



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214670
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/50
C 08 F 20/10
C 08 K 5/07

(22) Přihlášeno 22 12 78
(21) (PV 8840-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 09 78
(9 723/78-1) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72)
Autor vynálezu

FELDER LOUIS dr., BASILEJ, KIRCHMAYR RUDOLF dr., AESCH,
HÜSLER RINALDO dr., BINNINGEN (Švýcarsko)

(73)
Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob fotopolymerace nenasycených sloučenin

1

Vynález se týká způsobu fotopolymerace nenasycených sloučenin za použití aromaticko-alifatických ketonů, které jsou substituívány v α -poloze, jako fotoiniciátorů.

Fotochemické polymerační procesy nabyly v technice značného významu, především v takových případech, kde se musí vytvrzovat tenké vrstvy v krátké době, jako je tomu například při vytvrzování povlaků laků nebo při zasychání tiskacích barev. UV-záření v přítomnosti fotoiniciátorů vykazuje vůči běžným vytvrzovacím postupům řadu výhod, z nichž nejdůležitější je vysoká rychlost vytvrzování v přítomnosti fotoiniciátorů. Tato rychlost je značně závislá na použitém fotoiniciátoru a nechybí tudíž pokusy nahradit dosavadní iniciátory stále lepšími a účinnějšími sloučeninami. K nejúčinnějším fotoiniciátorům náleží deriváty benzoinu, především benzoinethery, jak jsou popsány například v německém patentovém spisu číslo 1 694 149, dále deriváty α -hydroxymethylbenzoinu, jak jsou popsány v DOS číslo 1 923 266, jakož i dialkoxycetofenony a benzil-monoketaly, jak jsou popsány například v DOS 2 261 383, nebo 2 232 365. α -aminoacetofenony a α -diaminoacetofenony nedávno navržené v americkém patentovém spisu 4 048 034 a α -hydroxy- α -alkylacetofenony a

2

jejich ethery navržené jako fotoiniciátory v DOS 2 357 866.

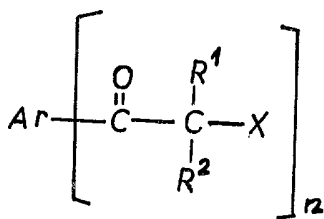
Nevýhodou, kterou tyto známé fotoiniciátory mají, je například nedostatečná stabilita fotopolymerovatelných systémů, které jsou smíseny s takovými iniciátory, při skladování za temna. Některé deriváty benzoinu mají sklon ke žloutnutí hmot, které jsou s jejich pomocí vytvrzovány. Jiné fotoiniciátory mají nedostatečnou reaktivitu, což se projevuje v relativně dlouhých dobách potřebných k vytvrzování, nebo jsou ve fotopolymerovatelných systémech příliš málo rozpustné nebo se působením vzdušného kyslíku rychle inaktivují.

V technice existuje tudíž potřeba fotoiniciátorů, které jsou v substrátu dobře rozpustné a které při dobré stabilitě při skladování v temnu vyvolávají fotopolymeraci rychleji a skýtají vyšší výtěžek polymeru na časovou jednotku než známé fotoiniciátory. Použitím takovýchto zlepšených fotoiniciátorů by se dalo lépe využít nákladné průmyslové zařízení pro ozářování ultrafialovým světlem.

Nyní bylo zjištěno, že sloučeniny dále uvedeného vzorce I mají požadované vlastnosti jako fotoiniciátory, především pak umožňují rychlou polymeraci a nemají naznačené ne-

výhody nebo mají tyto nevýhody v podstatě menší míře než známé fotoiniciátory.

Vynález se týká tudíž způsobu fotopolymerace nenasycených sloučenin vzorce I,



(I)

v němž

n znamená číslo 1 nebo 2,

Ar v případě, že $n = 1$, znamená fenylovou skupinu, tetrahydronaftilovou skupinu nebo fenylovou skupinu, která je jednou nebo několikrát substituována chlorem, bromem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinou, a v případě, že $n = 2$, znamená skupinu -fenylen-T-fenylen, kde T znamená —O—, —S— nebo —CH₂—,

X znamená jednu ze skupin —NR⁴R⁵, —OR⁶ nebo —OSi(CH₃)₃,

R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu —CH₂CH₂COO-alkyl, kde alkyl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku,

R² má stejný význam jako R¹ nebo společně s R¹ znamená alkylenovou skupinu se 4 až 5 atomy uhlíku,

R⁴ a R⁵ znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo R⁴ a R⁵ společně s atomem dusíku tvoří piperidinový, morfolinový nebo piperazinový kruh,

R⁶ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo allylovou skupinu, jako fotoiniciátorů.

