

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240726**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422761**

(22) Data zgłoszenia: **06.09.2017**

(51) Int.Cl.

C08F 2/48 (2006.01)

C08K 5/07 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/55 (2006.01)

C08K 5/03 (2006.01)

C08K 5/41 (2006.01)

(54)

Kompozycja fotoinicjująca polimeryzację akrylanów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

11.03.2019 BUP 06/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.05.2022 WUP 21/22

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA BYDGOSKA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH,
Bydgoszcz, PL
POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANINA KABATC, Bydgoszcz, PL
KATARZYNA KOSTRZEWSKA, Bydgoszcz, PL
JOANNA ORTYL, Złotniki, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Jankowski

PL 240726 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja fotoinicjująca polimeryzację akrylanów, mająca zastosowanie w nowoczesnych wypełnieniach dentystycznych, stereolitografii, technologii druku 3D, poligrafii, optoelektronice oraz w produkcji barwnych powłok lakierniczych i klejów fotoutwardzalnych.

Znane są kompozycje fotoinicjujące polimeryzację zawierające sensybilizator (absorber promieniowania) oraz donor lub akceptor elektronu będący koinicjatorem. Jako koinicjatory (donory czy akceptory elektronu) w kompozycjach fotoinicjujących można znaleźć sole oniowe, organiczne merkaptały, aminy aromatyczne, halogenopochodne 1,3,5-triazyny, aromatyczne kwasy karboksylowe oraz tiokarboksylowe. Jako sensybilizatory, czyli absorbery promieniowania z zakresu widzialnego stosowane są barwniki polimetinowe, a w tym barwniki cyjaninowe, karbocyjaninowe, tiokarbocyjaninowe, hemicyjaninowe, styrylopirydyniowe.

Większość znanych kompozycji fotoinicjujących polimeryzację zawiera w swym składzie związki pełniące rolę chromofora, które po absorpcji promieniowania z zakresu UV-Vis, tworzą długożyjące wzbudzone stany trypletowe. Użycie chromoforów, w których fotoinicjowanie odbywa się poprzez krótkożyjący stan singletowy znacznie obniża praktyczną fotoczułość takich kompozycji.

Typowymi fotoinicjatorami tego typu są organiczne sole boranowe barwników polimetinowych, których fotoczułość w porównaniu z typowymi układami zawierającymi barwniki tworzące wzbudzony stan trypletowy, np. Róż bengalski, jest wyraźnie mniejsza.

Poprawę zdolności fotoinicjujących inicjatorów zawierających sole boranowe barwników polimetinowych można osiągnąć poprzez generowanie dwóch różnych rodników inicjujących proces polimeryzacji. Osiągnięto to przez wprowadzenie do dwuskładnikowej kompozycji fotoinicjującej, trzeciego składnika, pełniącego rolę akceptora elektronu.

Kompozycja fotoinicjująca polimeryzację według wynalazku zawierająca jako monomer triakrylan, sensybilizator oraz donor i akceptor elektronu, charakteryzuje się tym, że zawiera triakrylan, pochodną kwasu kwadratowego jako sensybilizator o stężeniu 1×10^{-3} M o wzorze I, natomiast jako koinicjator mieszaninę dwóch soli: boranowej wzór II o stężeniu $1-3 \times 10^{-3}$ M i difenylojodoniowej wzór III o stężeniu $2-5 \times 10^{-3}$ M, w którym X oznacza atom chloru lub grupę *para*-toluenosulfonową, R₁, R₂ i R₃ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, bromu, fluoru, grupę nitrową lub metoksyłową.

Kompozycja zawiera jako monomer triakrylan, a jako sensybilizator pochodną kwasu kwadratowego o wzorze I, w ilości 0,53 mg, zaś jako koinicjator mieszaninę dwóch soli: boranowej (wzór II) w ilości 0,75–2,24 mg i difenylojodoniowej wzór III.

Kompozycje według wynalazku, zawierające pochodną kwasu kwadratowego jako sensybilizator, a także *n*-butylotrifenyloboran tetrametyloamoniowy w obecności pochodnej difenylojodoniowej, ulegają fotopolimeryzacji pod wpływem światła UV-Vis z zakresu długości fali 350–500 nm, znacznie szybciej niż kompozycje znane.

Kompozycja według wynalazku ma czułość porównywalną z kompozycją zawierającą kamforchinon.

Należy podkreślić, że struktura sensybilizatora może być dowolnie modyfikowana, co prowadzi do zmiany zakresu absorpcji promieniowania i w konsekwencji daje możliwość stosowania różnych źródeł promieniowania z zakresu UV-Vis.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady wykonania:

P r z y k ł a d I

Monomerową kompozycję o grubości warstwy 1 mm zawierającą 1,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu, 0,53 mg (0,001 M) związku o wzorze I, 2,24 mg (0,003 M) związku o wzorze II oraz 1,27 mg (0,002 M) związku o wzorze III, w którym X oznacza atom chloru, R₁, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru, rozpuszczono w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu i naświetlano promieniowaniem o zakresie długości fal 350 nm i natężeniu 30 mW cm⁻². Po kilku sekundach obserwuje się zestalenie ciekłej kompozycji w stały, szklisty polimer. Stopień przereagowania wiązań podwójnych monomeru wynosi 44%.

P r z y k ł a d II

Monomerową kompozycję o grubości warstwy 1 mm zawierającą 1,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu, 0,53 mg (0,001 M) związku o wzorze I, 2,24 mg (0,003 M) związku o wzorze II oraz 1,90 mg (0,003 M) związku o wzorze III, w którym X oznacza atom chloru, R₁, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru, rozpuszczono w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu i naświetlano promienio-

waniem o zakresie długości fal 400 nm i natężeniu 30 mW cm⁻². Po kilku sekundach obserwuje się zestalenie ciekłej kompozycji w stały, szklisty polimer. Stopień przereagowania wiązań podwójnych monomeru wynosi 48%.

