloride II bij aanwezigheid van ten minste 2 equivalenten van een base en vervolgens oxideren van het verkregen diacylfosfine IV tot het fosfineoxide volgens het schema:



55



5 kan men verkrijgen doordat men een equivalent van een zuurchloride (II) en $\text{R}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} \quad (\text{IIa})$ gebruikt.

Als base zijn bijvoorbeeld tertiaire aminen, alkalimetalen, lithiumdiisopropylamide, alkalimetaalalcoholaten of alkalimetaalhydriden geschikt. De eerste reactiegroep vindt bij voorkeur in oplossing plaats. Als oplosmiddelen zijn vooral koolwaterstoffen geschikt, zoals bijvoorbeeld alkanen, benzeen, toluen of xyleen. Na afscheiden van het gevormde basechloride kan het fosfine (IV) door indampen worden geïsoleerd of men voert de tweede reactietrap zonder isoleren van (IV) met de oplossing van het ruwe product uit. Als oxidatiemiddel voor de tweede trap zijn vooral waterstofperoxide en organische peroxyverbindingen, bijvoorbeeld perazijnzuur of lucht, geschikt.

De als uitgangsmateriaal gebruikte primaire fosfinen (III) zijn bekende, gedeeltelijk in de handel 15 verkrijgbare, verbindingen of kunnen in analogie met bekende verbindingen worden bereid (zie daarvoor Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie XII/1, 60-63 (1963), G. Thieme-Verlag, Stuttgart). Ook de bereiding van de zuurchloriden met formule (II) resp. (IIa) vindt via bekende werkwijzen volgens de stand van de techniek plaats.

Volgens de uitvinding kunnen de verbindingen met formule I als fotoinitiatoren voor de fotopolymerisatie 20 van etheensch onverzadigde verbindingen resp. mengsels, die deze verbindingen bevatten, worden gebruikt. De onverzadigde verbindingen kunnen één of meer dubbele alkeenbindingen bevatten. Ze kunnen laagmoleculair (monomeer) of hogermoleculair (oligomeer) zijn. Voorbeelden van monomeren met een dubbele binding zijn alkyl-, of hydroxyalkyl-acrylaten of -methacrylaten, zoals bijvoorbeeld methyl-, ethyl-, butyl-, 2-ethylhexyl- of 2-hydroxyethylacrylaat, isobornylacrylaat, methyl- of ethylmethacrylaat. Verdere 25 voorbeelden hiervan zijn acrylonitril, acrylamide, methacrylamide, N-gesubstitueerde (meth)acrylamiden, vinylesters zoals vinylacetaat, vinylethers zoals isobutylvinylether, styreen, alkyl- en halogeenstyrenen, N-vinylpyrrolidon, vinylchloride of vinylideenchloride.

Voorbeelden van monomeren met meer dubbele bindingen zijn ethyleenglycol-, propyleenglycol-, neopentylglycol-, hexamethyleenglycol- of bis-fenol-A-diacrylaat, 4,4'-bis-(2-acryloyloxyethoxy)- 30 difenylpropan, trimethylolpropan-triacrylaat, pentaerytritol-triacrylaat of -tetracrylaat, pentaerytritoldivinylether, vinylacrylaat, divinylbenzeen, divinylsuccinaat, diallylftalaat, triallylfosfaat, triallylisocyanuraat, tris-(2-acryloyl-ethyl)-isocyanuraat of divinylethers, bijvoorbeeld triethyleenglycoldivinylether.

Voorbeelden van groter moleculaire (oligomere) meervoudig onverzadigde verbindingen zijn geacryleerde epoxyharsen, geacryleerde polyethers, geacryleerde polyurethanen of geacryleerde polyesters. Verdere 35 voorbeelden van onverzadigde oligomeren zijn onverzadigde polyesterharsen, die meestal uit maleïnezuur, ftaalzuur en één of meer diolen worden bereid en molecuulgewichten van 500 tot 3000 hebben. Zulke onverzadigde oligomeren kan men ook als prepolymeren aanduiden.

Vaak gebruikt men mengsels, die uit twee componenten bestaan, van een prepolymer met een meervoudig onverzadigd monomeer of mengsels die uit drie componenten bestaan, die bovendien nog een 40 enkelvoudig onverzadigd monomeer bevatten. Het prepolymer is hierbij in eerste instantie maatgevend voor de eigenschappen van de lakfilm, door variatie hiervan kan de deskundige de eigenschappen van de uitgeharde laag beïnvloeden. Het meervoudig onverzadigde monomeer dient als verknopingsmiddel, dat de laklaag onoplosbaar maakt. Het enkelvoudig onverzadigde monomeer dient als reactief verdunningsmiddel, met behulp waarvan de viscositeit wordt verlaagd zonder dat men een oplosmiddel moet gebruiken.

45 Zulke twee- en driecomponentensystemen op basis van een polymeer worden zowel voor drukinkten alsook voor lakken, fotoresists of andere fotouithardende massa's gebruikt.

Onverzadigde polyesterharsen worden meestal in tweecomponentensystemen samen met een enkelvoudig onverzadigd monomeer, bij voorkeur met styreen, gebruikt. Voor fotoresists worden vaak specifieke eencomponentensystemen gebruikt, zoals bijvoorbeeld polymaleïneimiden, polychalconen of polyimiden, zoals 50 ze in DE-A-2.308.830 staan beschreven.

De onverzadigde verbindingen kunnen ook als mengsel met niet-fotopolymeriseerbare filmvormende componenten worden gebruikt. Deze kunnen bijvoorbeeld fysisch drogende polymeren resp. hun oplossin- 55 gen in organische oplosmiddelen zijn, zoals bijvoorbeeld nitrocellulose of celluloseacetobutyraat. Ze kunnen echter ook chemisch resp. thermisch uithardende harsen zijn, zoals bijvoorbeeld polyisocyanaten, polyepoxiden of melamineharsen. Het mede gebruiken van thermisch uithardende harsen is voor het gebruik in zogenaamde hybridesystemen van belang, die in een eerste trap worden gefotopolymeriseerd en in een tweede trap door thermische nabehandeling worden verknoot.