Jako příklady sloučenin vzorce I, v němž $n = 1$, použitelných podle vynálezu, lze uvést:

2-hydroxy-2-methylpropiofenon,
2-hydroxy-2-ethylpropiofenon,
2-hydroxy-2-butylpropiofenon,
2-methoxy-2-methylpropiofenon,
2-hydroxy-2-methyl-(p-chlorpropiofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(3,4-dichlorpropiofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(p-methoxypropiofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(2,4-dimethoxypropiofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(p-fenoxyprio-
piofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(p-acetylaminoprio-
piofenon),

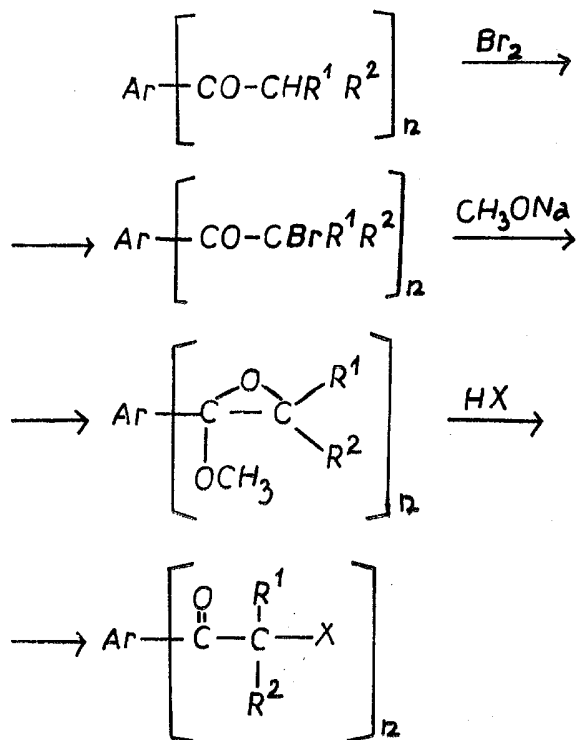
2-hydroxy-2-methyl-(p-meethylpropio-
fenon),
2-methoxy-2-methyl-(o-methylpropiofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(m-methylpropiofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(2,4-dimethylpropio-
fenon),
2-hydroxy-2-methyl-(3,4-dimethylpropio-
fenon),
2-hydroxy-2-methyl-(p-butylpropiofenon),
2-hydroxy-2-methyl-(p-terc.butylpropio-
fenon),
2-hydroxy-2-methyl-(p-isopropylpropio-
fenon),
2-methoxy-2-methyl-(o-chlorpropiofenon),
2-methoxy-2-methyl-(o-methylpropio-
fenon),
2-fenoxo-2-methylpropiofenon,
2-allyloxy-2-methylpropiofenon,
2-ethoxy-2-methylpropiofenon,
2-methoxyethoxy-2-methylpropiofenon,
3-benzoyl-3-hydroxyheptan,
2-benzoyl-2-hydroxypentan,
3-benzoyl-3-hydroxypentan,
2-dimethylamino-2-methylpropiofenon,
2-diethylamino-2-methylpropiofenon,
2-dibutylamino-2-methylpropiofenon,
2-piperidino-2-methylpropiofenon,
2-(2-methylpiperidino)-2-methylpropio-
fenon,
2-morfolino-2-methylpropiofenon,
2-piperazino-2-methylpropiofenon,
2-(2-methylpiperidino)-2-methylpropio-
fenon,
1-benzoylcyklohexanol,
1-benzoylcyklopentanol,
1-benzoylcyklopropanol,
3-p-methoxybenzoyl-3-dimethylaminoheptan,
6-(2-hydroxyisobutyryl)tetralin,
6-(2-dimethylaminoisobutyryl)tetralin,
6-(2-morfolinoisobutyryl)tetralin,
6-(2-piperidinoisobutyryl)tetralin,
6-(2-piperazinoisobutyryl)tetralin,
1-methyl-2-o-chlorbenzoylpiperidin,
2-o-toluy-2-(trimethylsiloxy)propan a
2-hydroxy-2-methyl-(p-isopropyl)propio-
fenon.