Przykład III

Monomerową kompozycję o grubości warstwy 1 mm zawierającą 1,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu, 0,53 mg (0,001 M) związku o wzorze I, 2,24 mg (0,003 M) związku o wzorze II oraz 1,93 mg (0,002 M) związku o wzorze III, w którym X oznacza grupę *para*-toluenosulfonową, R₁ oznacza grupę metoksyłową, R₂ i R₃ oznaczają atomy wodoru, rozpuszczono w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu i naświetlano promieniowaniem o zakresie długości fal 350–500 nm i natężeniu 30 mW cm⁻². Po kilku sekundach obserwuje się zestalenie ciekłej kompozycji w stały, szklisty polimer. Stopień przereagowania wiązań podwójnych monomeru wynosi 55%.

Przykład IV

Monomerową kompozycję o grubości warstwy 1 mm zawierającą 1,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu, 0,53 mg (0,001 M) związku o wzorze I, 0,75 mg (0,001 M) związku o wzorze II oraz 2,11 mg (0,002 M) związku o wzorze III, w którym X oznacza grupę *para*-toluenosulfonową, R₁ oznacza grupę metoksyłową, R₂ oznacza grupę nitrową i R₃ oznacza atom wodoru, rozpuszczono w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu i naświetlano promieniowaniem o zakresie długości fal 450 nm i natężeniu 30 mW cm⁻². Po kilku sekundach obserwuje się zestalenie ciekłej kompozycji w stały, szklisty polimer. Stopień przereagowania wiązań podwójnych monomeru wynosi 51%.

Przykład V

Monomerową kompozycję o grubości warstwy 1 mm zawierającą 1,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu, 0,53 mg (0,001 M) związku o wzorze I, 0,75 mg (0,001 M) związku o wzorze II oraz 5,27 mg (0,005 M) związku o wzorze III, w którym X oznacza grupę *para*-toluenosulfonową, R₁ oznacza grupę metoksyłową, R₂ oznacza grupę nitrową i R₃ oznacza atom wodoru, rozpuszczono w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu i naświetlano promieniowaniem o zakresie długości fal 500 nm i natężeniu 30 mW cm⁻². Po kilku sekundach obserwuje się zestalenie ciekłej kompozycji w stały, szklisty polimer. Stopień przereagowania wiązań podwójnych monomeru wynosi 61%.

Przykład VI

Monomerową kompozycję o grubości warstwy 1 mm zawierającą 1,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu, 0,53 mg (0,001 M) związku o wzorze I, 2,24 mg (0,003 M) związku o wzorze II oraz 2,24 mg (0,002 M) związku o wzorze III, w którym X oznacza grupę *para*-toluenosulfonową, R₁ oznacza grupę metoksyłową, R₂ oznacza atom wodoru i R₃ oznacza atom bromu, rozpuszczono w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu i naświetlano promieniowaniem o zakresie długości fal 400 nm i natężeniu 30 mW cm⁻². Po kilku sekundach obserwuje się zestalenie ciekłej kompozycji w stały, szklisty polimer. Stopień przereagowania wiązań podwójnych monomeru wynosi 52%.

Przykład VII

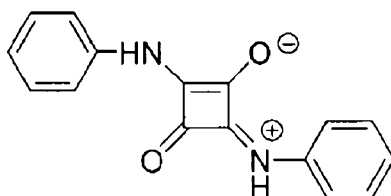
Monomerową kompozycję o grubości warstwy 1 mm zawierającą 1,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu, 0,53 mg (0,001 M) związku o wzorze I, 2,24 mg (0,003 M) związku o wzorze II oraz 2,0 mg (0,002 M) związku o wzorze III, w którym X oznacza grupę *para*-toluenosulfonową, R₁ oznacza grupę metoksyłową, R₂ oznacza atom fluoru i R₃ oznacza atom wodoru, rozpuszczono w 0,2 ml 1-metylo-2-pirolidonu i naświetlano promieniowaniem o zakresie długości fal 500 nm i natężeniu 30 mW cm⁻². Po kilku sekundach obserwuje się zestalenie ciekłej kompozycji w stały, szklisty polimer. Stopień przereagowania wiązań podwójnych monomeru wynosi 55%.

Zastrzeżenie patentowe

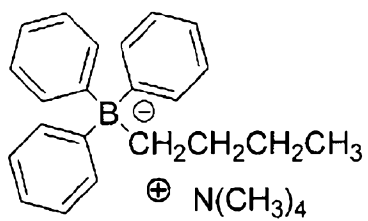
1. Kompozycja fotoinicjująca polimeryzację, zawierająca jako monomer triakrylan, sensybilizator oraz donator i akceptor elektronu, **znamienna tym**, że zawiera triakrylan, pochodną kwasu kwadratowego jako sensybilizator o stężeniu 1×10^{-3} M o wzorze I, natomiast jako koinicjator mieszaninę dwóch soli: boranowej wzór II o stężeniu $1-3 \times 10^{-3}$ M i difenylojodoniowej wzór III o stężeniu $2-5 \times 10^{-3}$ M, w którym X oznacza atom chloru lub grupę *para*-toluenosulfonową, R₁, R₂ i R₃ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, bromu, fluoru, grupę nitrową lub metoksyłową.

Rysunki

Wzór I



Wzór II



Wzór III