De fotopolymeriseerbare mengsels kunnen naast de fotoinitiator verschillende toevoegsels bevatten. Voorbeelden hiervan zijn thermische inhibitoren die een voortijdige polymerisatie moeten verhinderen, zoals bijvoorbeeld hydrochinon of sterisch gehinderde fenolen. Voor vergroting van de stabiliteit bij opslag in het donker kunnen bijvoorbeeld koperverbindingen, fosforverbindingen, quaternaire ammoniumverbindingen of hydroxylaminederivaten worden gebruikt. Voor het uitsluiten van zuurstof uit de lucht tijdens de polymerisatie kan men paraffine of overeenkomstige wasachtige stoffen toevoegen, die bij het begin van de polymerisatie naar het oppervlak gaan. Als beschermingsmiddelen tegen licht kunnen UV-absorptiemiddelen met geringe hoeveelheden, zoals bijvoorbeeld die van benzotriazol-, benzofenon-, hydroxyfenyl-s-triazine- of oxaalanilidesoort, worden toegevoegd. Nog beter is het toevoegen van beschermingsmiddelen tegen licht die UV-licht niet absorberen, zoals bijvoorbeeld sterisch gehinderde aminen (HALS).

Voor versnelling van de fotopolymerisatie kunnen aminen worden toegevoegd, zoals bijvoorbeeld triethanolamine, N-methyldiethanolamine, p-dimethylaminobenzoëzuur-ethylester of Michler's keton. De werking van de aminen kan worden versterkt door het toevoegen van aromatische ketonen van het type benzofenon.

Een versnelling van ede fotopolymerisatie kan verder door het toevoegen van fotosensibilisatoren plaatsvinden, die de spectrale gevoeligheid verschuiven resp. verbreden. Dit zijn in het bijzonder aromatische carbonylverbindingen zoals bijvoorbeeld benzofenon-, thioxanton-, antrachinon- en 3-acylcumarinederivaten alsmede 3-(aroylmethyleen)-thiazolinen.

Verdere gebruikelijke toevoegsels zijn – afhankelijk van het toepassingsdoel – optische bleekmiddelen, vulmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, verknopingsmiddelen of hulpmiddelen voor het vloeien.

De fotoinitiatoren volgens de uitvinding met formule I zijn in het bijzonder geschikt voor het uitharden van polymeriseerbare massa's die stoffen bevatten die de doorlatendheid van licht verminderen.

Voor het uitharden van dikke en van pigmenten voorziene deklagen is het toevoegen van microglaskogels of verpulverde glasvezels geschikt, zoals bijvoorbeeld in US-A-5.013.768 wordt beschreven.

De uitvinding heeft daarom ook betrekking op fotopolymeriseerbare samenstellingen, bevattende

- (a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en
- (b) als fotoinitiator ten minste een verbinding met formule I waarin R_1 , R_2 en R_3 de hiervoor genoemde betekenissen hebben, waarbij de samenstelling bovendien nog een andere fotoinitiator en/of andere toevoegsels kan bevatten.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen bevatten de fotoinitiator (b) doelmatig in een hoeveelheid van 0,05 tot 15 gew.%, bij voorkeur 0,2 tot 5 gew.%, betrokken op de totale hoeveelheid vaste stof.

Onderwerp van de uitvinding zijn ook fotopolymeriseerbare samenstellingen die als component (a) ten minste een in water opgeloste of geëmulgeerde ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding bevatten.

Zulke door straling uithardende waterige dispersies van prepolymeren zijn in vele variaties in de handel verkrijgbaar. Men bedoelt daarmee een dispersie van water en ten minste één daarin gedispergeerd prepolymeer. De hoeveelheid water bij deze systemen bedraagt b.v. 5 tot 80, in het bijzonder 30 tot 60 gew.%. Het door straling uithardende prepolymeer resp. prepolymeermengsel is bijvoorbeeld in hoeveelheden van 95 tot 20, in het bijzonder 70 tot 40 gew.%, aanwezig. Bij deze samenstellingen is de som van de voor water en prepolymeer genoemde percentages steeds 100, de hulpstoffen en toevoegsels komen, afhankelijk van toepassingsdoel, in verschillende hoeveelheden voor.

Bij de door straling uithardende, in water gedispergeerde, vaak ook opgeloste filmvormende prepolymeren gaat het om voor waterige prepolymeerdispersies op zich bekende, door vrije radicalen te initiëren mono- of polyfunctionele ethenisch onverzadigde prepolymeren, die bijvoorbeeld een gehalte van 0,01 tot 1,0 mol per 100 g prepolymeer aan polymeriseerbare dubbele bindingen bevatten, alsmede een gemiddeld molecuulgewicht van bijvoorbeeld ten minste 400, in het bijzonder van 500 tot 10.000 hebben. Afhankelijk van toepassingsdoel komen echter ook prepolymeren met hogere molecuulgewichten in aanmerking.

Er worden bijvoorbeeld polymeriseerbare polyesters met een zuurgehalte van ten hoogste 10 die C-C dubbele bindingen bevatten, polymeriseerbare polyethers die C-C dubbele bindingen bevatten, omzettingen producten die hydroxylgroepen bevatten van een polyepoxide dat minstens twee epoxygroepen per molecule bevat met ten minste een carbonzuur dat α,β -ethenisch onverzadigd is, polyurethaan(meth)acrylaten alsmede acrylcopolymeren die α,β -ethenisch onverzadigde acrylgroepen bevatten, gebruikt, zoals ze in EP-A-12.339 worden beschreven. Mengsels van deze prepolymeren kunnen eveneens worden gebruikt. Bovendien komen de in EP-A-33.896 beschreven polymeriseerbare prepolymeren, waarbij het om

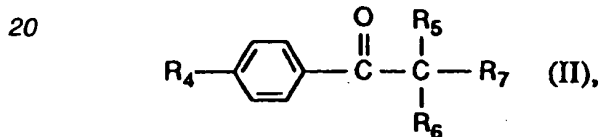
thioetheraddukten van polymeriseerbare prepolymeren met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 600, een gehalte aan carboxylgroepen van 0,2 tot 15% en een gehalte van 0,01 tot 0,8 mol polymeriseerbare C-C dubbele bindingen per 100 g prepolymeer gaat, in aanmerking. Andere geschikte waterige

dispersies op basis van speciale (meth)acrylzuuralkylester-polymeren worden in EP-A-41.125 beschreven, geschikte in water dispergeerbare, door straling hardbare prepolymeren van urethaanacrylaten zijn aan DE-A-2.936.039 te ontleen.

