



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224447

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 29 01 82

(21) (PV 622-82)

(40) Zveřejněno 25 03 83

(45) Vydáno 01 12 85

(51) Int. Cl.³
G 03 C 1/68

(75)

Autor vynálezu

MALÁČ JIŘÍ ing. CSc., VINCENT IVO ing., GOTTWALDOV,
URBAN LUDĚK, OLOMOUC

(54) Světlocitlivé směsi obsahující reaktivní monomery a/nebo polymery a další běžné přísady

Vynález se týká směsí, obsahujících reaktivní monomery a/nebo polymery a další běžné přísady a citlivých na světlo, pro něž se řeší vhodný fotoiniciátor.

Jako monomery se schopností fotopolymerace jsou známy kupříkladu styren, akryláty, metakryláty, allylestery, akrylonitril, N-vinylpyrrolidon a divinylbenzen. Styren se používá hlavně jako ředící a kopolymerační složka fotoreaktivních nánosů na bázi nenasyčených polyesterů, oligoesterakrylátů a oligourethanakrylátů (USA pat. 3 713 935, USA pat. 3 719 539, Jap. pat. 72 31 713). Jako reaktivní ředidla, síťovadla a modifikátory se používají estery kyseliny akrylové a metakrylové s vícefunkčními alkoholy, jako jsou například etylenglykol, butandiol, trimetylolpropan, hexandiol a pentaerytritol. Tyto estery jsou hlavní složkou většiny známých světlocitlivých vrstev, nánosů, tiskařských inkoustů (Jap. pat. 77 126 440) a používají se i v kombinaci s polymery, jako jsou například polyetylen (Jap. pat. 78 081 551, NSR pat. 2 431 245), nebo polyvinylchlorid (Jap. pat. 79 50 549, Belg. pat. 871 991, Jap. pat. 75 154 390, Jap. pat. 75 154 391, Jap. pat. 75 154 392).

Jako reaktivní polymer může být použit kupříkladu polyetylen, chlorovaný polyetylen, kopoly-

mer etylen-vinylacetát, polyvinylchlorid, nebo některý z polymerů obsahujících v řetězci nenasyčené vazby, jejichž reakce vedou ke vzniku síťovaných materiálů, jako jsou například nenasyčené polyestery nebo dienové elastomery.

Směsi na bázi reaktivních monomerů a/nebo polymerů často reagují na světle i bez fotoiniciátoru. Přídavek fotoiniciátoru do směsi však podstatně zvyšuje reakční rychlost a umožňuje dosáhnout požadovaného stupně konverze ve velmi krátkých časech.

Nejrozsáhlejší známou skupinu fotoiniciátorů tvoří organické sloučeniny obsahující karbonyl (USA pat. 4 202 742, Jap. pat. 74 17 414, NSR pat. 2 357 866, NSR pat. 2 422 183), jako jsou například ketony, polyketony, chinony a jejich deriváty, nebo acyloiny, substituované acyloiny a acyloinety.

Jako fotoiniciátory jsou známy i peroxidy (USA pat. 2 344 785, USA pat. 3 031 301), jejichž nevýhodou je však nízká tepelná stabilita. Fotoiniciálně působí i některé organické halogensloučeniny (USA pat. 3 827 956, USA pat. 3 827 957, USA pat. 3 827 958, USA pat. 3 827 959, USA pat. 3 827 960). Arylchlormetyl a arylchlorsulfonové deriváty se používají jako fotoiniciátory akrylátů a systému styren-nenasycený polyester.

Tetrabrom(chlor)-metan fotoinicuje N-vinylkarbazol; pyridinbromid nebo jodmonobromid fotoinicují polymeraci metylmetakrylátu.

Dalšími známými fotoinicátory jsou některé organické sloučeniny síry, jako jsou kupříkladu merkaptany (NSR pat. 2 507 874), thioly (USA pat. 2 861 934), disulfidy (USA pat. 2 460 105), merkaptidy (USA pat. 2 738 319) a xanthenestery (USA pat. 2 716 633). Nevýhodou sirných sloučenin je jejich poměrně vysoká disociační energie.