Jako příklady sloučenin vzorce I, v němž $n = 2$, lze uvést:

4,4'-bis-(α -hydroxyisobutyryl)difenyloxid,
4,4'-bis-(α -hydroxyisobutyryl)difenylsulfid
4,4'-bis-(α -hydroxyisobutyryl)difenylmethan,
4,4'-bis-(α -piperidinoisobutyryl)difenyl-
oxid a
4,4'-bis-(α -benzoyloxyisobutyryl)dife-
nyloxid.

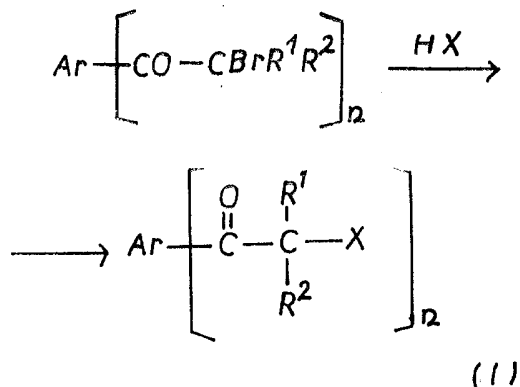
Sloučeniny vzorce I jsou zčásti známé sloučeniny, zčásti jde o nové sloučeniny. Tyto nové sloučeniny se mohou vyrábět podle známých metod nebo analogicky podle těchto metod.

Tak se mohou sloučeniny vzorce I vyrábět z aromaticko-alifatických ketonů přes následující reakční stupně:



Jako sloučeniny HX se přitom mohou používat aminy [C. L. Stevens, Ch. Hung Chang, J. Org. Chem. **27** (1962), 4392] nebo voda [C. L. Stevens, E. Farkas, J. Am. Chem. Soc. **74** (1952), 618 a C. L. Stevens, S. J. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. **75** (1953), 5976].

V četných případech se daří také přímá reakce α -bromketonů za vzniku sloučenin vzorce I,



například s aminy, hydroxidy alkalických kovů nebo fenoxidy alkalických kovů. Místo bromderivátů se mohou používat také odpovídající chlorderiváty.

Takto získané hydroxyketony vzorce I ($\text{X} = \text{OH}$) se mohou obvyklými metodami etherifikovat nebo O-silylovat. Další podrobnosti vyplývají z připojených příkladů.

Podle vynálezu se mohou sloučeniny vzorce I používat jako iniciátory pro fotopolymeraci nenasycených sloučenin nebo směsí, které takové sloučeniny obsahují.

Takovými sloučeninami mohou být monomerní estery akrylové nebo methakrylové kyseliny, například methyl-, ethyl-, n- nebo terc.butyl-, isooktyl- nebo hydroxyethylakrylát, methyl- nebo ethylmethakrylát, ethylendiakrylát, neopentylidiakrylát, trimethylolpropantris-akrylát, pentaerythritetraakrylát, nebo pentaerythrittrisakrylát; mohou jimi být také oligomerní, popřípadě polymerní akryláty, které se získávají esterifikací oligomerů, popřípadě polymerů obsahujících hydroxyskupiny působením akrylové nebo methakrylové kyseliny. Jako příklady lze uvést akryláty polyesterů, polyuretanů nebo epoxidových pryskyřic, které obsahují hydroxyskupiny. Takovéto sloučeniny se označují také jako akrylátorové pryskyřice. Používají se především v kombinaci s monomerními bis-, tris- nebo tetraakryláty jako pojidla laků vytvrzovatelných UV zářením.

Dalšími nenasycenými sloučeninami, pro které jsou vhodné sloučeniny vzorce I jako fotoiniciátory, jsou tzv. nenasycené polyesterové pryskyřice. Ty se skládají z nenasyceného polyesteru a nenasyceného monomeru. Posléze uvedené jsou současně zesíťovací a rozpouštědly. Většinou jde u nenasycených polyesterových pryskyřic o roztoky kopolyesterů maleinové kyseliny ve styrenu.