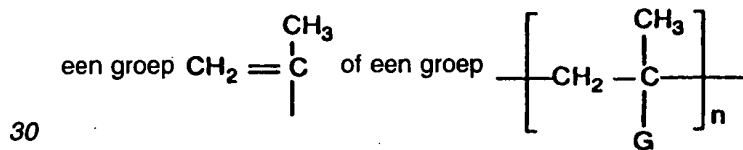
Als verdere toevoegsels kunnen deze door straling hardbare waterige prepolymerdispersies hulpmidde-
 5 len voor het dispergeren, emulgeermiddelen, antioxidantia, lichtstabilisatoren, kleurstoffen, pigmenten, vulmiddelen, bijvoorbeeld talk, gips, kiezelzuur, rutiel, roet, zinkoxide, ijzeroxide, reactieversnellers, vloeimiddelen, glijmiddelen, bevochtigingsmiddelen, verdikkingsmiddelen, mat makende middelen, middelen die schuimen tegengaan en andere bij de laktechnologie gebruikelijke hulpstoffen bevatten. Als hulpmidde-
 10 len voor het dispergeren komen in water oplosbare grootmoleculaire organische verbindingen met polaire groepen, zoals b.v. polyvinylalcoholen, polyvinylpyrrolidon of celluloseëthers, in aanmerking. Als emulgeer-
 middel kunnen niet ionogene, eventueel ook ionogene, emulgeermiddelen worden gebruikt.

In bepaalde gevallen kan het van voordeel zijn om mengsels van twee of meer van de fotoinitiatoren volgens de uitvinding te gebruiken. Natuurlijk kunnen ook mengsels met bekende fotoinitiatoren worden gebruikt, bijvoorbeeld mengsels met benzofenon, derivaten van acetofenon, benzoïne-ethers, benzilketalen
 15 zoals ook in EP-A 184.095 is vermeld en verder monoacylfosfineoxiden, andere bisacylfosfineoxiden, peresters of titanocenen.

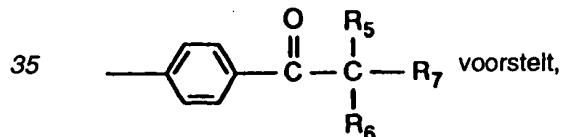
De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen daarom ook extra fotoinitiatoren bevatten die voldoen aan formule II



25 waarin R₄ waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₁₈ alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₈,



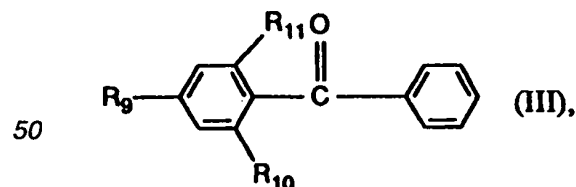
voorstelt, waarin n een waarde van 2 tot 10 heeft en G de rest



R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₆ alkyl, fenyl, C₁-C₁₆ alkoxy of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl, waarin n voor getal van 1-20 voorstelt, betekenen, of R₅ en R₆ samen met het koolstofatoom waaraan
 40 ze gebonden zijn een cyclohexylring vormen,

R₇ hydroxy, C₁-C₁₆ alkoxy of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl voorstelt, waarbij R₅, R₆ en R₇ niet alle tegelijkertijd C₁-C₁₆ alkoxy of -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆ alkyl betekenen en

45 R₈ waterstof, ---C(=O)-CH=CH_2 of $\text{---C(=O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ betekent en/of met formule III



waarin R₉, R₁₀ en R₁₁ onafhankelijk van elkaar waterstof of methyl betekenen, of mengsels daarvan zijn.

R₄ als C₁-C₁₈ alkyl kan dezelfde betekenissen hebben als voor R₁ beschreven. Ook R₅ en R₆ als C₁-C₆
 55 alkyl en R₇ als C₁-C₄ alkyl kunnen dezelfde betekenissen hebben als voor R₁ beschreven, tot het respectie-
 velijke aantal C-atomen.

R₄ als C₁-C₁₈ alkoxy betekent bijvoorbeeld vertakt of niet vertakt alkoxy zoals bijvoorbeeld methoxy,

ethoxy, n-propyloxy, iso-propyloxy, n-butyloxy, iso-butyloxy, sec-butyloxy, tert-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, 2,4,4-trimethylpent-1-yloxy, 2-ethylhexyloxy, nonyloxy, decyloxy, dodecyloxy of octadecyloxy.

5 R_5 , R_6 en R_7 als C_1 - C_{16} alkoxy kunnen dezelfde betekenissen hebben als voor R_4 beschreven, tot het betreffende aantal C-atomen, bij voorkeur zijn ze decyloxy, methoxy en ethoxy, in het bijzonder methoxy en ethoxy.

10 De rest $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ alkyl betekent 1 tot 20 op elkaar volgende eenheden ethyleenoxide, waarvan de keten met een C_1 - C_{16} alkyl wordt beëindigd. Bij voorkeur is m 1 tot 10, bijvoorbeeld 1 tot 8, in het bijzonder 1 tot 6. Bij voorkeur wordt de keten van ethyleenoxide-eenheden met een C_1 - C_{10} alkyl, bijvoorbeeld C_1 - C_8 alkyl, in het bijzonder met een C_1 - C_4 alkyl beëindigd.

Voorkeur hebben samenstellingen waarin in formule II R_5 en R_6 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl betekenen of samen met het koolstofatoom waaraan ze gebonden zijn een cyclohexyrling vormen en R_7 hydroxy voorstelt.

15 Verdere samenstellingen die voorkeur hebben zijn degene waarin het aandeel van de verbindingen met formule I in het mengsel met verbindingen met de formules II en/of III 5 tot 95%, bij voorkeur 30 tot 70%, bedraagt.

20 Belangrijk zijn ook samenstellingen waarin in de verbindingen met formule I R_1 n-butyl, iso-butyl of 2,4,4-trimethylpent-1-yl betekent, R_2 en R_3 hetzelfde zijn en 2,6-dimethoxyfenyl of 2,4,6-trimethylfenyl betekenen en in de verbindingen met formule II R_5 en R_6 hetzelfde zijn en methyl voorstellen en R_7 hydroxy of iso-propoxy is.

Eveneens voorkeur hebben samenstellingen die verbindingen met formule I bevatten, waarin R_1 n-butyl, iso-butyl of 2,4,4-trimethylpent-1-yl betekent, R_2 en R_3 hetzelfde zijn en 2,6-dimethoxyfenyl of 2,4,6-trimethylfenyl betekenen, en een mengsel van verbindingen met formule III in welke verbindingen met formule III met R_9 en R_{10} als waterstof en R_{11} als methyl tot 20% en verbindingen met formule III met R_9 , 25 R_{10} en R_{11} als methyl tot 80% aanwezig zijn.

Interessant zijn vooral samenstellingen zoals hiervoor beschreven, die mengsels van fotoinitiatoren met de formules I, II en/of III bevatten en die bij kamertemperatuur vloeibaar zijn.

