



(51) МПК
C08F 220/30 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011142635/04, 25.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.02.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.03.2009 DE 102009001775.5

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2013 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 20.06.2015 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1676870 A1, 05.07.2006. US 5439970 A, 08.08.1995. DE 1768083 A, 23.03.1972. WO 2008/003601 A, 10.01.2008. RU 2338760 C2, 20.11.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 24.10.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2010/052384 (25.02.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/108752 (30.09.2010)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ШМИТТ Герольд (DE),
МАРТИН Райнхольд (DE),
ХАРТМАНН Патрик (DE),
КЛЕССЕ Вольфганг (DE),
КНЕБЕЛЬ Йоахим (DE)(73) Патентообладатель(и):
Эвоник Рем ГмбХ (DE)

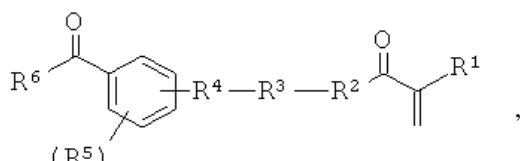
R U 2 5 5 3 6 6 1 C 2

(54) (МЕТ) АКРИЛАТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗАННЫХ С ПОЛИМЕРАМИ УФ-ИНИЦИАТОРОВ ИЛИ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ К ОТВЕРЖДАЕМЫМ УФ-СВЕТОМ СМОЛАМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к (мет)акрилатному полимеру, получаемому полимеризацией смеси, включающей

а) от 0,1 до 99,9 масс.% не менее чем одного (мет)акрилата общей формулы



(I)

где остатки от R¹ до R⁶, а также m принимают приведенное в описании значение, иб) от 99,9 до 0,1 масс.% одного или нескольких отличающихся от а) и сополимеризующихся с а) этиленовых ненасыщенных мономеров, при этом компоненты а) и б) в сумме составляют 100 масс.% полимеризующихся составляющих смеси, при этом также M_w полимера составляет от ≥1000 до ≤50000 г/моль. Образующиеся полимеры находят применение в качестве УФ-инициаторов для реакций полимеризации, используются в

R U

2 5 5 3 6 6 1 C 2

R U 2 5 5 3 6 6 1 C 2

красках для печати. Технический результат - получение (мет)акрилатных полимеров, которые могут найти применение в качестве полимерных

инициаторов или добавок в краску. 4 н. и 22 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 ил., 11 пр.



(51) Int. Cl.
C08F 220/30 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011142635/04, 25.02.2010

(24) Effective date for property rights:
25.02.2010

Priority:

(30) Convention priority:
24.03.2009 DE 102009001775.5

(43) Application published: 27.04.2013 Bull. № 23

(45) Date of publication: 20.06.2015 Bull. № 17

(85) Commencement of national phase: 24.10.2011

(86) PCT application:
EP 2010/052384 (25.02.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/108752 (30.09.2010)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"

(72) Inventor(s):
**ShMITT Gerol'd (DE),
MARTIN Rajnkhol'd (DE),
KhARTMANN Patrik (DE),
KLESSE Wolfgang (DE),
KNEBEL' Joakim (DE)**

(73) Proprietor(s):
Ehvonik Rem GmbH (DE)

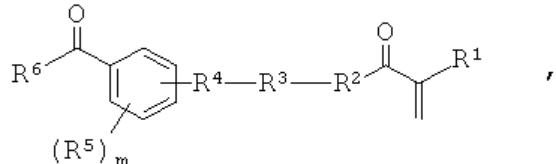
R U
2 5 5 3 6 6 1
C 2

(54) ACRYLATE POLYMERS AND USE THEREOF AS POLYMER-BOUND UV INITIATORS OR AS ADDITIVE TO UV-CURABLE RESINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to (meth) acrylate polymer, which is obtained by polymerising a mixture comprising a) 0.1 to 99.9 wt % of at least one (meth)acrylate of general formula



(I)

where residues R¹-R⁶ and m assume values given in the description, and b) 99.9 to 0.1 wt % of one or more ethylenically unsaturated monomers which are different from (a) and are copolymerisable with (a), wherein components (a) and (b) constitute 100 wt % of the polymerisable components of the mixture, wherein M_W of the polymer ranges from ≥ 1000 to ≤ 50000 g/mol. The formed polymers can be used as UV initiators for polymerisation reactions used in printing ink.

EFFECT: obtaining (meth)acrylate polymers which can be used as polymer initiators or ink additives.

26 cl, 2 tbl, 3 dwg, 11 ex

Область изобретения

Изобретение относится к (мет)акрилатным полимерам, в предпочтительном случае к содержащим бензофеноны (мет)акрилатным полимерам, предназначенным для применения их в отверждаемых УФ-светом смолах или в качестве связанных с полимерами фотоинициаторов.

Уровень техники

Бензофенон и низкомолекулярные производные бензофенона представляют собой широко распространенные фотоинициаторы. При облучении они образуют радикалы, которые могут вызывать полимеризацию этиленовых ненасыщенных мономеров или

образование сетчатых структур.

Cartini и др. в *Polymer*, 1983, Том 24, май, стр.599 и сл., сообщали о полимерах, содержащих в боковых цепях бензофеноновые хромофоры и о их применении в качестве высокоеффективных фотоинициаторов. При этом описаны сополимеры акрилоксибензофенона с метилакрилатом, метилметакрилатом или с 1-акрилокси-2-

этоксиэтаном. Полученные сополимеры содержат от 10 до 90 мольн.%

акрилоксибензофеноновых структурных единиц и при этом они подходят для фотоинициирования полимеризации. Точные указания на молекулярные массы представленных фотоинициаторов в данной публикации не приводятся.

Однако исходя из описанного Carlini и др. способа получения (полимеризация с азотом-бис-изобутиронитрилом при 60°C) специалисту сразу становится понятно, что молекулярные массы полимеров должны быть достаточно высокими и достигать по крайней мере 60000.

Патент США №5900472 А относится к сополимеризующимся производным бензофенона, которые могут найти применение в качестве фотоинициаторов.

Представлены производные бензофенона с числом (мет)акрилатных групп от двух до четырех, представлены также отверждаемые УФ-светом покрытия, которые могут быть получены путем взаимодействия многофункциональных производных бензофенона с (мет)акрилатом при облучении. В соответствии с патентом США №5900472 А полученные с использованием многофункциональных производных бензофенона

покрытия менее склонны к выпотеванию, чем известные до того покрытия с известными фотоинициаторами. До этого было известно, что в основе такого эффекта лежит неизрасходованный фотоинициатор и это ограничивало область его применения всего лишь несколькими возможностями.

Если известные фотоинициаторы должны использоваться в качестве добавок к краскам для печати на таких упаковках пищевых продуктов, как, например, Tetrapak®, то такие способные к миграции фотоинициаторы, как бензофенон, оказываются совершенно недопустимыми. Кроме того, с бензофенонаами и представленными в патенте США №5900472 А соединениями могут возникнуть проблемы, связанные с их запахом.

Связанные с полимерами бензофеноны, полученные Carlini и др., могут оказывать отрицательное влияние на вязкость красок для печати. Слишком высокая вязкость может затормозить кинетику реакции и привести к неполному отверждению или к замедленному отверждению красок для печати.

Постановка задачи

Принимая во внимание представленный и обсуждавшийся в начале уровень техники, задача изобретения состояла в том, чтобы получить (мет)акрилатные полимеры, в предпочтительном случае полимеры, содержащие бензофеноны или бензофеноновые производные, которые могут найти применение в качестве полимерных

фотоинициаторов и/или добавок к полимеризующимся при облучении смолам.

Эти полимеры должны получаться из простых основных структурных элементов простыми способами.

Вместе с тем, эти полимеры должны быть по возможности реакционноспособными

5 и при использовании их в качестве фотоинициаторов они должны вступать в реакцию как можно более полно.

Новые полимеры должны также представлять возможность регуляции их реакционной способности.

Кроме того, эти полимеры после их использования должны иметь минимальную

10 склонность к выпотеванию или к миграции. Это означает, что они должны быть как можно более долго интегрированы в образовавшееся покрытие или защитный слой.

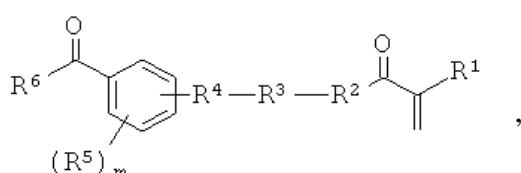
Прежде всего, новые фотоинициаторы должны подходить на роль добавок к отверждаемым УФ-светом красок для печати, в первую очередь для печати на упаковках для продуктов питания.

15 Решение поставленной задачи

Соответствующие изобретению задачи или частные аспекты соответствующих изобретению задач решаются

(мет)акрилатным полимером, получаемым полимеризацией смеси, включающей

а) от 0,1 до 99,9 масс.% не менее чем одного (мет)акрилата общей формулы (I)



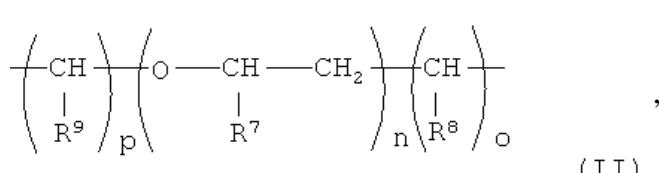
(I)

25 где

R¹ означает атом водорода или метильную группу,

R² означает атом кислорода или группу NH,

30 R³ означает остаток общей формулы (II)



(II)

где

R⁷, R⁸, R⁹ независимо друг от друга означают атом водорода или метильную группу.

п означает целое число от нуля до двухсот,

о и р независимо друг от друга означают целое число от нуля до двух,

40 при этом для случая, когда сумма п, о и р равна нулю, R³ означает связь,

R⁴ означает связь, атом кислорода, группы NH, O-CO-O, HN-CO-O, HN-CO-NH или атом серы.

45 R⁵ означает атом водорода, галогена или остаток с числом атомов углерода от одного до двадцати, который в соответствующих случаях замещен кислородом, азотом и/или серой, при этом т означает целое число от одного до пяти, и

R⁶ означает арильный или гетероциклический остаток;

б) от 99,9 до 0,1 масс.% одного или нескольких отличающихся от а) и

сополимеризующихся с а) этиленовых ненасыщенных мономеров, при этом компоненты а) и б) вместе составляют 100 масс.% полимеризующихся составляющих смеси, при этом полимер отличается тем, что (мет)акрилатный полимер имеет среднемассовую молекулярную массу M_W в пределах от ≥ 1000 г/моль до ≤ 50000 г/моль по результатам определения молекулярной массы с помощью гель-проникающей хроматографии с полиметилметакрилатом в качестве стандарта.