Fotopolymerovatelné směsi, tak jak se používají pro různé účely, obsahují většinou kromě fotopolymerovatelných sloučenin a fotoiniciátorů řadu ostatních přísad. Tak je často obvyklé přidávat termické inhibitory, které mají především chránit během výroby systému smísením složek před předčasnou polymerací. Pro tento účel se používá například hydrochinonu, derivátů hydrochinonu, p-methoxyfenylu, β -naftylaminu nebo β -naph-tolů. Dále se mohou přidávat malá množství absorbérů UV-světla, jako například benzo-triazolového nebo benzofenonového typu.

Ke zvýšení stability při skladování v tem-nu se mohou přidávat sloučeniny mědi, ja-ko naftenát, stearát nebo oktoát mědi, slou-čeniny fosforu, jako trifenylofosfin, tributyl-fosfin, triethylfosfit, trifenylofosfit nebo tri-benzylfosfát, kvartérní amoniové sloučeniny, jako tetramethylamoniumchlorid nebo tri-methylbenzylamoniumchlorid nebo deriváty hydroxylaminu, jako například N-diethyl-hydroxylamin. Dále mohou fotopolymerova-telné systémy obsahovat přenášedce řetězců, jako například N-methyldiethanolamin, tri-ethanolamin nebo cyklohexen.

Aby se vyloučil inhibiční účinek vzdušné-ho kyslíku, přidává se k fototvrditelným sy-stémům často parafin nebo podobné vosko-vité látky. Ty plavou na začátku polymerace vzhledem k nedostatečné rozpustnosti v po-lymeru a tvoří transparentní povrchovou vrstvu, která brání přístupu vzduchu. Vzduš-ný kyslík lze dezaktivovat také zaváděním samooxidovatelných skupin, například ally-lových skupin, do vytvrzované pryskyřice.

Fotoiniciátory se mohou používat také v

kombinaci s radikálovými iniciátory, jako jsou například peroxidy, hydroperoxidy, ketonperoxidy nebo estery perkarboxylových kyselin.

Fotopolymerovatelné systémy obsahují dále — vždy podle účelu použití — plnidla, jako kyselinu křemičitou, mastek nebo sádku, pigmenty, barviva, vlákna, thixotropní činidla nebo pomocné prostředky.

Dále se mohou používat také v kombinaci se známými fotoiniciátory, jako jsou benzoinethery, dialkoxyacetofenony nebo benzilketaly.

Zvláště pro fotopolymeraci tenkých vrstev a tiskacích barev se mohou používat kombinace fotoiniciátorů podle vynálezu s aminy nebo/a aromatickými ketony. Jako příklady aminů lze uvést triethylamin, N-methyldiethanolamin, N-dimethylethanolamin nebo ester p-dimethylaminobenzoové kyseliny. Jako příklady ketonů lze uvést benzofenon, substituované deriváty benzofenonu, Michlerův keton, anthrachinon a deriváty anthrachinonu, jakož i thioxanton a jeho deriváty.

Velký význam má vytvrzování pomocí fotoiniciátorů pro tiskací barvy, vzhledem k tomu, že doba schnutí pojidla představuje významný faktor pro rychlost výroby grafických výrobků a může řádově činit zlomky sekund.

Další oblastí použití tvrzení pomocí ultrafialového záření je vytváření vrstev na kovech, například při lakování plechů pro trubky, dózy nebo uzávěry lahví, jakož i vytvrzování ultrafialovým světlem vrstev plastických hmot, například podlahovin nebo potahů stěn na bázi PVC.

Příklady pro vytvrzování ultrafialovým světlem vrstev na papírech jsou bezbarvé laky etiket, obaly gramofonových desek nebo obaly knih.

Fotoiniciátory se pro uvedené oblasti použití používají účelně v množství od 0,1 do 20 hmotnostních %, výhodně v množství asi od 0,5 do 5 hmotnostních %, vztaheno na nenasyčené sloučeniny.

Přídavek fotoiniciátorů k fotopolymerovatelným směsím se děje obecně jednoduchým smícháním, protože většina těchto systémů je kapalná nebo dobře rozpustná. Většinou se používá roztoku iniciátorů podle vynálezu, čímž se zajistí rovnoměrné rozptýlení, jakož i transparence polymerů.