30 De bereiding van de verbindingen met de formules II en III is algemeen bekend en een gedeelte van de verbindingen is in de handel verkrijgbaar. De bereiding van oligomere verbindingen met formule II wordt bijvoorbeeld in EP-A-0.161.463 beschreven. Een beschrijving van de bereiding van verbindingen met formule III is bijvoorbeeld aan EP-A-209.831 te ontlezen.

40 De fotopolymeriseerbare samenstellingen kunnen voor verschillende doelen worden gebruikt, bijvoorbeeld als drukinkt, als doorzichtige lak, als witte lak, bijvoorbeeld voor hout of metaal, als verfstof, o.a. voor papier, hout, metaal of kunststof, als bontgepigmenteerde lak, als bij daglicht uithardende verf voor gebouwen en straatmarkeringen, voor de bereiding van heldere of van pigmenten voorziene waterige 35 dispersies, voor fotografische reproductiewerkwijzen, voor registratiemethoden van beelden of voor de vervaardiging van drukplaten, die met organische oplosmiddelen of die waterig-alkalisch kunnen worden ontwikkeld, voor de bereiding van maskers voor zeefdruk, als vullingen voor tanden, als lijmen, als ets- of permanentresists en als soldeermaskers voor gedrukte elektronische schakelingen, voor de vervaardiging 40 van driedimensionale voorwerpen door uitharden van de massa (UV-uitharding tot transparante vormen) of volgens de stereolitografische werkwijze, zoals bijvoorbeeld in US octrooischrift 4.575.330 wordt beschreven, voor de bereiding van samengestelde stoffen (b.v. styreenachtige polyesters, die eventueel glasvezels en andere hulpstoffen kunnen bevatten) en andere massa's met dikke lagen, voor het bedekken of verzegelen van elektronische delen of als mantels voor optische vezels.

45 De fotouithardbare samenstellingen volgens de uitvinding zijn bijvoorbeeld geschikt als deklagen voor allerlei substraten, bijvoorbeeld hout, papier, keramiek, kunststoffen zoals polyesters en celluloseacetaatfoelies en metalen zoals koper en aluminium, waarbij door middel van fotopolymerisatie een beschermende laag of een afbeelding moet worden aangebracht.

50 Het aanbrengen van een deklaag op de substraten kan plaatsvinden doordat men een vloeibare samenstelling, een oplossing of suspensie, op het substraat opbrengt. Dit gebeurt bijvoorbeeld door onderdompelen, beschilderen, spuiten of aanbrengen van een deklaag door middel van reverseroll. De aangebrachte hoeveelheid (laagdikte) en soort van het substraat (drager van de laag) zijn afhankelijk van het gewenste toepassingsgebied. Als dragende lagen voor fotografische informatieregistratie dienen bijvoorbeeld foelies van polyester, celluloseacetaat of van een kunststoflaag voorziene papieren; voor 55 offsetdrukvormen speciaal behandeld aluminium en voor de vervaardiging van gedrukte schakelingen laminaten die met koper zijn gelamineerd. De laagdikten voor fotografische materialen en offsetdrukvormen bedragen in het algemeen ca. 0,5 tot 10 μm . Bij het mede gebruiken van oplosmiddelen worden deze na

het aanbrengen van de deklaag verwijderd.

Grote betekenis heeft de fotouitharding voor drukinkten, omdat de droogtijd van het bindmiddel een maatgevende factor is voor de productiesnelheid van grafische producten en in de orde van grootte van fracties van een seconde moet liggen. In het bijzonder voor de offsetdruk zijn UV-uithardbare verven van

5 belang.

De samenstellingen volgens de uitvinding zijn ook goed geschikt voor de vervaardiging van drukplaten voor flexo- en boekdruk. Hierbij worden bijvoorbeeld mengsels van oplosbare lineaire polyamiden of styreen/butadieenrubber met fotopolymeriseerbare monomeren, bijvoorbeeld acrylamiden of acrylesters, en een fotoinitiator gebruikt. Films en platen van deze systemen (nat of droog) worden via het negatief (of

10 positief) van het te drukken voorbeeld belicht en de niet uitgeharde delen worden vervolgens met een geschikt oplosmiddel geëluëerd. Het ontwikkelen kan zowel in een organisch oplosmiddel alsook in een waterig-alkalisch medium plaatsvinden.

Een verder toepassingsgebied van de fotouitharding is het aanbrengen van deklagen op metaal, bijvoorbeeld bij het aanbrengen van lak op dunne metalen platen en tubes, blikjes of sluitingen voor flessen,

15 alsmede de fotouitharding op deklagen van kunststof, bijvoorbeeld van vloeren en wanden, op basis van PVC.

Voorbeelden voor de fotouitharding van deklagen op papier zijn het aanbrengen van kleurloze lak op etiketten, platenhoezen of kaften van boeken.

Ook is het gebruik van fotouithardbare samenstellingen voor reproductiewerkwijzen en voor de optische

20 vervaardiging van informatiedragers belangrijk. Hierbij wordt de op de drager opgebrachte laag (nat of droog) door een fotomasker met licht van een korte golflengte bestraald en worden de niet belichte delen van de laag door behandeling met een oplosmiddel (= ontwikkelaar) verwijderd. Het aanbrengen van de fotouithardbare laag kan ook via de elektrisch neerslagwerkwijze op metaal plaatsvinden. De belichte delen bestaan uit verknoopt polymeer en daardoor onoplosbaar en blijven op de drager zitten. Bij overeenkomstig

25 kleuren ontstaan zichtbare beelden. Wanneer de drager een metaallaag is, kan het metaal na belichten en ontwikkelen op de niet belichte plaatsen worden weggeëet of door galvaniseren worden versterkt. Op deze wijze kunnen gedrukte elektronische schakelingen en fotoresists worden bereid.

De polymerisatie vindt volgens de bekende werkwijzen van de fotopolymerisatie plaats door bestraling met zonlicht of met licht dat rijk is aan straling met een korte golflengte. Als lichtbronnen zijn bijvoorbeeld

30 kwikstralers met gemiddelde, hoge of lage druk, superaktinische lichtbuizen, metaalhalogenidelampen of lasers geschikt, waarvan het emissiemaxima in het bereik tussen 250 en 450 nm ligt. Laserbronnen van licht hebben het voordeel dat geen fotomaskers noodzakelijk zijn, omdat de gestuurde laserstraal rechtstreeks op de fotouithardbare laag schrijft. In het geval van combinatie met fotogevoelig makende middelen kan ook licht met langere golflengten of laserstralen van 200 tot 600 nm worden gebruikt.