Такой полимер, используемый в качестве фотоинициатора, или в виде добавки при отверждении отверждаемых УФ-светом смол, представляет возможность получения исключительно качественных покрытий или защитных слоев. В частности, этот полимер в виде составляющей отверждаемой УФ-светом краски для печати не склонен к миграции из упаковочного материала для продуктов питания в находящийся в этом материале продукт питания. Соответствующие изобретению связанные с полимером фотоинициаторы совершенно лишены запаха. К тому же, при их использовании в красках для печати вязкость красок для печати лишь незначительно изменяется или совсем не изменяется в результате прибавления такого количества, которое обычно добавляют в краски для печати, и следствием этого становится то, что кинетика отверждения не нарушается. Это, в свою очередь, позволяет применять краски для печати, в состав которых входит соответствующий изобретению фотоинициатор, на имеющемся стандартном печатном оборудовании.

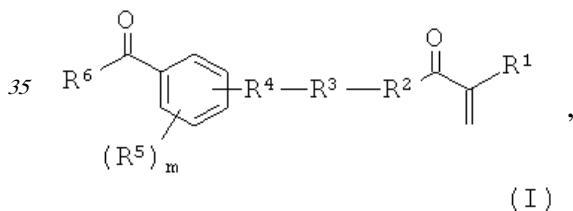
20 Детальное описание изобретения

Состав мономеров включает один или несколько (мет)акрилатов а) общей формулы (I). Содержание (мет)акрилатов а) в смеси мономеров лежит в пределах от 0,1 до 99,9 процентов массы из расчета на общую массу полимеризующихся составляющих (суммы а) и б)).

25 Целесообразно, когда содержание мономеров формулы (I) в смеси мономеров лежит в пределах от 0,5 до 50 процентов массы, в частности, в пределах от 2,0 до 35,0 процентов массы и в наиболее предпочтительном случае в пределах от 5,0 до 30,0 процентов массы в каждом отдельном случае из расчета на общую массу полимеризующихся составляющих (суммы а) и б)).

30 Понятно, что в рамках изобретения способ написания «(мет)акрилаты» относится как к метакрилатам, так и к акрилатам, а также к смеси метакрилатов и акрилатов.

Мономер а) представлен не менее чем одним соединением общей формулы

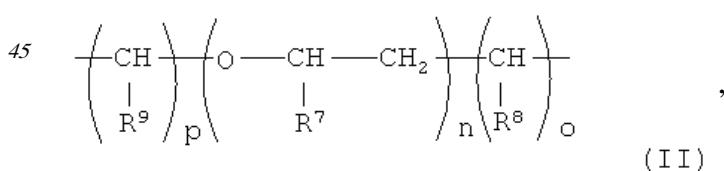


где

40 R^1 означает атом водорода или метильную группу,

R^2 означает атом кислорода или группу NH,

R^3 означает остаток общей формулы (II)



где

R^7, R^8, R^9 независимо друг от друга означают атом водорода или метильную группу, n означает целое число от нуля до двадцати,

o и p независимо друг от друга означают целое число от нуля до двух,

при этом для случая, когда сумма n , o и p равна нулю, R^3 означает связь,

R^4 означает связь, атом кислорода, группы NH , $O-CO-O$, $HN-CO-O$, $HN-CO-NH$ или атом серы.

R^5 означает атом водорода, галогена или остаток с числом атомов углерода до

двадцати, который в соответствующих случаях замещен кислородом, азотом и/или серой, при этом m означает целое число от одного до пяти, и

R^6 означает арильный или гетероциклический остаток, при этом целесообразно, чтобы он находился в сопряжении с соседней карбонильной группой.

В предпочтительном варианте реализации соответствующего изобретению способа остаток R^1 означает метильную группу.

В еще одном особо предпочтительном варианте реализации способа используют соединения формулы (I), у которых остаток R^2 означает атом кислорода.

Особое предпочтение отдается также соединениям формулы (I), у которых R^1 означает метильную группу и R^2 означает атом кислорода. В таком сочетании речь идет о метакрилоильных остатках.

Как показано на этом примере, так и по ходу дальнейшего описания, сочетания и комбинации предпочтительных или целесообразных вариантов способа, в частности, относящиеся к использованию соединения формулы (I) с особо предпочтительными и/или целесообразными сочетаниями остатков, относятся к сути настоящего изобретения.

В еще одном целесообразном варианте реализации соответствующего изобретению способа используют соединения формулы (I), где R^3 и/или R^4 выбирают так, чтобы присоединение полимеризующейся ненасыщенной этиленовой функциональной группы осуществлялось через спейсер в виде этиленоксидных или пропиленоксидных остатков.

Для этого предпочтительно, чтобы выбор остатка R^3 был таким, в соответствии с которым сумма коэффициентов $n+o+p$ была больше нуля. Наиболее целесообразно, когда o и p выбирают равными нулю, тогда как n принимает значение целого числа более нуля, в особо предпочтительном случае более пяти и в еще более

предпочтительном случае более десяти.

Остатки от R^7 до R^8 в целесообразном варианте выбирают так, чтобы все они означали атом водорода.

Однако большой интерес представляют также такие соединения формулы (I), у

которых все остатки от R^7 до R^9 означают метильные группы.

Особое предпочтение отдается такому варианту способа, в соответствии с которым используют соединения формулы (I), где R^1 означает метильную группу, R^2 означает атом кислорода, R^4 означает связь, p и o равны нулю, R^7 означает атом водорода и коэффициент n означает целое число в пределах от 1 до 50, в особо предпочтительном случае от 2 до 20 и в еще более предпочтительном случае от 5 до 10.

Остатки R^5 означают атом водорода, галогена или остатки с числом атомов углерода от одного до двадцати, которые в соответствующих случаях замещены с участием

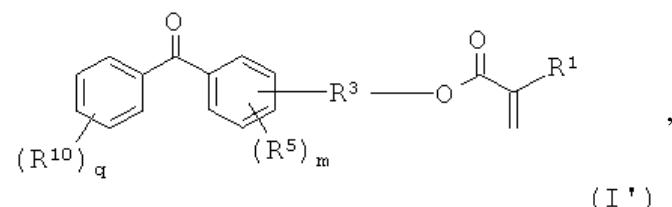
атомов кислорода, азота и/или серы, при этом m принимает значения от 1 до 4.

В особенно целесообразных вариантах изобретения применяют соединения формулы (I), где все четыре остатка R^5 означают атом водорода.

Остаток R^6 означает арильный остаток или гетероциклический остаток. Особенно целесообразно, когда остаток R^6 представлен арильным остатком. В особо предпочтительном случае остаток R^6 представлен фенильным остатком.

Соединение остатков или фрагментов $-R^4-R^3-R^2-$ с ароматическим остатком может иметь место по орто-, мета- или пара-положению по отношению к карбонильной группе в ароматическом остатке. Предпочтение отдается н-положению, то есть присоединению по 1-4-положению.

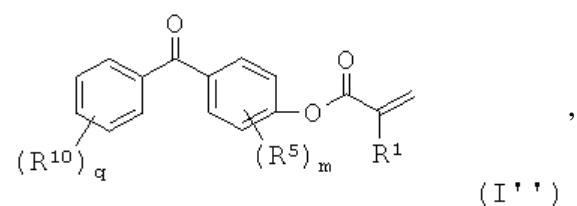
В особенно целесообразном варианте изобретения мономер а) представляет собой не менее чем один бензофеноновый (мет)акрилат общей формулы (I')



20 где R^1 , R^3 и R^5 , а также m могут принимать приведенное выше для формулы (I) значение.

Остаток R^{10} может принимать приведенное для R^5 значение независимо от R^5 , то есть может означать атом водорода, галогена или остаток с числом атомов углерода от одного до двадцати, который в соответствующих случаях замещен кислородом, азотом и/или серой, при этом q означает число от одного до пяти.

В наиболее предпочтительном варианте изобретения оно относится к таким способам, при реализации которых в качестве соединений а) применяют такие соединения, которые соответствуют общей формуле (I''). При этом речь идет о мономере а), который представляет собой по крайней мере один бензофеноновый (мет)акрилат общей формулы (I'')



где R^1 , R^5 и R^{10} , а также m и q могут принимать приведенное выше для формулы (I) и (I') значение.

40 Понятие галогена относится к атомам фтора, хлора, брома или иода.

Не ограничиваясь представленным выше перечислением можно сказать, что к остаткам, которые включают от одного до двадцати атомов углерода, относятся наряду с другими алкильные остатки с числом атомов углерода от одного до двадцати, алкенильные остатки с числом атомов углерода от двух до двадцати, алкинильные 45 остатки с числом атомов углерода от двух до двадцати, арильные или гетероциклические остатки, при этом арильные или гетероциклические остатки могут быть незамещенными или же они могут нести до трех одинаковых или разных остатков (в случае фтора число замещений может быть максимальным), а в названных алкильных, алкенильных или

алкинильных остатках одна углеродная структурная единица или несколько (в предпочтительном случае до трех) таких насыщенных углеродных структурных единиц, которые не соседствуют друг с другом, могут заменяться структурными единицами с такими гетероатомами, как атомы кислорода или серы, и, кроме того, в их

- 5 углеводородной структуре, которая может быть модифицирована так, как это представлено выше, от трех до шести атомов могут образовывать цикл, и эти углеводородные остатки в представленных выше вариациях или без них могут быть в соответствующих случаях замещены одним или несколькими, в предпочтительном случае не более чем тремя (в случае галогенов число замещений может быть
- 10 максимальным) одинаковыми или разными остатками из ряда: атомы галогенов, в предпочтительном случае атомы фтора, арильные группы, арилоксигруппы, арилтиольные группы, циклоалкоксильные группы с числом атомов углерода от трех до восьми, циклоалкилтиольные группы с числом атомов углерода от трех до восьми, гетероциклические группы, гетероцикликлоксигруппы или аллоксикарбонильные группы
- 15 с одним или двумя атомами углерода в алкоксильных остатках, при этом циклоалифатические, ароматические или гетероциклические кольцевые системы могут быть незамещенными или же они могут нести до трех представленных выше одинаковых или разных заместителей (в случае фтора число замещений может быть максимальным).