Známy je také fotoiniciační účinek azo- a diazosloučenin, kupříkladu azonitrilů a diazoniových solí (USA pat. 3 205 157), které našly uplatnění ve fotorezistech pro pozitivní i negativní relify. Obzvláště účinné jsou kombinace azoskupiny a karbonylové skupiny, jako je tomu například u p-azidoacetofenonu. Hlavní nevýhodou azo- a diazosloučenin je jejich nízká tepelná stabilita, která omezuje možnosti zpracování směsí.

Jako účinné fotoinicátory například pro akryláty, akrylouretany a nenasycené polyestery jsou známy i substituované nenasycené heterocykly (nejčastěji 5-ti členného řetězce), jako je 2-chlor-metylbenzimidazol (USA pat. 3 970 535), 2-chloro(bromo)-tolylbenzoxazol (USA pat. 3 912 606), 2-merkaptobenzthiazol a 2-merkaptobenzimidazol (NSR pat. 2 507 874).

Většina dosud používaných fotoinicátorů absorbuje světlo především v oblasti krátkých vlnových délek pod 400 nm. S kratší vlnovou délkou roste absorbance většiny materiálů, omezuje se průnik záření do směsí a tím se podstatně snižuje rychlost reakce a prodlužuje se čas potřebný k dosažení požadovaného stupně konverze především pro výrobky větších tloušťek.

Další známou nevýhodou mnohých fotoinicátorů je nízká energie a krátká doba trvání excitovaného stavu, případně pomalý rozpad excitované molekuly za vzniku radikálů. Vzniklé radikály nemají často reaktivitu nutnou pro dosažení potřebné reakční rychlosti.

Nevýhodou známých fotoinicátorů je často i nízká tepelná odolnost, omezená skladovatelnost, nízká odolnost proti oxidaci a hydrolýze. Produkty rozpadu fotoinicátorů jsou někdy silně zbarvené. Uvedené nevýhody omezují možnosti použití jednotlivých fotoinicátorů ve světlocitlivých směsích na bázi reaktivních monomerů a/nebo polymerů.

Výše uvedené nevýhody nemají světlocitlivé směsi obsahující reaktivní monomery a/nebo polymery a další běžné přísady podle vynálezu, jejichž podstata spočívá v tom, že na 100 hmotnostních dílů směsi obsahují jako fotoinicátor 0,01 až 5 hmotnostních dílů, s výhodou 0,1 až 1 hmotnostní díl, 4-chlor-thioxanthonu.

Hlavní výhodou směsí podle vynálezu je jejich vysoká reakční rychlost při ozařování světlem s vlnovou délkou na rozhraní ultrafialové a viditelné oblasti. Při těchto vlnových délkách světlo proniká hluboko do výrobku, reakční rychlost je vysoká a čas potřebný k dosažení požadovaného stupně konverze je velmi krátký. Energie světelných

kvant je ještě dostatečně vysoká, takže excitovaný stav je energeticky bohatý. Reakce excitované karbonylové skupiny 4-chlor-thioxanthonu vedou ke vzniku radikálů s reaktivitou potřebnou pro rychlé reakce směsí, přičemž reakční produkty 4-chlor-thioxanthonu nezbarvují významně hotový výrobek.

Výhodou je také, že volba koncentrace fotoinicátoru ve směsi umožňuje podle tvaru výrobku, podmínek jeho expozice a aplikace v širokých mezích řídit citlivost směsi na světlo. Pro výrobek s požadovanou vysokou konverzí pouze na povrchu použijeme vysokou koncentraci 4-chlor-thioxanthonu; větší koncentrace než 5 % hmotnosti je však již neekonomická. Pro požadovanou vysokou konverzi v celém průřezu použijeme optimální koncentraci, která klesá s rostoucí tloušťkou výrobku. Koncentrace nižší než 0,01 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů směsi je již nedostatečná i pro největší tloušťky, protože nezajistí dostatečnou koncentraci volných radikálů a tím i potřebnou reakční rychlost.

Výhodou směsí podle vynálezu je také poměrně vysoká tepelná odolnost směsí se 4-chlor-thioxanthonem, která umožňuje připravovat výrobky i tvářením tavenin za vysokých teplot; důsledkem vysoké odolnosti 4-chlor-thioxanthonu proti oxidaci a hydrolýze je dobrá skladovatelnost směsí podle vynálezu.