Polymerace se provádí podle známých metod fotopolymerace ozářením světlem, bohatým na krátkovlnné záření. Jako zdroje světla jsou vhodné například střednětlaké, vysokotlaké a nízkotlaké rtuťové výbojky, jakož i superaktinické elektronky se světélkujícími látkami, jejichž emisní maxima jsou v rozmezí mezi 250 a 400 nm.

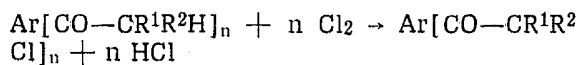
Výroba a použití fotoiniciátorů podle vynálezu je blíže popsána v následujících příkladech. V těchto příkladech znamenají díly díly hmotnostní, procenta znamenají procenta hmotnostní a teploty jsou udávány ve stupních Celsia.

Výroba a vlastnosti sloučenin používaných v příkladech 1 až 6

Výroba sloučenin uvedených v tabulce 1 se provádí podle jedné nebo několika metod A až L.

Metoda A

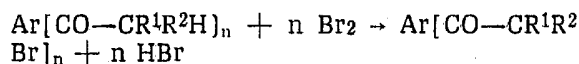
Chlorace aromaticko-alifatických ketonů



Při provádění této metody se keton rozpustí ve vhodném inertním rozpouštědle, výhodně v tetrachlormethanu, a při teplotě 40 až 80° se zavádí vypočtené množství chloru do roztoku. Potom se k odstranění rozpuštěného chlorovodíku zavádí dusík. Nakonec se rozpouštědlo oddestiluje. Čištění získaného chlorketonu není většinou nutné, produkt se potom může uvádět v reakci podle metody D, F nebo H.

Metoda B

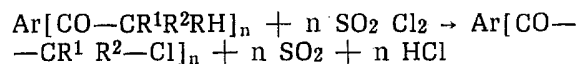
Bromace aromaticko-alifatických ketonů



Při provádění této metody se při teplotě místnosti přikape vypočtené množství bromu do roztoku ketonu, například v tetrachlormethanu. Zpracování a další zpracování se provádí podle metody A.

Metoda C

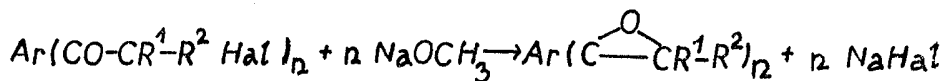
Chlorace sulfurylchloridem



Sulfurylchlorid se přikape při teplotě 40 °C do roztoku ketonu v tetrachlormethanu. Zpracování a další zpracování se provádí jako u metody A.

Metoda D

Výroba epoxidu jako meziprojektu



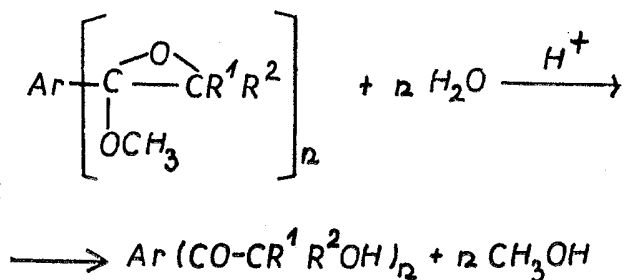
$\text{Hal} = \text{Cl}$ nebo Br

Halogenketon se rozpustí v methanolu a do tohoto roztoku se přikape roztok stechiometrického množství methoxidu sodného v methanolu při teplotě varu pod zpětným chladičem. Potom se methanol oddestiluje, zbytek se vylíje na ledovou vodu a extrahuje se etherem. Etherický roztok se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří.

se. Zbytek se čistí překrystalováním nebo vakuovou destilací. Epoxid lze poté použít k reakci podle metody E nebo G.

Metoda E

Hydrolýza epoxidů

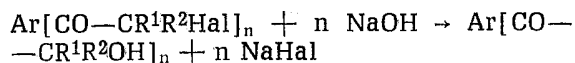


Epoxid se přelije 2- až 5-násobným hmotnostním množstvím vody a za přídavku katalytického množství minerální kyseliny se směs vaří 1 až 2 hodiny pod zpětným chladičem. Po ochlazení se extrahuje etherem, etherický roztok se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Zbytek (surový hydroxyketon) se čistí destilací nebo krystalizací nebo sloupcovou chromatografií.