De fotoinitiatoren volgens de uitvinding hebben een grote reactiviteit en bij hun gebruik worden lakoppervlakken met goede glans verkregen. Vanwege de geringe neiging tot vergelen zijn de verbindingen volgens de uitvinding in het bijzonder voor gebruik in transparante lakken geschikt, hun vermogen om dikke lagen uit te harden maakt het gebruik bij de vervaardiging van drukplaten en samengestelde materialen

35 mogelijk.

Door opslag van de uitgeharde samenstellingen volgens de uitvinding bij daglicht kan hun hardheid nog worden vergroot en kunnen de verkleuringswaarden nog verder dalen.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding verder toe. Gegevens in delen of procenten hebben, evenals in de verdere beschrijving en in de conclusies, betrekking op het gewicht, voorzover niets anders is aangegeven. In de voorbeelden en tabellen staat de afkorting "ber." voor de berekende waarden van de

45 elementairanalyse, de afkorting "gev." voor de in werkelijkheid bepaalde waarden.

Voorbeeld I: Bereiding van bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-isobutylfosfineoxide

Aan een oplossing van 31,9 ml (0,225 mol) diisopropylamine in 80 ml tetrahydrofuran wordt 140,6 ml (0,225 mol; 1,6 M) butyllithium binnen 30 min. bij 0°C en onder stikstof druppelsgewijs toegevoegd. Deze

50 oplossing wordt bij -30°C binnen 90 min. aan een oplossing van 41,1 g (0,225 mol) 2,4,6-trimethylbenzoylchloride en 12 ml (0,102 mol) isobutylfosfine in 200 ml tetrahydrofuran druppelsgewijs toegevoegd. Na 2 uur roeren bij -30°C laat men de gele oplossing tot kamertemperatuur opwarmen en wast men één keer met water. De organische fase wordt op magnesiumsulfaat gedroogd, gefiltreerd en met behulp van een rotatieverdamer ingedampd. Het residu wordt in 200 ml toluen opgelost en met 11,6 g (0,102 mol) 30%'s

55 waterstofperoxide gemengd. Na 2 uur roeren wordt eerst met water, dan met een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat gewassen. Vervolgens wordt met magnesium gedroogd, afgefiltreerd en de oplossing aan de rotatieverdamer ingedampd. Na kristallisatie uit hexaan verkrijgt men 27,8 g (68,5% van

de theorie) van de hiervoor genoemde verbinding als geelachtig poeder. Het smeltpunt ligt bij 85–86°C.

Elementairanalyse:

ber. % C 72,34 gev. % C 72,13

ber. % H 7,84 gev. % H 7,94

5

Voorbeeld II: Bereiding van bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-n-butylfosfineoxide

Aan een oplossing van 44,1 g (0,22 mol) 2,6-dimethoxybenzoylchloride in 200 ml toluen wordt bij 100–110°C binnen 60 min. een mengsel van 18 g (0,10 mol, 50% in toluen) n-butylfosfine en 30,7 ml (0,22 mol) triethylamine toegedruppeld. Na 6 uur roeren bij 100–110°C laat men de gevormde suspensie tot

10 kamertemperatuur afkoelen, verdunt men met toluen en wast men eerst één keer met water, dan één keer met een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat. Aan de organische fase wordt 11,3 g

(0,10 mol) 30% waterstofperoxide toegevoegd en dit wordt 2 uur bij 40°C geroerd. Vervolgens wordt met water en een verzadigde oplossing van natriumwaterstofcarbonaat gewassen, boven magnesiumsulfaat gedroogd, gefiltreerd en met behulp van een rotatieverdamer ingedampd. Na herkristallisatie uit ethyl-

15 acetaat verkrijgt men 30,2 g (69,6% van de theorie) van de bovengenoemde verbinding als geel poeder. Het smeltpunt ligt bij 151–152°C.

Elementairanalyse:

ber. % C 60,83 gev. % C 60,84

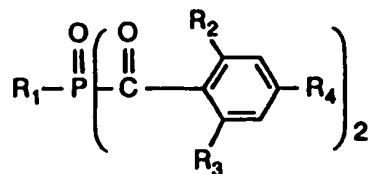
ber. % H 6,26 gev. % H 6,35

20

Voorbeelden III–XXV:

De verbindingen van de voorbeelden II–XXV worden analoog aan de verbindingen van voorbeeld I (= methode A), respectievelijk aan de verbindingen van voorbeeld II (= methode B), onder gebruik van de overeenkomstige gesubstitueerde benzoylchloriden en fosfinen bereid. De verbindingen en hun analytische

25 gegevens zijn in tabel A weergegeven.



TABEL A

Voorbeeld nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Smeltpunt [°C]	Synthese-methode	Elementair-analyse [%]	ber. gev.
III	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	58	A	C 72,34 72,08	H 7,84 8,01
IV	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	115	A	C 72,34 72,23	H 7,84 7,93
V	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	160	A	C 72,34 72,21	H 7,84 8,06
VI	Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	140	A	C 73,56 73,39	H 7,84 8,06
VII	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	hars	A	C 73,98 73,83	H 8,65 8,89
VIII	CH ₂ CH(CH ₃) CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	hars	A	C 73,98	H 8,65
IX	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₃	H	183	B	73,97 C 60,83 60,70	8,98 H 6,26 6,09
X	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	H	159	B	C 60,83 60,75	H 6,26 6,24
XI	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	235	B	C 60,83 60,00	H 6,26 6,17
XII	Cyclohexyl	OCH ₃	OCH ₃	H	165	B	C 62,60 62,40	H 6,35 6,39
XIII	C ₈ H ₁₇	OCH ₃	OCH ₃	H	118	B	C 63,66 63,36	H 7,19 7,22
XIV	CH ₂ CH(CH ₃) CH ₂ C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	117	B	C 63,06	H 7,19
XV	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	hars	B	63,60 C 63,66 62,47	7,04 H 7,19 7,33
XVI	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	110	B	C 63,66 63,54	H 7,19 7,02
XVII	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	70	B	C 67,75	H 8,53

TABEL A (vervolg)