Další výhoda směsí podle vynálezu je výsledkem dobré snášenlivosti a snadné mísitelnosti 4-chlor-thioxanthonu s řadou chemických individuů. Vzhledem k dobré rozpustnosti 4-chlor-thioxanthonu lze směsi podle vynálezu tvořit i z nízkoviskozních látek zpracováním za pokojové teploty, protože 4-chlor-thioxanthon lze dávkovat do směsí i ve formě roztoku ve vhodném rozpouštědle. Předností směsí se 4-chlor-thioxanthonem je i možnost snadné úpravy reakční rychlosti přidávkou donorů protonů, jakými jsou kupříkladu alkoholy a aminy.

Způsob realizace vynálezu je popsán v následujícím příkladu praktického provedení.

Příklad

Byla připravena směs podle vynálezu, obsahující hmotnostně

- 67,5 % práškového polyvinylchloridu,
- 15 % esterového změkčovadla,
- 15 % trifunkčního monomerního akrylesteru,
- 1,5 % práškového Ba/Cd-stabilizátoru,
- 0,5 % 4-chlor-thioxanthonu a
- 0,5 % terc. aminu jako donoru protonů.

Uvedená směs může být tvářena ve formě taveniny a použita kupříkladu k výrobě válcovaných fólií, vytlačovaných hadic a trubek, nebo k opláštování elektrických vodičů a kabelů. Hotový výrobek získá konečné vlastnosti ozařením světlem s vlnovou délkou na rozhraní ultrafialové a viditelné oblasti.

Srovnání vlastností směsi uvedené jako příklad použití vynálezu a vlastností dosud běžných měk-

čených a neměkčených polyvinylchloridových směsí bylo provedeno pro válcované fólie tloušťky 0,4 mm. Fólie z neměkčeného polyvinylchloridu (98,5 % hmotnosti PVC, 1,5 % hmotnosti Ba/Cd-stabilizátoru) byla válcována při 190 °C, fólie z měkčeného polyvinylchloridu (68,5 % hmotnosti PVC, 30 % hmotnosti esterového změkčovadla, 1,5 % hmotnosti Ba/Cd-stabilizátoru) a fólie ze směsi podle příkladu byly válcovány při 165 °C.

Připravené fólie byly různou dobu ozařovány světlem halogenové výbojky s upraveným emisním spektrem a maximální emisí při 410 nm. Dosud běžné měkčené a neměkčené polyvinylchloridové fólie byly i po expozici dobře rozpustné v cyklohexanonu. U směsi podle tohoto příkladu nerozpustný podíl v cyklohexanonu stanovený po 10 dnech botnání rychle roste:

doba expozice (min)	0	1	2	3	4	5	10	20	30
nerozpust. podíl (%)	0	52	61	62	67	71	73	81	81

V závislosti na době expozice se měnila i řada dalších vlastností, především za vyšších teplot. Kupříkladu měření tahových vlastností při 125 °C a rychlosti deformace 50 mm/min vedlo k následujícímu srovnání:

	modul 100 % (MPa)	pevnost v tahu (MPa)	tažnost (%)
neměkčený PVC	1,77	2,50	224
měkčený PVC	0,42	0,58	191
směs dle příkladu po 1 min expozice	2,42	2,98	143

Směsi podle vynálezu připravené na bázi polyvinylchloridové pasty umožňují připravit nánosované, odlévané a máčené výrobky, které po želatinaci a ozáření získají řadu zlepšených vlastností, jako kupříkladu zvýšené pevnosti za vyšších teplot, zlepšenou odolnost proti oděru a rozpouštědlům.

Směsi podle vynálezu připravené na bázi polyetyleny umožňují dobou expozice řídit krystalinitu hotového výrobku a tím i řadu jeho aplikačních vlastností.

Směsi podle vynálezu připravené na bázi nenasyčených polyesterů a skelné výztuže umožňují vytvrzování vysokými rychlostmi i za pokojové teploty. V plněných systémech se nejvíce projeví výhody použití záření ve viditelné části spektra, které snadněji proniká i silnějšími stěnami výrobků a výztuží a umožňuje vytvrzení v celém průřezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Světlocitlivé směsi obsahující reaktivní monomery a/nebo polymery a další běžné přísady, vyznačené tím, že na 100 hmotnostních dílů směsi

obsahují jako fotoiniciátor 0,01 až 5 hmotnostních dílů, s výhodou 0,1 až 1 hmotnostní díl, 4-chlorthioxanthonu.