Vlastnosti čistých α -hydroxyketonů jsou uvedeny v tabulce 1.

Metoda F

Příprava α -hydroxyketonů z α -halogenketonů

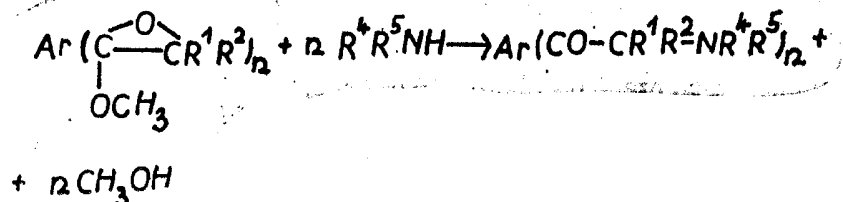


α Halogenketon se vaří ve zředěném nebo koncentrovaném roztoku hydroxidu sodného [20% nadbytek hydroxidu sodného] pod zpětným chladičem. Po ukončení hydrolýzy (kontrola se provádí chromatograficky) se surový hydroxyketon izoluje způsobem popsaným u metody E a stejným způsobem se také čistí.

Čisté hydroxyketony jsou uvedeny v tabulce 1.

Metoda G

Výroba α -aminoketonů z epoxidů

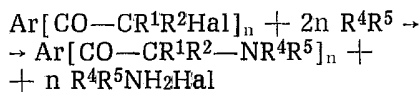


Epoxid se buď bez rozpouštědla, nebo za přídavku malého množství toluenu nebo xylenu smísí s přídavkem stechiometrického množství aminu a směs se nechá reagovat asi 10 až 20 hodin při teplotě 100 až 200 °C. U nízkoteplotních aminů, jako například dimethylaminu nebo diethylaminu, se reakce provádí v autoklávu. Reakční směs se zředí benzenem a zředěná směs se extrahuje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Vodně ky-

selý roztok se zalkalizuje hydroxidem sodným, extrahuje se etherem, etherický roztok se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Získaný surový produkt se čistí destilací nebo krystalizací.

α -Aminoketony jsou uvedeny v tabulce 1.

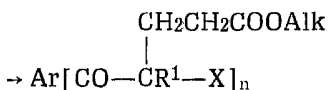
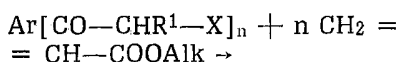
Metoda H

Příprava α -aminoketonů z α -halogenketonů

α -Halogenketon se v nezředěném stavu nebo zředěný toluenem zahřívá se 2 mol-ekvivalenty aminu 10 až 20 hodin na teplotu 100 až 200 °C. V případě nízkovroucích aminů, jako například dimethylaminu nebo diethylaminu, se reakce provádí v autoklávu. Izolace a čištění se provádí stejných způsobem jako v případě metody G.

Metoda I

Zavedení alkoxykarbonylethyllové skupiny

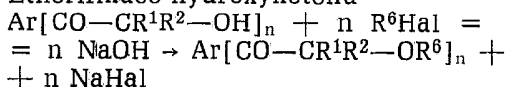


Keton se rozpustí v dimethylsulfoxidu, k tomuto roztoku se přidá 1,1 mol-ekvivalentu hydroxidu sodného ve formě 4N roztoku hydroxidu sodného a při teplotě místnosti se za chlazení nechá přikapat 1,1 mol-ekvivalentu akrylátu. Reakční směs se potom zředí ledovou vodou a extrahuje se toluenem. Toluenný roztok se promyje vodou do ne-

utrálí reakce, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Surový produkt se čistí sloupcovou chromatografií nebo krystalizací.