Voorbeeld nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Smeltpunt [°C]	Synthese-methode	Elementair-analyse [%]	ber. gev.
XXVIII	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	54	A	67,35 C 71,33 71,32	8,49 H 7,35 7,54
XXIX	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	161	B	C 62,33 62,23	6,76 6,76
XX	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	175	B	C 62,33 62,29	H 6,76 6,86
XXI	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	153	B	C 62,33 62,10	H 6,76 6,70
XXII	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	174-175	B	C 62,33 62,29	H 6,76 6,86
XXIII	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₂ CH ₃	H	152-153	B	C 62,33 62,10	H 6,76 6,70
XXIV	CH ₂ CH(CH ₃) CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H	hars	A	C 73,21	H 8,27
XXV	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	olie	A	73,15 C 70,02	8,47 H 8,42
XXVI	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	olie	A	69,93 C 66,96	8,65 H 7,26
XXVII	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	olie	A	67,01 C 68,11	7,32 H 7,69
XXVIII	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₃	olie	A	68,09 C 69,12	7,76 H 8,08
XXIX	C ₄ H ₉	CH ₃	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉ <<inf9	68-69	B	68,73 C 68,55	8,18 H 8,79
XXX	CH ₂ CH(CH ₃) CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	olie	B	68,21 C 69,94	8,80 H 9,24
XXXI	C ₁₆ H ₃₇	OCH ₃	OCH ₃	H	84	B	69,37 C 68,55	9,50 H 8,79
							68,20	8,83

Voorbeeld XXXII: Bereiding van 2,6-dimethoxybenzoyl-2,4,6-trimethylbenzoyl-n-butyl-fosfineoxide

Aan een oplossing van 9,1 g (0,05 mol) 2,4,6-trimethylbenzoylchloride in 100 ml toluen wordt bij 100–110°C onder stikstof binnen 10 minuten een mengsel van 9,0 g (0,05 mol 50%’s toluen) n-butylfosfine en 10,1 g (0,10 mol) triethylamine toegedruppeld. Na 3 uur roeren bij 100–110°C wordt bij onveranderde
 5 temperatuur binnen 30 minuten een oplossing van 10 g (0,05 mol) 2,6-dimethylbenzoylchloride in 50 ml toluen toegedruppeld. Na nog 5 uur roeren bij 100–110°C laat men de gevormde gele suspensie tot kamertemperatuur afkoelen en er wordt één keer met water en één keer met natriumwaterstofcarbonaat gewassen. Aan de organische fase wordt 5,7 g (0,05 mol) 30%’s waterstofperoxide toegevoegd en er wordt 2 uur bij 60°C geroerd. Vervolgens wordt met water en een verzadigde oplossing natriumwaterstofcarbonaat
 10 nagewassen, boven magnesiumsulfaat gedroogd, gefiltreerd en in een rotatieverdamer ingedampd. Na zuivering door middel van chromatografie (elutiemiddel: hexaan/ethylacetaat 1:1) en vervolgens kristalliseren uit cyclohexaan verkrijgt men 1,80 g (8,7% van de theorie) van de titelverbinding als geen poeder met een smeltpunt van 94–96°C.

Elementairanalyse:

15 ber. % C 66,33 gev. % C 65,61
 ber. % H 7,02 gev. % H 7,04

Voorbeeld XXXIII: Reactiviteit van de fotoinitiator in een witte lak

De fotoinitiatoren worden in concentraties van 0,5 en 1 gew.% in een formulering van witte lak bestaande
 20 uit:

67,5 delen @Ebecryl 830 (polyesteracrylaat van de Fa. UCB, België)
 5,0 delen hexaandioldiacrylaat
 2,5 delen trimethylolpropanetriacrylaat en
 25,0 delen titaandioxide (R-TC2) van het rutielsoort verwerkt.

25 De monsters worden met een afstrijkmes met een spleetopening van 100 µm op spaanplaten opgebracht en met een kwiklamp met gemiddelde druk van 80 W/cm (type Hanovia) bij een bandsnelheid van 10 m/min uitgehard. Het aantal doorgangen tot het bereiken van de wrijfvastheid werd bepaald. Van de op deze wijze uitgeharde lagen witte lak wordt de Pendelhardheid volgens König (DIN 53157) direct na het uitharden gemeten. Daarna wordt onder vier lampen van 40 W (Philips TL 03) nabelicht en na 15 minuten resp.
 30 16 uur de Pendelhardheid opnieuw bepaald. De Yellowness Index volgens ASTM D 1925–70 wordt na 16 uur gemeten.

De Pendelhardheid en de wrijfvastheid zijn een maat voor de reactiviteit van de geteste fotoinitiator: Hoe geringer het aantal doorgangen voor het bereiken van de wrijfvastheid en hoe hoger de waarden van de Pendelhardheidmeting, des te reactiever is het fotouithardende materiaal. Een maat voor de geelverkleuring
 35 zijn de waarden van de Yellowness Index: hoe kleiner de waarden, des te minder de geelverkleuring van de geteste formulering.

De meetresultaten zijn in de volgende tabel B weergegeven.

TABEL B

Verbinding uit voorbeeld	Concentratie [Gew.%]	Aantal doorgangen [10 m/min]	Pendelhardheid			Yellowness Index
			direct	na 15 min.	na 16 uur	na 16 uur
45 IV	0,5	5	165	179	185	1,2
	1,0	3	164	182	197	1,2
VII	0,5	6	164	169	178	1,1
	1,0	4	178	184	199	1,2
50 XIII	0,5	6	157	160	174	1,4
	1,0	4	158	172	186	1,6

Voorbeeld XXXIV: Reactiviteit van de fotoinitiator in een witte lak

55 Er wordt een witte lak bereid van 75 delen van een formulering van 99,5% Roskydal UV 502 A (BAYER, BRD), 0,5% Byk 300 (Byk-Mallinckrodt) en 25 delen titaandioxide. De fotoinitiatoren worden in de aangegeven concentraties door schudden met kogels (bij 2 gew.% fotoinitiator) of door roeren bij 50°C (bij 1,5

gew.% fotoinitiator) erin verwerkt. Vervolgens wordt de formulering met een afstrijkmes met een spleet-opening van 150 µm op spaanplaten opgebracht en 1,5 min. onder vier lampen van 40 W (Philips TL 03) voorbelicht. De verdere uitharding vindt via twee belichtingsvarianten plaats: a) De monsters worden bij een bandsnelheid van 10 m/min. twee keer onder een kwiklamp met middelmatige druk van 80 W/cm (type Hanovia) belicht. b) De monsters worden bij een bandsnelheid van 3 m/min. twee keer onder een Fusion D lamp van 120 W/cm en een kwiklamp met middelmatige druk van 80 W/cm (type Hanovia), die na elkaar zijn geplaatst, uitgehard.