Понятие «алкильная группа с числом атомов углерода от одного до двадцати»

- 20 относится к такому неразветвленному или разветвленному углеводородному остатку с числом атомов углерода от одного до двадцати, как, например, метильная, этильная, пропильная, изопропильная, 1-бутильная, 2-бутильная, 2-метилпропильная или трет-бутильная группа, а также, например, к пентильной, 2-метилбутильной, 1,1-диметилпропильной, гексильной, гептильной, октильной или к 1,1,3,3-тетраметилбутильной группе, а также, например, к нонильной, 1-децильной, 2-декильной, ундецильной, додецильной, пентадецильной или эйкозильной группе.

Понятие «алкенильная группа с числом атомов углерода от двух до двадцати» относится, например, к винильному, аллильному, 2-метил-2-пропенильному или 2-бутенильному остатку, а также, например, к 2-пентенильному, 2-декенильному или к

- 30 2-эйкозенильному остатку.

Понятие «алкинильная группа с числом атомов углерода от двух до двадцати» относится, например, к этинильному, пропаргильному, 2-метил-2-пропинильному или к 2-бутинильному остатку, а также, например, к 2-пентинильному или к 2-декинильному остатку.

- 35 Понятие арильной группы относится к такому изоциклическому ароматическому остатку с числом атомов углерода в предпочтительном случае от шести до четырнадцати, в частности, от шести до двенадцати, как, например, фенильная, нафтильная или бифенильная группа, в предпочтительном случае это фенильная группа.

- 40 Понятие арилоксигруппы относится, например, к феноксигруппе или же к 1- или 2-нафтилоксигруппе.

Понятие арилтиольной группы относится, например, к фенилтиольной группе или же к 1- или 2-нафтилтиольной группе.

- 45 Понятие циклоалкоксигруппы с числом атомов углерода от трех до восьми относится к циклопропильной, циклобутильной, циклопентильной, циклогексильной, циклогептильной или циклооктильной группе, связанной через атом кислорода.

Понятие циклоалкилтиольной группы с числом атомов углерода от трех до восьми относится к циклопропильной, циклобутильной, циклопентильной, циклогексильной,

циклогептильной или циклооктильной группе, связанной через атом серы.

Понятие «гетероциклическая группа» относится к гетероароматической или гетероалифатической кольцевой системе, при этом понятие «гетероароматическая кольцевая система» относится к арильному остатку, в котором по крайней мере одна

5 СН-группа заменена на атом азота и одна или по крайней мере две соседние СН-группы заменены на атомы серы, кислорода или NH-группу, и это означает, что речь идет, например, об остатках тиофена, фурана, пиррола, тиазола, оксазола, имидазола, изотиазола, изоксазола, пиразола, 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-триазола, 1,2,4-оксадиазола, 1,2,4-тиадиазола, 1,2,4-триазола, 1,2,3-триазола, 1,2,3,4-тетразола, 10 бензо[б]тиофена, бензо[б]фурана, индола, бензо[с]тиофена, бензо[с]фурана, изоиндола, бензоксазола, бензотиазола, бензимидазола, бензизоксазола, бензизотиазола, бензопиразола, бензотиадиазола, бензотриазола, дibenзофурана, дibenзотиофена, карбазола, пиридина, пиразина, пиrimидина, пиридазина, 1,3,5-триазина, 1,2,4-триазина, 15 1,2,4,5-тетразина, хинолина, изохинолина, хиноксалина, хиназолина, циннолина, 1,8-нафтиридина, 1,5-нафтиридина, 1,6-нафтиридина, 1',1-нафтиридина, фталазина, пиридопириимицина, пурин, птеридина или 4Н-хинолизина, тогда как

понятие «гетероалифатическая кольцевая система» относится к циклоалкильному остатку в котором по крайней мере одна углеродная структурная единица заменена на атомы серы, кислорода или NR"-группу, где R" означает атом водорода, алкильный

20 остаток с числом атомов углерода от одного до четырех или арильный остаток.

Понятие гетероцикликсигруппы относится к одному из названных выше гетероциклических остатков, связанных через атом кислорода, а понятие алкоксикарбонильной группы с одним или с двумя атомами углерода в алкильном остатке относится к метоксикарбонильной или этоксикарбонильной группе.

25 Как уже отмечалось, соответствующие изобретению составы в предпочтительных вариантах отличаются тем, что R¹ означает метильную группу.

Особый интерес представляют также составы, где R² означает атом кислорода.

Особый интерес представляют также составы, где R⁴ означает связь.

30 Особый интерес представляют также составы, где p=o=0 и n принимает значения целого числа от 1 до 20. В таком случае наиболее целесообразно, когда R⁷ означает атом водорода.

В альтернативном варианте предпочтительно также, когда p=o=n=0.

35 Особый интерес представляют также составы, где все остатки R⁵ означают атом водорода.

Особый интерес представляют также составы, где R⁶ означает фенильную группу.

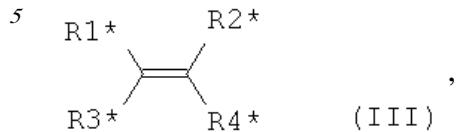
Наиболее целесообразно, когда в качестве компоненты а) для получения полимера Б) в соответствующем изобретению составе используют метакрилоилоксибензофенон 40 или бензофенонметакрилат.

Соединения формул (I), (I') и (I'') могут быть приобретены коммерческим путем или же их получают известными по литературным данным способами. В число возможных способов получения входит, например, переэтерификация (мет)акрилатов соответствующими спиртами или соединениями, которые являются предшественниками 45 спиртов.

Состав мономеров включает также один или несколько этиленовых ненасыщенных сомономеров б), которые могут вступать в реакцию сополимеризации с а), но отличаются от них. Содержание таких сомономеров в предпочтительном случае лежит в пределах

от 99,9 до 0,01 масс.%, в частности от 50,0 до 99,5 масс.%, в целесообразном случае от 65,0 до 98,0 масс.% и в особо предпочтительном случае от 7,0 до 35,0 масс.% из расчета на массу полимеризующихся составляющих (на сумму масс а) и б)).

В этой связи подходящие сомономеры б) соответствуют, например, формуле (III)



где

10 R^{1*} и R^{2*} в каждом отдельном случае независимо друг от друга выбирают из группы, состоящей из атомов водорода, галогенов, цианогруппы, линейных или разветвленных алкильных групп с числом атомов углерода от одного до двадцати, в предпочтительном случае от одного до шести и в особо предпочтительном случае от одного до четырех, которые могут быть замещены атомами галогенов числом от 1 до $(2n+1)$, где n означает 15 число атомов углерода в алкильной группе (например, это группа CF_3), α, β -ненасыщенные линейные или разветвленные алкенильные или алкинильные группы с числом атомов углерода от двух до десяти, в предпочтительном случае от двух до шести, в особо предпочтительном случае от двух до четырех, которые могут быть замещены атомами галогенов числом от 1 до $(2n-1)$, в предпочтительном случае атомами хлора, где n означает число атомов углерода в алкенильной группе, например, это группа $CH_2=CCl-$, циклоалкильные группы с числом атомов углерода от трех до восьми, которые могут быть замещены атомами галогенов числом от 1 до $(2n-1)$, в предпочтительном случае атомами хлора, где n означает число атомов углерода в 20 циклоалкильной группе, арильные группы с числом атомов углерода от шести до двадцати четырех, которые могут быть замещены атомами галогенов числом от 1 до $(2n-1)$, в предпочтительном случае атомами хлора, и/или алкильными группами с числом атомов углерода от одного до шести, где n означает число атомов углерода в арильной 25 группе, означают группы $C(=Y^*)R^{5*}$, $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$, $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} , OSO_2R^{5*} , $NR^{8*}SO_2R^{5*}$, PR^{5*}_2 , $P(=Y^*)R^{5*}_2$, $Y^*PR^{5*}_2$, $Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$, группу NR^{8*}_2 , которая может быть кватернизована дополнительной группой $-R^{8*}$, арильной или гетероциклической группой, при этом

30 Y^* может означать группу NR^{8*} , атом серы или кислорода, в предпочтительном случае атом кислорода,

35 R^{5*} означает алкильную группу с числом атомов углерода от одного до двадцати, алкилтиольную группу с числом атомов углерода от одного до двадцати, группу OR^{15} (R^{15} означает атом водорода или щелочной металла), алкоксигруппу с числом атомов углерода от одного до двадцати, арилоксигруппу или гетероциклическую группу.

40 R^{6*} и R^{7*} независимо друг от друга означают атом водорода или алкильную группу с числом атомов углерода от одного до двадцати или R^{6*} и R^{7*} могут вместе образовывать алкиленовую группу с числом атомов углерода от двух до семи, в предпочтительном случае от двух до пяти, при этом они образуют цикл с числом членов от трех до восьми, в предпочтительном случае от трех до шести, и

45 R^{8*} означает атом водорода, линейную или разветвленную алкильную или арильную группу с числом атомов углерода от одного до двадцати,

R^{3*} и R^{4*} независимо друг от друга выбирают из группы, состоящей из атомов водорода, галогенов (в предпочтительном случае фтора или хлора), алкильных групп с числом атомов углерода от одного до шести и группы $COOR^{9*}$, где

5 R^{9*} означает атом водорода, щелочной металл или алкильную группу с числом атомов углерода от одного до сорока, или

10 R^{1*} и R^{3*} могут вместе образовывать группу формулы $(CH_2)_n'$, которая может быть замещена атомами галогенов числом от 1 до $2n'$ или алкильными группами с числом атомов углерода от одного до четырех, или же они образуют группу формулы $C(=O)-Y^*-C(=O)$, при этом n' принимает значения от 2 до 6, в предпочтительном случае 3 или 4, и Y^* имеет приведенное выше значение, при этом также по крайней мере два из остатков R^{1*} , R^{2*} , R^{3*} и R^{4*} означают атомы водорода или галогенов.