Van de uitgeharde lagen wordt de Pendelhardheid volgens König (Din 53157) onmiddellijk, na 15 min. en na 16 uur nabelichting onder lampen van 40 W (Philips TL 03) gemeten. Hoe hoger de waarden, des te beter uitgehard de formulering is. De geelverkleuring (Yellowness Index; YI) van de lagen wordt na 16 uur nabelichten volgens ASTM D 1925-70 bepaald. Hoe lager de waarden, des te minder de geelverkleuring van de laag is. De resultaten van bestralingsvariant a) zijn in tabel C gegeven. De resultaten van bestralingsvariant b) zijn in tabel D gegeven.

15

TABEL C

Verbinding uit voorbeeld	Concentratie [Gew.%]	Pendelhardheid			Yellowness Index
		direct	na 15 min.	na 16 uur	na 16 uur
20 IV	1,5	108	130	179	1,0
	2,0	115	147	179	1,0
25 VI	1,5	113	130	182	0,8
	2,0	120	154	188	1,0

TABEL D (Bestralingsvariant b))

Verbinding uit voorbeeld	Concentratie [Gew.%]	Pendelhardheid			Yellowness Index
		direct	na 15 min.	na 16 uur	na 16 uur
30 IV	1,5	150	153	179	1,1
	2,0	160	165	167	1,1
35 VI	1,5	151	158	181	1,0
	2,0	165	170	176	1,1

40 Voorbeeld XXXV: Reactiviteit van een fotoinitiator in een witte lak

Er wordt een fotopolymeriseerbare samenstelling bereid van:

13,5 delen ®Ebecryl 830 (polyesteracrylaat van de Fa. UCB, België)

0,5 deel Trimethylolpropan-trisacrylaat (Degussa)

1,0 deel 1,6-hexaandiol-diacrylaat (Röhme)

45 5,0 delen Titaandioxide (rutiel-type, ®R-TC 2 van de Fa. Tioxide, Frankrijk).

Met deze samenstellingen worden mengsels van de fotoinitiator uit voorbeeld XIV (A) met 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethaan (B) met de in tabel E aangegeven hoeveelheden gemengd. De formulering wordt met een laagdikte van 100 µm op een aluminiumplaat opgebracht en de op deze wijze verkregen monsters worden met een kwiklamp met middelmatige druk (80 W/cm, type: Hanovia) bestraald. Daarbij worden de monsters zo vaak op een band, die met een snelheid van 10 m/min. loopt, onder de lamp doorgevoerd tot een wrijfvaste laklaag is ontstaan. Hoe geringer het aantal doorgangen (n), des te beter de werking van de geteste fotoinitiatoren resp. fotoinitiatormengsels. De geelverkleuring van de monsters wordt als Yellowness Index volgens ASTM D 1925-70 bepaald. Hoe kleiner de waarde, des te minder de geelverkleuring van het monster. De geelverkleuring wordt direct na het uitharden en na een extra belichting van 15 min. en 16 uur onder 4 lampen van het type TL 40/03 (40 W; Philips) gemeten. De resultaten zijn in tabel E samengevat.

55

TABEL E

5	Verbinding	Concentratie [gew.%]	Aantal doorgangen [10 m/min]	Yellowness Index		
				direct	na 15 min.	na 16 uur
	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
10	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				
15	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
20	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				
25	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				

30

Voorbeeld XXXVI: Reactiviteit van een fotoinitiator in een witte lak

Er wordt een fotopolymeriseerbare samenstelling bereid van:

99,5 delen @Roskydal UV 502 A (UPES/styreenoplossing; Fa. BAYER; bevat 35% styreen en 25% rutiël-tiandioxide)

35 0,5 delen @Byk 300 (hulpmiddel bij het vloeien; Fa. Byk-Mallinckrodt)

Met deze samenstelling worden de initiatormengsels

(C) [=50% van de fotoinitiator uit voorbeeld XIV + 50% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethaan] en

(D) [=33% van de fotoinitiator uit voorbeeld XIV + 67% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethaan] in de in tabel F weergegeven hoeveelheden gemengd.

40 De formulering wordt met een laagdikte van 150 µm op spaanplaten aangebracht en onder verschillende belichtingsomstandigheden uitgehard.

1) De monsters worden 1,5 minuten onder 4 lampen van het type TL 40/03 (40 W; Philips) voorbelicht. Daarna vindt de uitharding onder een kwiklamp met middelmatige druk van 80 W/cm plaats, doordat het monster één keer met een snelheid van 3 m/min. onder de lamp door wordt geleid.

45 2) Voor uitharding worden de monsters zonder voorbelichting één keer onder twee kwiklampen met middelmatige druk van 80 W/cm bij een snelheid van 3 m/min. doorgeleid.

Als beoordelingscriteria worden de Pendelhardheid volgens König (DIN 53157), de Yellowness Index volgens ASTM D 1925-70 en de glanswaarde bij 20 en 60° gemeten. De resultaten zijn in tabel F gegeven.

50

TABEL F

	Foto- initiator	Hoeveelheid [gew.%]	Pendelhardheid	Yellowness Index	Glans [20/60°]
55	1) met voorbelichting C	2	93	2,3	84/92

TABEL F (vervolg)

Foto-initiator	Hoeveelheid [gew.%]	Pendelhardheid	Yellowness Index	Glans [20/60°]
5				
C	4	91	3,6	84/92
D	2	75	2,2	84/92
D	4	92	2,9	84/92
2) zonder voorbelichting				
10				
C	4	117	4,1	86,93
D	4	102	3,5	86/93

Voorbeeld XXXVII: Reactiviteit van een fotoinitiator in een transparante lak

15 In 100 delen @Roskydal 502 (onverzadigd polyesterhars, voor ca. 80% in butylacetaat opgelost, van de Fa. BAYER) worden de fotoinitiatoren in de in tabel B aangegeven concentraties opgelost. De fotoinitiator uit voorbeeld I wordt gebruikt, alsmede 2,2-dimethoxy-1,2-difenyloethaan-1-on (=E).

De formuleringen worden met een laagdikte van 100 µm op spaanplaten opgebracht en één minuut bij 50°C gedroogd. De uitharding vindt door belichten met twee kwiklampen met middelmatige druk van 80 W/cm plaats, doordat de monsters met een bandsnelheid van 20 m/min. onder de lampen door worden geleid. Voor de bepaling van de reactiviteit wordt het aantal doorgangen gemeten, dat noodzakelijk is om een wrijfvast oppervlak te verkrijgen (= n). Bovendien worden de Pendelhardheid volgens König (DIN 53157) en de Yellowness Index volgens ASTM D 1925-70 van de monsters bepaald. De Pendelhardheid wordt bovendien na n+1 belichtingsdoorgangen van de monsters gemeten. De resultaten zijn in tabel G weergegeven.

TABEL G

Foto-initiator uit voorbeeld	Hoeveelheid [gew.%]	Aantal doorgangen (n) [20 m/min]	Pendelhardheid na		Yellowness Index
			n	n+1	
30					
E	2	2	69	91	7,2
I	2	2	124	134	8,3
35					
E	1,25	2	139	148	7,5
I	0,75				
E	1,25	2	127	132	6,9

40 *Voorbeeld XXXVIII: Vervaardiging van een flexografische drukplaat*

a) 1,13 delen @Irganox 565 (antioxidans; Ciba-Geigy, Zwitserland), 0,03 delen @Ceres Black (pigment, Sudan Black Nr. 86015; Fluka, Zwitserland) en 0,6% van de te testen fotoinitiator worden bij maximaal 50°C onder roeren gedurende 30 minuten in 41,54 delen 1,6-hexaandioldiacrylaat (HDDA) opgelost. 332,30 delen @Cariflex TR 1107 (blockpolymeer van polyisopreen en polystyreen; Shell Chemie, Nederland) worden met een overmaat van 2 g 10 min. bij 140°C op een kalender tot een vel gesmolten. Bij 110°C wordt met het toedruppelen van de hiervoor gemengde HDDA-oplossing begonnen. Het druppelsgewijs toevoegen duurt ca. 15 min. Daarna wordt de totale formulering nog 15 min. bij 100°C op de kalender gehomogeniseerd. Na verwijdering uit de kalender wordt het ruwe vel tussen twee teflonfoelies gelegd en in een met water gekoelde pers bij een druk van 100 kp/cm² afgekoeld. 70 g van het vel wordt in een persmal met een dikte van 2 mm tussen twee polyesterfoelies van 76 µm ingesloten en tot platen met een dikte van 2 mm geperst, doordat de "sandwich" eerst één minuut zonder druk tussen de vlakken van een tweede, tot 90°C voorverwarmde, pers wordt opgewarmd en daarna 10 min. bij een persdruk van 200 kp/cm² wordt geperst. Daarna wordt de "sandwich" in de eerste, tot 15°C met water gekoelde, pers 10 min. bij een persdruk van 200 kp/cm² afgekoeld en vervolgens uit de persmal gesneden.

55 b) Nu wordt voor de bepaling van de optimale belichtingstijd voor de vorming van een sokkel van de aan beide zijden met polyesterfoelie voorziene plaat een strook van 4x24 cm afgesneden. Deze strook wordt door verschuiven van een masker tussen 9 belichtingsstappen van ieder 20 s trapsgewijze in een BASF

- Nyloprint belichter met 20 W Nyloprint 2051 buizen belicht. Daardoor ontstaat op de strook een hardingspatroon van tien gedeelten, die overeenkomen met de belichtingstijden van 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 en 180 s. De plaat wordt omgedraaid en een 1,5 cm brede strook in het midden wordt in de lengterichting afgedekt. Het geheel wordt overdekt met een dunne UV-transparante foelie, met vacuüm aan de
- 5 belichtingstafel vastgezogen en 6 min. belicht. De belichte plaat wordt ontwikkeld, doordat de onvoldoend verknoopte gebieden in de BASF Nyloprint rondwasser bij 20° met een wasoplossing van een 4:1 mengsel van tetrachloorethaan en n-butanol worden uitgewassen. 5 minuten na het gedurende één uur drogen bij 80°C in een oven met circulerende lucht wordt de plaat voor fixeren in een 0,4%'s broomoplossing ondergedompeld en voor neutralisatie 10 s ondergedompeld in een oplossing in water van 1,15%
- 10 natriumthiosulfaat/natriumcarbonaat. Vervolgens wordt 30 s met gedeïoniseerd water gespoeld. De middelste strook van de op deze wijze behandelde plaat wordt geanalyseerd. De belichtingstijd, die tot de vorming van een sokkel van 1400 µm leidt (= belichtingstijd aan de achterzijde), wordt bepaald.
- c) Een stuk van een als bij a) vervaardigde plaat-sandwich wordt over het gehele oppervlak met de bij b) bepaalde belichtingstijd voor de vorming van een sokkel van de plaat belicht. Daarna wordt de plaat
- 15 omgedraaid, de polyesterfoelie verwijderd en een testnegatief met 4 velden aangebracht. De belichting van de 4 testvelden van het testnegatief vindt trapsgewijs onder toepassing van een schuifmasker plaats. Het eerste veld wordt 6 min. belicht, de belichtingstijd van de velden 2-4 wordt steeds met een minuut verhoogd. Ontwikkelen en fixeren van de plaat vindt zoals hiervoor beschreven plaats. Daarna wordt de plaat aan beide kanten nog 6 min. over het gehele oppervlak belicht. De belichtingstijd voor het bereiken
- 20 van een grijsrap van 2% (= belichtingstijd van de voorkant) wordt bepaald. De resultaten zijn weergegeven in tabel H.

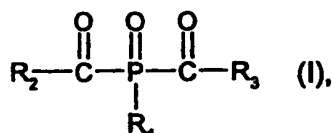
TABEL H

25	Verbinding uit voorbeeld	Belichtingstijd van de achterkant [s]	Belichtingstijd van de voorkant tot grijswaarde = 2% [min]
	I	80	7
	VIII	80	8

30

Conclusies

- 35 1. Verbinding met de formule I



40

waarin R₁ een alkyl- of een al dan niet gesubstitueerde cycloalkylgroep, en R₂ en R₃, onafhankelijk van elkaar, een al dan niet gesubstitueerde arylgroep voorstellen, met het kenmerk, dat R₁ C₁-C₁₈ alkyl, cyclopentyl of cyclohexyl betekent en R₂ en R₃ onafhankelijk van elkaar niet gesubstitueerd of een- tot viervoudig met C₁-C₄ alkyl en/of C₁-C₄ alkoxy gesubstitueerd fenyl voorstellen.

- 45 2. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R₂ en R₃ hetzelfde zijn.
3. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat R₁ C₄-C₈ alkyl of cyclohexyl betekent.
4. Verbindingen volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat R₂ en R₃ op de 2,6- of 2,4,6-positie met methyl respectievelijk methoxy gesubstitueerd fenyl betekenen.
5. Samenstelling bevattende
- 50 (a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en
 (b) een fotoinitiator, en
 (c) eventueel naast component (b) nog andere fotoinitiatoren en/of toevoegsels bevat, met het kenmerk, dat als fotoinitiator (b) ten minste een verbinding met formule I zoals in conclusie 1 gedefinieerd, wordt gebruikt.