К ним относятся наряду с другими

15 такие арил(мет)акрилаты, как бензилметакрилат или фенилметакрилат, при этом арильные остатки в каждом отдельном случае могут быть незамещенными или они могут нести до четырех заместителей,

20 такие метакрилаты галогенированных спиртов, как 2,3-дibромпропилметакрилат, 4-бромфенилметакрилат, 1,3-дихлор-2-пропилметакрилат, 2-бромэтилметакрилат, 2-иодэтилметакрилат, хлорметилметакрилат,

25 такие винилгалогениды, как, например, винилхлорид, винилфторид, винилиденхлорид и винилиденфторид,

такие виниловые эфиры, как винилацетат,

30 стирол, такие замещенные стиролы с одним алкильным заместителем в боковой цепи, как, например, α -метилстирол и α -этилстирол, такие замещенные стиролы с одним алкильным заместителем в кольце, как винилтолуол и n -метилстирол, такие галогенированные стиролы, как, например,monoхлорстиролы, дихлорстиролы, трибромстиролы и тетрабромстиролы,

35 такие гетероциклические винильные соединения, как 2-винилпиридин, 3-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, 3-этил-4-винилпиридин, 2,3-диметил-5-винил-пиридин, винилпиrimидин, винилпiperидин, 9-винилкарбазол, 3-винилкарбазол, 4-винилкарбазол, 1-винилимидазол, 2-метил-1-винилимидазол, N-винилпирролидон, 2-винилпирролидон, N-винилпирролидин, 3-винилпирролидин, N-винилкапролактам, N-винилбутиrolактам, винилоксолан, винилфуран, винилтиофеn, винилтиолан, винилтиазолы и гидрированные винилтиазолы, винилоксазолы и гидрированные винилоксазолы,

виниловые и изопрениловые простые эфиры,

40 малеиновая кислота и такие производные малеиновой кислоты, как, например, малеиновый ангидрид, ангидрид метилмалеиновой кислоты, малеинимид, метилмалеинимид,

45 фумаровая кислота и производные фумаровой кислоты, акриловая кислота и метакриловая кислота, такие диены, как, например, дивинилбензол,

такие гидроксиалкил(мет)акрилаты, как 3-гидроксипропилметакрилат, 3,4-дигидрокси-бутилметакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат, (мет)акрилат 2,5-диметил-1,6-гександиола, (мет)акрилат 1,10-декандиола,

50 такие карбонилсодержащие метакрилаты, как 2-карбоксиэтилметакрилат, карбоксиметилметакрилат, оксазолидинилэтилметакрилат, N-(метакрилоилокси)-формамид, ацетонилметакрилат, N-метакрилоилморфолин, N-метакрилоил-2-пирролидинон, N-(2-метакрилоилоксиэтил)-2-пирролидинон, N-(3-метакрилоилокси-

пропил)-2-пирролидинон, N-(2-метакрилоилоксипентадецил)-2-пирролидинон, N-(3-метакрилоилоксигептадецил)-2-пирролидинон,

такие диметакрилаты гликолей, как метакрилат 1,4-бутандиола, 2-бутоксиэтилметакрилат, 2-этоксиэтоксиметилметакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат,

5 такие метакрилаты спиртов с функциональными группами простых эфиров, как тетрагидрофурфурилметакрилат, винилоксизетоксиэтилметакрилат, метоксизетоксиэтилметакрилат, 1-бутоксипропилметакрилат, 1-метил-(2-винилокси)этилметакрилат, циклогексилоксизетоксиэтилметакрилат, метоксизетоксиэтилметакрилат, бензилоксизетоксиэтилметакрилат, фурфурилметакрилат, 2-бутоксиэтилметакрилат, 2-

10 этоксизетоксиметилметакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат, аллилоксизетоксиэтилметакрилат, 1-этокси-бутилметакрилат, метоксизетоксиэтилметакрилат, 1-этоксиэтилметакрилат, этоксизетоксиметилметакрилат и этоксилированные (мет)акрилаты с числом этоксильных групп в предпочтительном случае от одной до двадцати, в частности, с числом этоксильных групп от двух до восьми.

15 такие аминоалкил(мет)акрилаты и аминоалкил(мет)акрилатные амиды, как N-(3-диметиламинопропил)метакриламид, диметиламинопропилметакрилат, 3-диэтиламинопропилметакрилат, 3-дибутиламиногексадецил(мет)акрилат,

такие нитрилы (мет)акриловой кислоты и другие азотсодержащие метакрилаты, как N-метакрилоилоксизтил)дизобутилкетимин, N-метакрилоилоксизтил)

20 дигексадецилкетимин, метакрилоиламидацетонитрил, 2-метакрилоилоксизтилметилцианамид, цианометилметакрилат,

такие гетероциклические (мет)акрилаты, как 2-(1-имидацолил)этил(мет)акрилат, 2-(4-морфолинил)этил(мет)акрилат и 1-(2-метакрилоилоксизтил)-2-пирролидон,

такие оксиранилметакрилаты, как 2,3-эпоксибутилметакрилат, 3,4-эпоксибутил-

25 метакрилат, 10,11-эпоксиундекилметакрилат, 2,3-эпоксициклогексилметакрилат, 10,11-эпоксигексадецилметакрилат и глицидилметакрилат.

В число наиболее подходящих сомономеров б) входят наряду с другими метакрилаты, акрилаты, стиролы и смеси, содержащие две или несколько компонент из названных выше групп. Примерами (мет)акрилатов служат метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат,

30 пропил(мет)акрилат, изопропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, изобутил-(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, этилгексил(мет)акрилат, циклогексил(мет)акрилат, тетрагидрофурфурил(мет)акрилат, изоборнил(мет)акрилат, бензил(мет)акрилат, фенил(мет)акрилат, фенилэтил(мет)акрилат, 3,3,5-триметилциклогексил(мет)акрилат, гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, метил- или

35 этилтригликольметакрилат, бутилдигликольметакрилат, ди(мет)акрилат этиленгликоля, а также ди(мет)акрилат диэтиленгликоля, три(мет)акрилат диэтиленгликоля и их высшие гомологи, ди(мет)акрилат дипропиленгликоля, ди(мет)акрилат трипропиленгликоля и их высшие гомологи, ди(мет)акрилат 1,3- и 1,4-бутандиола, ди(мет)акрилат 1,6-гександиола, ди(мет)акрилат 1,12-додекандиола, ди(мет)акрилат глицерина, три(мет)

40 акрилат триметилолпропана, ди(мет)акрилат триметилолпропана, три(мет)акрилат этоксилированного триметилолпропана с числом молей этиленоксида от трех до десяти, ди(мет)акрилат этоксилированного бисфенола А с числом молей этиленоксида от двух до двадцати, в предпочтительном случае от двух до десяти молей этиленоксида и/или ди(мет)акрилат полиэтиленгликоля с числом этиленоксидных структурных единиц от

45 одной до пятнадцати и аллил(мет)акрилат. В качестве других примеров можно назвать (мет)акриловую кислоту, (мет)акриламид, N-метилол-(мет)акриламид,monoэфиры малеиновой и янтарной кислоты с гидроксиэтил метакрилатом и эфиры фосфорной кислоты на основе гидроксиэтил(мет)акрилата, которые чаще всего содержатся в

незначительных количествах.

Понятно также, что для получения соответствующего изобретению полимера могут быть использованы многие виды мономеров б). Так, например, соответствующий изобретению полимер может быть также получен полимеризацией двух или нескольких 5 отличающихся друг от друга мономеров вида б).

Для изобретения особый интерес представляют полимеры, отличающиеся тем, что компоненту б) выбирают из (мет)акрилатных мономеров. При этом особое предпочтение отдается метилметакрилату в качестве компоненты б).

В еще одном варианте предпочтительно, когда компонента б) содержит

10 бутилметакрилат.

Особо предпочтительными соответствующими изобретению полимерами являются полимеры, получаемые с использованием компоненты б), выбираемой из (мет)акрилатов с числом атомов углерода в сложноэфирной группе от трех до пяти. К ним относятся наряду с другими пропилметакрилат, н-бутилметакрилат, трет-бутил-метакрилат и н-15 пентилметакрилат. Из названных мономеров наиболее предпочтительным является н-бутилметакрилат.

В особом случае соответствующие изобретению полимеры отличаются также тем, что б) представляет собой смесь мономеров, содержащую мегилметакрилат и н-бутил-метакрилат.

20 Соответствующие изобретению полимеры, которым отдается особое предпочтение, получают в результате сополимеризации бензофенонметакрилата, метилметакрилата и н-бутилметакрилата.

Соответствующие изобретению полимеры получают радикальной полимеризацией. 25 Обычная свободнорадикальная полимеризация детально представлена в Шестом издании Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry и в других литературных источниках.

В рамках настоящего изобретения полимеризацию запускают с использованием по крайней мере одного инициатора полимеризации, который вызывает радикальную полимеризацию. К ним относятся наряду с другими такие широко известные среди специалистов азоинициаторы, как 2,2'-азобисизобутиронитрил, 2,2'-азобис-(2,4-30 диметилвалеронитрил) и 1,1'-азобисциклогексанкарбонитрил, такие органические пероксиды, как дикумилпероксид, такие диацилпероксиды, как дилауроилпероксид, такие пероксидикарбонаты, как дизопропилпероксидикарбонат, такие эфиры надкислот, как трет-бутилперокси-2-этилгексаноат и подобные им.

35 Инициаторы полимеризации, которые лучше всего подходят для реализации настоящего изобретения, включают, в частности, представленные далее соединения:

метилэтилкетонпероксид, ацетилацетонпероксид, дилауроилпероксид, трет-бутил-пер-2-этилгексаноат, кетонпероксид, трет-бутилпероктоат, 40 метилизобутилкетонпероксид, циклогексанонпероксид, дibenзоилпероксид, трет-бутилпероксибензоат, трет-бутил-пероксиизопропилкарбонат, 2,5-бис-(2-этилгекса-3,5,5-триметилгексаноат, дикумилпероксид, 1,1-бис(трет-бутилперокси)циклогексан, 1,1-бис(трет-бутил-перокси)-3,3,5-триметилциклогексан, гидропероксид кумола, трет-бутилгидропероксид, бис-(4-трет-бутилциклогексил)-пероксидикарбонат, 2,2'-азобисизобутиронитрил, 2,2'-азобис-(2,4-диметилвалеронитрил), 1,1-45 азобисциклогексанкарбонитрил, дизопропилпероксидикарбонат, трет-амилпероксипивалат, ди-(2,4-дихлорбензоил)-пероксид, трет-бутилпероксипивалат, дигидрохлорид 2,2'-азобис-(2-амидинопропана), ди-(3,5,5-триметилгексаноил)пероксид, диоктаноилпероксид, дидеканоилпероксид, 2,2'-азобис-(N,N'-диметилен-изобутирамидин),

ди-(2-метилбензоил)пероксид, диметил-2,2'-азобисизобутират, 2,2'-азобис-(2-метилбутиронитрил), 2,5-диметил-2,5-ди-(2-этилгексаноилперокси)гексан, 4,4'-азобис-(цианопентановая кислота), ди-(4-метил-бензоил)пероксид, трет-амилперокси-2-этилгексаноат, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, трет-бутилперокси-изобутират, а

5 также смеси названных выше инициаторов полимеризации.

Соответствующие изобретению полимеры могут быть получены полимеризацией в массе или в растворе. Однако предпочтение отдается получению способом супензионной полимеризации или так называемой гранульной полимеризации. При реализации способа прямой супензионной полимеризации нерастворимые в воде

10 мономеры супенцируют в воде при механическом перемешивании. Полимеризация протекает в капельках мономера при добавлении «растворимого в маслах» инициатора. Склейивание капель (и связанную с этим коагуляцию супензии) предотвращают с

помощью защитных коллоидов (или супенцирующих средств), например, сульфата бария, поливинилового спирта или подобных им. После окончания полимеризации

15 полимер находится в виде маленьких шариков (от 50 до 400 мкм), которые

диспергированы в воде. При такой полимеризации веществ с «водяным охлаждением» не возникает проблем с тепловым эффектом и не нужно удалять из полимерного продукта никаких органических растворителей. Чаще всего полученный таким способом гранулированный продукт полимеризации можно направлять на дальнейшую

20 переработку без дополнительного гранулирования.

Полимеризацию для получения соответствующих изобретению полимеров можно проводить как в присутствии переносчика цепи, так и без него. В предпочтительном случае полимеризацию проводят в присутствии переносчика цепи или так называемого регулятора. В качестве переносчиков цепи могут быть использованы обычные,

25 описанные для радикальной полимеризации их разновидности, известные специалисту.

В частности, рекомендуется использование меркаптанов, например, н-бутил-

меркаптана, н-додецилмеркаптана, 2-меркаптоэтанола, 2-этилгексилтиогликолята или тетратиогликолята пентаэритрита, при этом переносчики цепи используются в предпочтительном случае в количестве от 0,05 до 5,0 масс.%, в более предпочтительном

30 случае в количестве от 0,1 до 2,0 масс.% и в особо предпочтительном случае в количестве от 0,2 до 1,0 масс.% в каждом отдельном случае из расчета на общую массу этиленовых ненасыщенных соединений. В этой связи специалист может обратиться к относящейся к этой теме литературе, в частности, к публикациям H.Rausch-Puntigam. T.Völker, «Acryl- und Methacrylverbindungen», Springer, Гедельберг, 1967; Houben-Weyl «Methoden der

35 organischen Chemie», Том XIV/1, с.66 и сл., Georg Thieme, Гейдельберг, 1961, и Kirk-Othmer «Encyclopedia of Chemical Technology», Том 1, с.296 и сл., J.Wiley, Нью-Йорк, 1978. В рамках настоящего изобретения особое предпочтение отдается использованию в качестве переносчика цепи или регулятора 2-этилгексилтиогликолята или тетратиогликолята пентаэритрита. В предпочтительном варианте их используют в

40 количестве 0,05 до 5 масс.% из расчета на общую массу компонент а) и б).

Молекулярная масса соответствующих изобретению сополимеров, содержащих

бензофеноновый (мет)акрилат, имеет важное значение. Среднемассовая молекулярная масса лежит в области от ≥ 1000 г/моль до ≤ 50000 г/моль. Если молекулярная масса лежит ниже 1000 г/моль, то фотоинициатор может стать причиной появления запаха.

45 Кроме того, в отдельных случаях становится неудовлетворительным и миграционное поведение. Если же M_W лежит выше 50000 г/моль, то тогда слишком высокой становится вязкость краски для печати и в результате этого тормозится кинетика реакции отверждения или же появляется необходимость в добавлении к составу краски для

печати, например, реагирующих разбавителей (мономеров), следствием чего становятся уже известные проблемы. В рамках настоящего изобретения количество мономеров, инициатора полимеризации, переносчика цепи и используемого в случае необходимости растворителя выбирают так, чтобы среднемассовая молекулярная масса лежала в 5 пределах от 1000 до 20000 г/моль, в предпочтительном случае от 1000 до 10000 г/моль, в более предпочтительном случае от 1500 до менее 10000 г/моль, целесообразно, когда она лежит в пределах от 2000 до 3500 г/моль, в частности, в пределах от 2500 до 3500 10 г/моль. Особое предпочтение отдается также молекулярным массам менее 5000 г/моль. Эти значения в каждом отдельном случае относятся к среднемассовой молекулярной массе (M_w).

Молекулярные массы можно определять известными способами. Например, можно использовать гель-проникающую хроматографию, известную также как эксклюзационная хроматография. Для определения молекулярной массы можно также использовать осмометрический способ, например, способ парофазной осмометрии. Названные 15 способы представлены, например, в P.J.Flory, «Principles of Polymer Chemistry», Cornell University Press (1953), Глава VII, 266-316, а также в «Macromolecules, an Introduction to Polymer Science», F.A.Bovey и F.H.Winslow, Editors, Academic Press (1979), 296-312, и W.W.Yau, J.J.Kirkland и D.O.Bly, «Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, John Wiley and Sons, Нью-Йорк. 1979. Предпочтительно, когда для определения молекулярной 20 массы представленных здесь полимеров используют гель-проникающую хроматографию. Определение проводят по полиметилметакрилатным стандартам.

Температура стеклования соответствующих изобретению связанных с полимерами бензофенонов может изменяться в определенных пределах. Целесообразно, когда 25 температуры стеклования, определенные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии по нормам DIN EN/SO 6721-2, составляют более 40°C. Если температура стеклования лежит ниже 40°C, то увеличенное количество связанного с полимером инициатора может оказать отрицательное влияние на прочность при использовании 30 его в краске для печати или в качестве покрытия. В рамках настоящего изобретения предпочтение отдается температурам стеклования $T_{ст}$ более 50°C или в еще более предпочтительном случае более 60°C.

Полимеризацию с целью получения соответствующих изобретению полимеров можно проводить при нормальном давлении, при пониженном давлении или при избыточном давлении. Не имеет особого значения и температура полимеризации. В общем случае она все же лежит в пределах от -20 до 200°C, в предпочтительном случае в пределах от 35 0 до 180°C, в более предпочтительном случае в пределах от 50 до 180°C, в особо предпочтительном случае от 50 до 130°C и в наиболее предпочтительном случае от 60 до 120°C.

Предпочтительно, когда полимеризацию проводят при постоянной температуре 40 реакции, которая по ходу всей реакции полимеризации в предпочтительном случае не превышает +20°C, в особо предпочтительном случае она отличается от этого желательного значения на не более чем $\pm 10^{\circ}\text{C}$, в частности, на не более чем $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Для этой цели реакционный аппарат целесообразно поместить в среду, которая 45 может как можно скорее и эффективнее отводить выделяющееся тепло полимеризации. Очень эффективным способом снижения амплитуды колебаний температуры оказалась регуляция температуры в реакторе полимеризации путем изменения скорости прибавления инициатора полимеризации, когда для повышения температуры на короткое время увеличивают скорость прибавления инициатора полимеризации, а для снижения температуры на короткое время уменьшают скорость прибавления инициатора

полимеризации.

Целесообразно также, когда реакционную смесь, включающую этиленовые

ненасыщенные соединения, загружают в реакционный аппарат, выдерживают
реакционную смесь при желательной температуре полимеризации с помощью

5 подходящего для этого теплоносителя до тех пор, пока реакционная смесь не достигнет
желательной температуры полимеризации, запускают процесс полимеризации путем
прибавления инициатора полимеризации и сразу после начала прибавления инициатора
полимеризации снижают температуру термостатирующющей среды по отношению к
установленной до этого температуре в предпочтительном случае на 2-10°C, в частности,
10 на 5-10°C.

Наиболее целесообразно, когда соответствующие изобретению сополимеры

применяют в качестве УФ-инициаторов в реакциях полимеризации. При этом особые
преимущества достигаются в том случае, когда полимер находится в виде раствора в
участвующем в реакции разбавителе. В этой связи такие реактивные разбавители

15 представляют собой среды, которые могут растворять связанный с полимером УФ-
инициатор и, с другой стороны, могут принимать участие в превращении в процессе
реакции полимеризации, которая запускается полимерным УФ-инициатором, и
встраиваться в получаемый полимер. В самом предпочтительном случае реактивные
разбавители, предназначенные для применения вместе с соответствующими изобретению
20 полимерами, включают, например, многофункциональные (мет)акрилаты. В число
таких многофункциональных (мет)акрилатов входят наряду с другими ди- и
триакрилаты. Особое предпочтение отдается использованию, например, диакрилата
трипропиленгликоля. Концентрацию готового к применению раствора легко
устанавливают в соответствующих целях применения пределах в зависимости от
25 требуемой реакционной способности УФ-инициатора. Было установлено, что
оптимальные концентрации лежат в пределах от 10 до 70 процентов (отношение масс).
Особое предпочтение отдается раствору с концентрацией от 10 до 70 процентов
(отношение масс) в предпочтительном случае в диакрилате трипропиленгликоля.

Скорость инициации или скорость, с которой образуется сетчатая структура, может

30 быть еще более повышена или приведена к соответствующей целевому назначению
скорости путем комбинированного применения ускоряющего процесс амина.

В предпочтительном варианте изобретения соответствующий изобретению
содержащий бензофенон полимер применяют в сочетании с амином. При этом амин
выбирают из группы низкомолекулярных аминов, полимерных аминов и

35 полимеризующихся аминов.

Особое предпочтение отдается сочетанию с участием N-метилдиэтаноламина или
также 2-диэтиламиноэтилметакрилата.

В предпочтительном случае соответствующий изобретению связанный с полимером
инициатор можно также с успехом применять в качестве добавки к отверждаемым УФ-

40 светом смолам, в частности, в качестве добавок к краскам для печати.

В рамках изобретения оптимальный состав краски для печати включает: А) красящее
средство, Б) отверждаемое УФ-светом связывающее средство, В) обычные
вспомогательные вещества для регуляции реологии, улучшения сушки, блеска, а также
поверхностной прочности и Г) от 0,1 до 30 масс.% соответствующего изобретению
45 связанного с полимером инициатора из расчета на сумму масс А), Б), В) и Г).

В соответствии с изобретением особо предпочтительный вариант краски для печати
включает:

А) от 10 до 40 масс.% красящего средства,

Б) от 10 до 50 масс.% связывающего средства,
 В1) от 20 до 80 масс.% растворителя или разбавителя,
 В2) от 0 до 10 масс.% обычных отличных от В1) вспомогательных веществ и
 Г) от 0,5 до 25 масс.% соответствующего изобретению связанного с полимером УФ-
 инициатора (средства для образования сетчатой структуры).

В особо предпочтительном случае состав включает компоненты от А) до Г) в
 следующих далее количествах:

А) около 20 масс.%,
 Б) от 29 до 40 масс.%,
 В1) около 15 масс.%,
 В2) от 9 до 26 масс.% и
 Г) от 10 до 16 масс.%.

Специальный состав включает:

от 33 до 39 масс.% реактивного разбавителя,

15 масс.% тиксотропной пасты,

20 масс.% матирующей пасты,

3 масс.% фотоинициатора для белого света,

5 масс.% УФ-люминесцентной пасты,

3 масс.% средства от тонирования,

5 масс.% УФ-добавок и

от 10 до 16 масс.% соответствующего изобретению связанного с полимером УФ-
 инициатора.

При этом наиболее целесообразно, когда связанный с полимером фотоинициатор
 обеспечивает примерно 5%-ное содержание бензофенона из расчета на всю рецептуру
 краски для печати.

К красящим средствам А), которые могут быть использованы с наибольшим успехом,
 наряду с другими относятся такие неорганические пигменты, как минеральные пигменты,
 например, Милори синий, титановые белила, пигменты на основе оксидов железа,
 металлические пигменты, например, алюминиевый порошок (серебряная бронза РМ1),
 порошок латуни (золотая бронза РМ2), сплавы меди и цинка, медная бронза,
 интерферентные пигменты, например, перламутровые пигменты и пигменты
 перламутрового блеска, окрашенные пламенем бронзы, углеродные пигменты,
 например, пигментные сажи, цветные сажи, в каждом отдельном случае грубо- или
 тонкозернистые, такие органические пигменты, как азопигменты, сочетания моно- и
 35 диазосоединений с лаковым покрытием, изоиндолиновые пигменты, фталоцианиновые
 пигменты, специальные пигменты на основе полициклических соединений, например,
 на основе диоксазиновых, хинакрилоновых, индантреновых и изоиндолиноновых
 производных; соли основных красителей, например типа Fanal[®] производства BASF,
 Alkaliblau[®], Reflexblau[®] (производства Höchst); люминесцентные красители;
 40 флуоресцентные красители; светящиеся пигменты, а также растворимые органические
 красители, предназначенные преимущественно для флексопечати, такие окрашенные
 основания, как, например, основный викторианский синий марки Б, основный нигрозин
 марки Б, и такие металлокомплексные красители как, например, красители Zapon[®] или
 45 Neozapon[®].

Целесообразно, когда в число связывающих средств Б) наряду с другими входят
 перечисляемые далее материалы, но этот список нельзя считать окончательным:
 жиры, такие сохнущие по оксидативному механизму или также несогнущие масла и

получаемые из них алкидные смолы, как, например, жировые сохнущие масла растительной природы, например, льняное масло, древесное масло, соевое масло, касторовое масло, галловое масло и их производные (заполимеризованные, гидрированные или дегидратированные масла, проваренные смеси масел и смол,

5 модифицированные жирными кислотами алкидные смолы (фталевая кислота + глицерин + сохнущие масла), свободные жирные кислоты, жирные спирты и т.д.), сусальная олифа (она получается при длительном нагревании льняного масла);

такие растворы или дисперсии модифицированных натуральных смол и синтетических смол в минеральных маслах или в растительных маслах, как, например, бальзамные

10 смолы и смолы из корней хвойных деревьев и их производные (эфиры глицерина и смоляных кислот, твердые смолы, резинаты щелочноземельных металлов, резинаты цинка), натуральные смолы с фенольным и малеинатным модифицированием, такие синтетические смолы, как кумароновые, инденовые, циклопентадиеновые смолы, углеводородные смолы, высоковязкие продукты из минеральных масел и терпеновые

15 смолы; такие ископаемые природные вещества, как природный асфальт и остатки от перегонки натуральных смол, галлового масла, минеральных масел, смоляных масел, и продукты их переработки с участием жирных кислот, а также

гильсонитовый асфальт:

20 производные канифоли в виде фенольных смол, кальций-магниевых и цинковых солей;

углеводородные смолы, производные целлюлозы;

жидкотекущие растворы искусственных смол, натуральных смол и модифицированных натуральных смол, например, нитроцеллюлозы, и их сочетания с соответствующими смолами и пластификаторами;

25 комбинированные смолы - этилцеллюлоза, этилгидроксиэтилцеллюлоза, сложные эфиры целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, сложные эфиры канифоли, модифицированные малеиновой кислотой канифольные смолы (малеинатные смолы), продукты полимеризации и смешанной полимеризации винилацетата, винилхлорида, винилиденхлорида, стирола, метилстирола, циклопентадиена, акрилатов, метакрилатов,

30 эфиров малеиновой кислоты, винилацеталей, винилового спирта, винилпирролидонов, бутадиена, таких получаемых полиприсоединением смол, как полиуретаны, эпоксиды;

такие получаемые поликонденсацией смолы, как полиэфиры, полиамиды, алифатические и ароматические кетонные смолы, меламин-мочевинные смолы, меламин-формальдегидные смолы, казеин.

35 При этом могут быть успешно использованы растворители и/или разбавители, в число которых наряду с другими входят углеводороды, минеральные масла, спирты, гликоли, простые эфиры гликолей, сложные эфиры, кетоны, вода, в частности, денатурированный метилэтилкетоном или циклогексаном этанол, этилацетат, 2-пропанол, 1-метакрил-2-пропанол, 1-этокси-2-пропанол, вода, ацетон, бензины, включая

40 циклоалифатические соединения, монометиловый эфир дипропиленгликоля, этоксипропилацетат, изопропилацетат, метоксипропилацетат, метилэтилкетон, метоксипропилкетон, 1-пропанол, пропилацетат, пропиленгликоль, диацетоновый спирт, циклогексанон, метилизобутилкетон, толуол и/или кисил.

Целесообразно, когда в качестве вспомогательных веществ используют наряду с 45 другими такие наполнители,

как карбонат кальция (мел PW18), оксигидрат алюминия (PW24), сульфат бария (PW21 - тяжелый шпат), диоксид кремния (кремниевая кислота SiO_2 PW27),

алюмосиликат (каолин PW19) или силикат магния (тальк PW26) или же смеси двух или

нескольких названных выше наполнителей;

воски, например, такие натуральные воски, как карнаубский воск или озокеритовый воск, такие синтетические воски, как полиэтиленовые воски, окисленные полиэтиленовые воски с карбоксильными группами, фторированные воски, политетрафторэтиленовые воски, нефтяные воски, парафиновые гели, церезиновый воск, такие амиды жирных кислот, как, например, амид олеиновой кислоты или амид стеариновой кислоты;

5 такие пластификаторы, как, например, продукты природного (например, касторовое масло, эпоксидированное соевое масло) или синтетического происхождения, как эфиры фталевой кислоты (дибутилфталат, диизобутилфталат, диоктилфталат,

10 диизооктилфталат, дициклогексилфталат, диизононилфталат), эфиры абиетиновой кислоты, бензоаты, адипинаты, себацинаты, фосфаты и/или алкидные смолы;

15 такие сиккативы, как, например, жидкие сиккативы, как растворимые в маслах металлические соли жирных кислот (октаноаты, резинаты, нафтенаты, таллаты, линолеаты), как, например, высыхающие пасты (дисперсии неорганических солей в маслах, размолотые магниевые соли в олифах из льняного масла);

такие средства для замедления высыхания и антиоксиданты, как, например, оксины, замещенные фенолы, ароматические амины и нафтолы;

20 такие смачивающие средства, как, например, анионные смачивающие средства, например, соли кислот, в частности, жирных кислот, такие катионные смачивающие средства, как, например, четвертичные аммонийные соединения, такие неоногенные смачивающие средства, как этоксилированные алкилфенолы, и такие амфотерные смачивающие средства, как, например, алкилдиметилбетаин;

такие нейтрализующие средства, как, например, акрилаты, аммиак или аминоспирты; фунгициды и бактерициды;

25 средства для образования сетчатой структуры, например, полиизоцианаты или полиакридины, фотоинициаторы, которые отличаются от Г); пеногасители, комплексообразователи и другие добавки.

Следующие далее примеры предназначены для более детальной иллюстрации изобретения.

30 Получение содержащих в предпочтительном случае бензофенон (мет)акрилатных полимеров.

Примеры и примеры сравнения от 1 до 11.

Общий способ проведения полимеризации

В прибор, состоящий из реактора Реттберга объемом 2 л с мотором для

35 перемешивания и металлической лопастной мешалкой, обратным холодильником, устройством для пропускания азота, термостатируемой водяной баней и термоэлементом загружают приведенные далее количества исходных веществ для получения примерно 500 г продуктов гранульной полимеризации.

Конкретные числовые величины относятся к примеру 9.

40 Количество для примеров от 1 до 8 и для примеров 10 и 11 рассчитываются по приведенным в таблице 1 соотношениям.

Отношение фаз воды и мономера равно 2,0:1.

Мономерная фаза:

45	метилметакрилат	300,0 г (60% от массы мономеров)
	н-бутилметакрилат	75,0 г (20% от массы мономеров)
	метакрилат 4-гидроксибензофенона	100,0 г (10% от массы мономеров)
	тетратиогликолят пентаэритрита	25,0 г (10% от массы мономеров, регулятор)
	азо-бис-изобутиронитрил	0,5 г (0,10% от массы мономеров, инициатор)

Водная фаза:

вода дистилированная	941,5 г
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·14H ₂ O	10,0 г (2,0% от массы мономерной фазы)
10%-ный раствор соды	44,0 г (4,4-кратное количество от массы сульфата алюминия)

5

Вспомогательное средство для гомогенизации: 10,0 г (100% от массы сульфата алюминия, 1%-ный раствор натриевой соли C₁₅-парафинсульфоната натрия, например, эмульгатор K30 производства Bayer)

Вспомогательное средство для гомогенизации: 10,0 г (100% от массы сульфата алюминия, 1%-ный раствор полиэтиленгликоля с молекулярной массой ≥ 5000 , например, Polywachs 5000/6000 производства Hoechst)

Полимеризацию проводят представленным далее способом

При пропускании азота и при перемешивании нагревают до 80°C все количество воды и сульфата алюминия. При достижении указанной температуры сразу прибавляют весь раствор соды для осаждения гидроксида алюминия. За этим следует прибавление вспомогательных диспергирующих средств в виде 1%-ного раствора. После этого проверяют значение pH в водной фазе. Оно составляет 5,5. Затем сразу прибавляют весь мономерный раствор (в виде смеси). После достижения максимального значения температуры перемешивают еще 1 час при 90°C. Затем охлаждают до 40°C и подкисляют, прибавляя 20 мл 50%-ной серной кислоты. Продолжают охлаждение реакционной массы и фильтруют с помощью фарфоровой воронки Бюхнера с круглым бумажным фильтром (марка MN 616, задерживает частицы размером 4-12 мкм), промывают до нейтральной реакции пятью литрами полностью обессоленной воды.

Частицы продукта гранульной полимеризации сушат около 20 часов при 50°C (в полочной сушилке).

Соотношения в загрузках для опытов от 1 до 11 и полученные при полимеризации результаты представлены в следующих далее таблицах 1 и 2.

30

35

40

45

Таблица 1.

5	Опыт	Метил- метак- рилат	<i>н</i> -Бутил- метакри- лат	4-Гидрокси- бензофенон- метакрилат	Тетратио- гликолят пентаэрита	Характеризация		
						T _{ст} [°C]	Распределение V50 [мкм]	
							с УЗ	без УЗ
10	1	65	20	10	5	70	106	111
	2	55	20	20	5	73	110	116
	3	35	20	40	5	70	151	153
15	4	52	20	20	8	55	110	125
	5	50	20	20	10	45	108	117
	6	58	20	20	2	84	82	/
20	7	60	20	20	0	94	120	/
	8	62	20	10	8	55	59,6	/
	9	60	20	10	10	44	75,2	/
25		Метил- метак- рилат	<i>н</i> -Бутил- метакри- лат	4-Гидрокси- бензофенон- метакрилат	2-Этилгек- силтио- гликолят			
	10	52	20	20	8	44	74	/
30		Метил- метак- рилат	<i>н</i> -Бутил- метакри- лат	2-Диметил- аминоэтил- метакрилат	Тетратио- гликолят пентаэрита			
	11	65	20	10	5	66	253	/

«/»= не изучено. Распределение V50 - распределение по размерам частиц.

Определение распределения по размерам частиц проводят с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000 с использованием ультразвука (УЗ) или без ультразвука (без УЗ).

Определение температуры стеклования T_{ст} проводят в соответствии с EN ISO 11357.

В частности, определение температуры перехода в стекловидное состояние (в рамках изобретения это температура стеклования) проводят способом, который соответствует ISO 11357-2.

Среднемассовые молекулярные массы M_W соответствующих изобретению (мет)

акрилатных полимеров проводят с помощью эксклюзационной хроматографии для гидрофобных полимеров. Для этого используют измерительную систему, включающую колонки: 5 колонок SDV 8×300 мм или, соответственно, 8×50 мм фирмы PSS в Майнце, 1 колонка Solvent-Peak Separation 8×100 мм фирмы Shodex

№	Тип	Размеры
Первичная колонка	SDV 100 Å	10 мкм
1	SDV LinL	10 мкм
2	SDV LinL	10 мкм
3	SDV 100 Å	10 мкм
4	SDV 100 Å	10 мкм
5	KF-800D	8×100 мм

5 приборы:

- 10 Agilent серия 1100 насос G1310A
 Agilent серия 1100 автоматический пробоотборник G1313A
 Agilent серия 1100 УФ-детектор G1314A
 Agilent серия 1100 детектор по коэффициенту рефракции G1362A
 Agilent серия 1100 модуль контроля G1323B
- 15 Techlab термостат для колонок К-5
 Температура колонок: термостатирование при 35°C
 Элюент: тетрагидрофуран; его постоянно перегоняют, продувают гелием и возвращают в процесс
 Скорость потока: 1 мл/мин
 Инжектируемый объем: 100 мкл
 20 Детектирование: по коэффициенту рефракции (R1), температура 35°C, коэффициент ослабления 250000 nRI U/1V
 УФ-детектор, длина волны 239 нм, коэффициент ослабления 500 mAU/1V
 Смещение по времени: 0,175 мл (смещение по времени между УФ-сигналом и сигналом по коэффициенту рефракции)
 25 Электронная обработка данных: программа PSS WinGPC
 Концентрация раствора с пробами: 2 г/л (при значении M_W более 10^6 1 г/л, при более высоких значениях M_W до 0,25 г/л)
 Стандарты: полиметилметакрилат (например, фирмы PSS (Майнц) и фирмы Polymer Laboratories)
 30 Концентрация стандартных растворов (с узким распределением): 1 г/л (0,5 г/л при значении M_W более 10^6 , 0,25 г/л при значении M_W более $2 \cdot 10^6$)
- 35 Внутренний стандарт: о-дихлорбензол (1 капля на флакон пробоотборника объемом 1,5 мл)
 Калибровочная кривая: с внутренним стандартом =49,4 мл

40

45

Таблица 2

Характеризация				
Опыт	Mn	Mw	D	PETG
2	7470	12100	1,62	5
4	4890	7330	1,5	8
5	3950	5670	1,43	10
6	18300	32100	1,75	2
7	394000	2060000	5,22	0
				EHTG
10	3130	6010	1,92	8

5 Mn - среднечисловая молекулярная масса

10 D - полидисперсность, т.е. Mw/Mn

15 Mw - среднемассовая молекулярная масса

20 PETG - тетратиогликолят пентаэритрита

25 EHTG - 2-этилгексилтиогликолят

30 Определение времени полимеризации

35 В пробирки помещают по 20 г растворов полимеров. В середине пробирок фиксируют трубочки с крышечками. В эти трубочки примерно на 6 см заливают диэтиленгликоль в качестве жидкого носителя. Датчик температуры помещают в середину трубочек и устанавливают пробы на расстоянии 2,5 см от ламп. Это обеспечивает мощность излучения 1 мВ/см^2 . Принципиальная схема проведения опытов представлена на прилагаемой фиг.1.

40 Для проведения опытов по измерению времени полимеризации при УФ-облучении используют все представленные в таблице 2 полимеры, то есть полимеры, содержащие 4-гидроксибензононовый метакрилат в количестве 20% (опыт 2, опыты от 4 до 7 и опыт 10).

45 Полученные при проведении опытов по определению времени полимеризации результаты представлены на приведенных далее фиг.2 и 3. На фиг 2 показана зависимость температуры от времени для полимеризации диакрилата трипропиленгликоля с использованием 37,5 масс.% охарактеризованных в таблице 2 полимерных фотоинициаторов. На фиг 3 показана зависимость температуры от времени для полимеризации диакрилата трипропиленгликоля с использованием 37,5 масс.% охарактеризованных в таблице 2 полимерных фотоинициаторов с добавлением N-метилдиэтаноламина (молярное отношение 4-гидрокси-бензононового метакрилата к N-метилдиэтаноламину 1:2).

50 В первой серии опытов (фиг.2) получены представленные далее результаты. Время

5 полимеризации при облучении УФ-светом (УФ-ВП) относится ко времени до достижения максимальной температуры при проведении отдельных полимеризаций.

Содержание регулятора в полимерном фотоинициаторе	УФ-ВП	
	T [°C]	t [мин]
10% Тетратиогликолята пентаэритрита	56,03	78,50
8% Тетратиогликолята пентаэритрита	57,12	82,67
5% Тетратиогликолята пентаэритрита	53,25	94,33
2% Тетратиогликолята пентаэритрита	49,30	108,83
8% Этилгексилтиогликолята	60,25	89,50

10 Представленные на фиг.2 результаты вместе с приведенными выше данными показывают, что повышение содержания регулятора, то есть снижение молекулярной массы, сопровождается ускорением реакции.

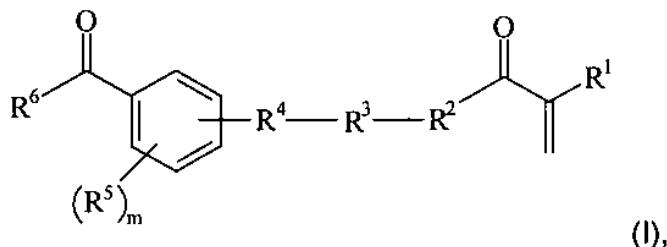
Во второй серии опытов (фиг.3) получены представленные далее результаты.

Содержание регулятора в полимерном фотоинициаторе	УФ-ВП	
	T [°C]	t [мин]
10% Тетратиогликолята пентаэритрита	73,22	12,00
8% Тетратиогликолята пентаэритрита	75,35	11,50
5% Тетратиогликолята пентаэритрита	76,25	9,67
2% Тетратиогликолята пентаэритрита	77,16	10,33
8% Этилгексилтиогликолята	84,08	8,00

20 Представленные данные показывают, что прибавление N-метилдиэтаноламина приводит к значительному общему увеличению скорости полимеризации.

Формула изобретения

25 1. (Мет)акрилатый полимер, получаемый полимеризацией смеси, включающей а) от 0,1 до 99,9 масс. % по меньшей мере одного (мет)акрилата общей формулы (I)

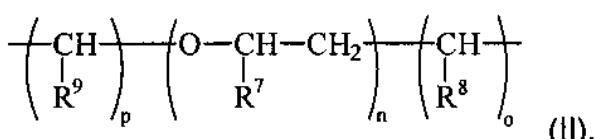


где

35 R¹ означает атом водорода или метильную группу,

R² означает атом кислорода или группу NH,

R³ означает остаток общей формулы (II)



где

45 R⁷, R⁸, R⁹ независимо друг от друга означают атом водорода или метильную группу,

п означает целое число от нуля до двухсот,

о и р независимо друг от друга означают целое число от нуля до двух,

при этом для случая, когда сумма п, о и р равна нулю, R³ означает связь,

R^4 означает связь, атом кислорода, группу NH, O-CO-O, HN-CO-O, HN-CO-NH или атом серы,

R^5 означает атом водорода, галогена или остаток с числом атомов углерода от 5 одного до двадцати, который при необходимости замещен кислородом, азотом и/или серой,

при этом m означает целое число от одного до пяти, и

R^6 означает арильный или гетероциклический остаток;

б) от 99,9 до 0,1 масс. % одного или нескольких отличающихся от а) и

10 сополимеризующихся с а) этиленовых ненасыщенных мономеров, при этом компоненты а) и б) вместе составляют 100 масс. % полимеризующихся составляющих смеси, отличающийся тем, что (мет)акрилатный полимер имеет среднемассовую молекулярную массу M_w в пределах от ≥ 1000 до ≤ 50000 г/моль по результатам определения молекулярной массы с помощью гель-проникающей хроматографии с 15 полиметилметакрилатом в качестве стандарта.

2. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что R^1 означает метильную группу.

3. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что R^2 означает атом кислорода.

4. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что R^4 означает связь.

20 5. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что $p=o=0$ и n означает целое число от 1 до 20.

6. Полимер по п. 5, отличающийся тем, что R^7 означает атом водорода.

7. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что $p=o=n=0$.

25 8. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что все R^5 означают атом водорода.

9. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что R^6 означает фенильную группу.

10. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что компоненту б) выбирают из (мет) акрилатных мономеров.

30 11. Полимер по п. 10, отличающийся тем, что компонента б) представлена метилметакрилатом.

12. Полимер по п. 10, отличающийся тем, что б) представляет собой мономер, выбираемый из (мет)акрилатов с числом атомов углерода в сложноэфирной группе от трех до пяти.

13. Полимер по п. 10, отличающийся тем, что б) представляет собой бутил-метакрилат.

35 14. Полимер по п. 10, отличающийся тем, что б) представляет собой смесь мономеров, в состав которой входят метилметакрилат и н-бутилметакрилат.

15. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что его получают путем полимеризации в присутствии регулятора длины цепи.

40 16. Полимер по п. 15, отличающийся тем, что регулятор длины цепи представлен 2- этилгексилтиогликолятом и/или тетратиогликолятом пентаэритрита, содержание которых составляет от 0,05 до 5 масс. % из расчета на общую массу компонент а) и б).

17. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что значение среднемассовой молекулярной массы M_w лежит в пределах от ≥ 1000 г/моль до ≤ 10000 г/моль.

45 18. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что среднемассовая молекулярная масса M_w составляет менее 5000 г/моль.

19. Полимер по одному из пп. от 1 до 18, получаемый сусpenзионной или гранульной полимеризацией.

20. Применение полимера по одному из пп. от 1 до 19 в качестве УФ-инициатора для

реакций полимеризации.

21. Применение полимера по п. 20 в виде раствора в участвующем в реакции разбавителе.

22. Применение по п. 21 в многофункциональном (мет)акрилате.

5 23. Применение по п. 22 в виде раствора с концентрацией от 20 до 50 процентов (соотношение масс) в диакрилате трипроприленгликоля.

24. Применение полимера по одному из пп. от 1 до 19 в качестве добавки к отверждаемым УФ-светом краскам для печати.

10 25. Применение по п. 24 в сочетании с ускоряющим средством, выбираемым из группы, состоящей из низкомолекулярных аминов, полимерных аминов и полимеризующихся аминов.

26. Краска для печати, содержащая (мет)акрилатный полимер по пп. от 1 до 19.

15

20

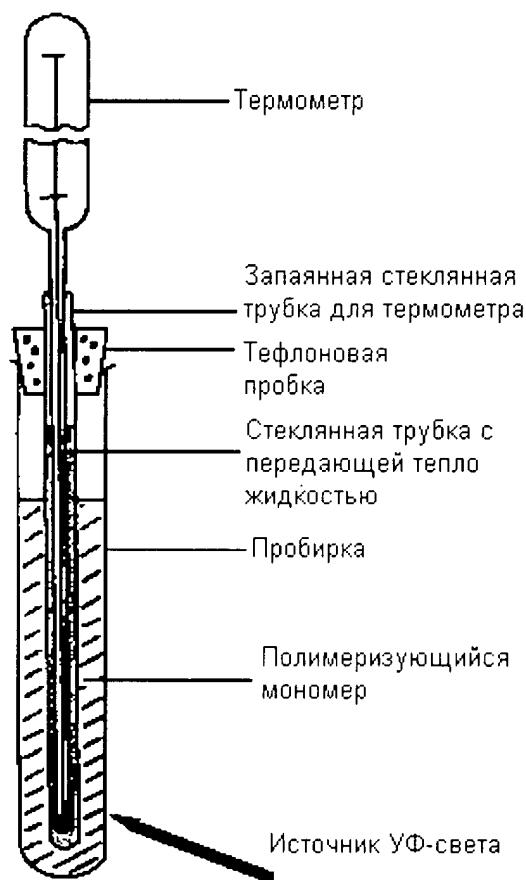
25

30

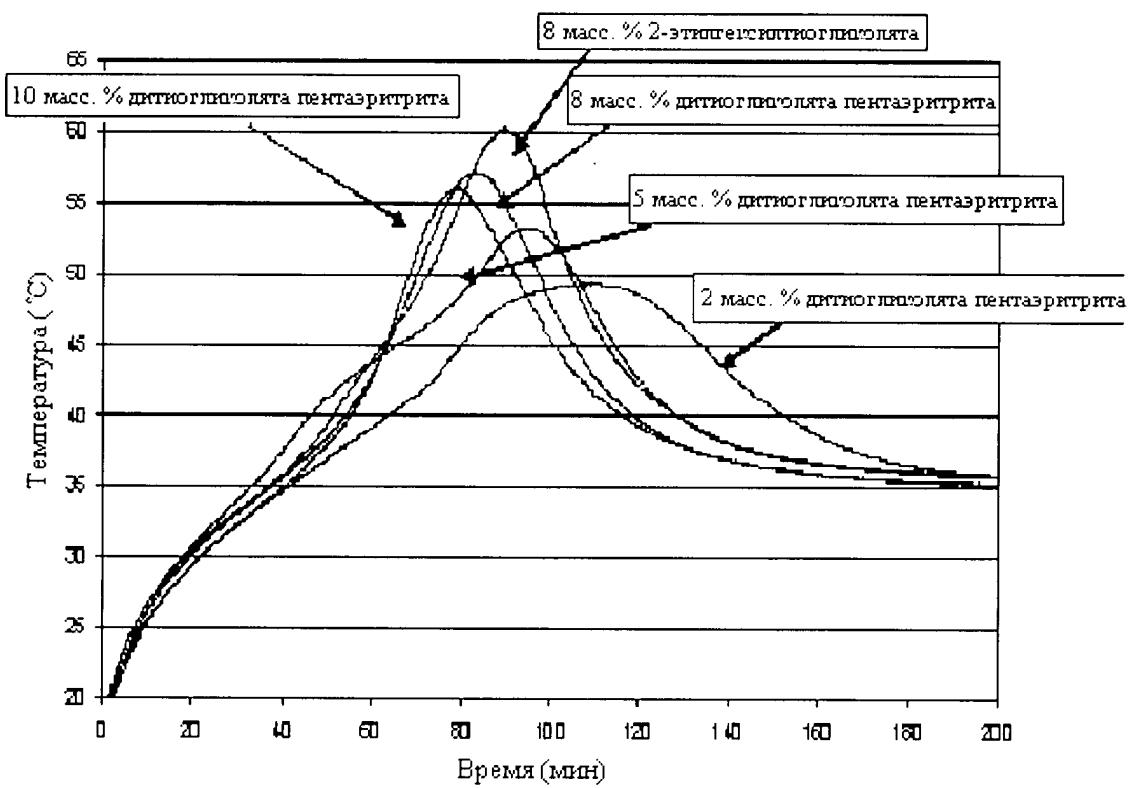
35

40

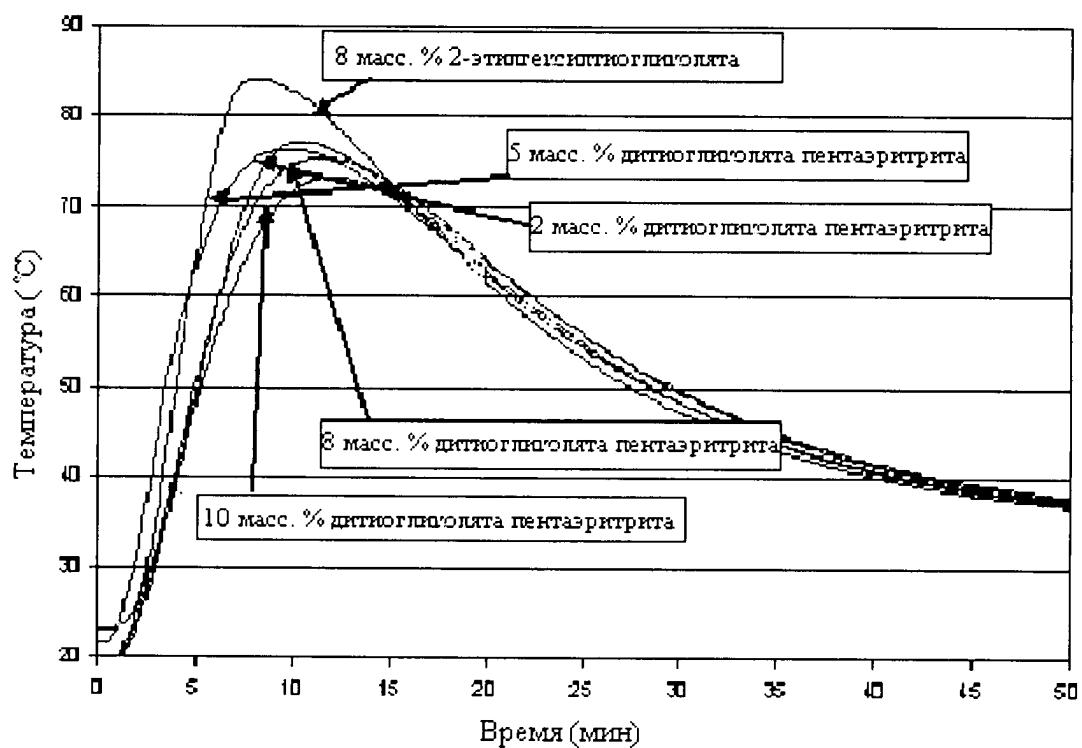
45



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3