Metoda K

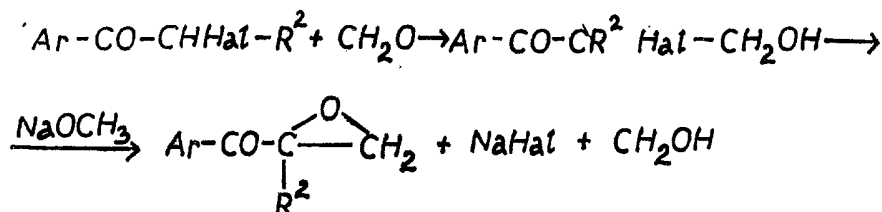
Etherifikace hydroxyketonů



α -Hydroxyketon se rozpustí v asi 4-násobném hmotnostním množství dimethylsulfoxidu a za chlazení na teplotu 10 až 20 °C a za míchání se ze dvou kapacích nálevek přikapou současně 1 mol-ekvivalent alkyhalogenidu R^6Hal a 1 mol-ekvivalent koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného. Potom se reakční směs míchá 3 hodiny při teplotě místnosti, potom se odfiltruje vyloučený halogenid sodíku, filtrát se zředí etherem, promyje se vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Výsledný surový produkt se čistí sloupcovou chromatografií, krystalizací nebo vakuovou destilací. Jako příklady použitelných halogenderivátů lze uvést methyljodid, isopropylbromid, allylbromid, cyklohexylbromid, benzylchlorid nebo ethylester chloroctové kyseliny.

Místo alkyhalogenidu je možno používat také dialkylsulfátu nebo alkylarylsulfonátu jako etherifikačního činidla.

Metoda L

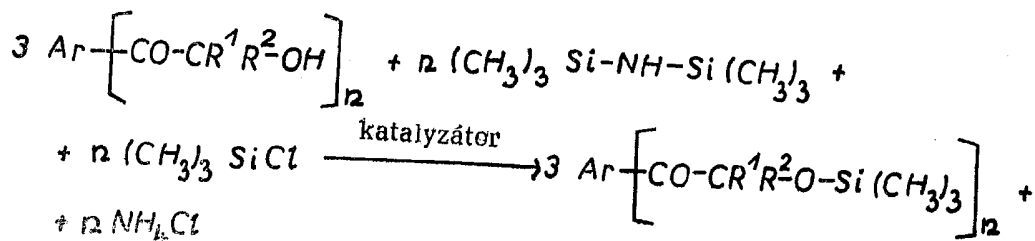
Cyklizace zbytků X a R^1 

Paraformaldehyd se rozpustí ve 20násobném hmotnostním množství methanolu. K tomuto roztoku se přidá 1 mol-ekvivalent methoxidu sodného (rozpuštěný v malém množství methanolu). Za chlazení na teplotu 0 až 5 °C se přikape koncentrovaný roztok α -halogenketonu. Potom se reakční směs míchá 1 hodinu při teplotě 5 až 10 °C a 1 hodinu při teplotě místnosti. Reakční směs se zředí etherem na dvoj- až trojnásobný objem

a potom se vylíje na ledovou vodu. Směs se třikrát extrahuje etherem, spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Výsledný surový produkt se čistí destilací nebo sloupcovou chromatografií.

Metoda M

Silylace hydroxyketonů



Pod dusíkem se předloží hydroxyketon, disilazan a katalytické množství (asi 5 mol. %) 4-dimethylaminopyridinu. K tomu se přikape za míchání při teplotě místnosti roztok chlorsilanu v asi 2 dílech hexanu. Kalná reakční směs se míchá asi 2 hodiny při 40 °C, potom se pomalu zahřeje na 110°

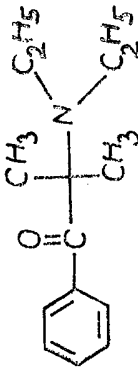
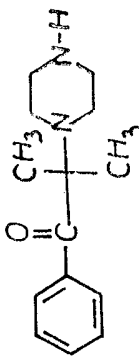
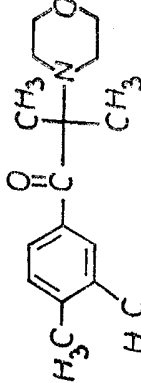
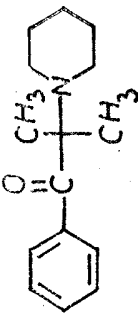
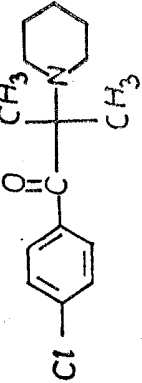
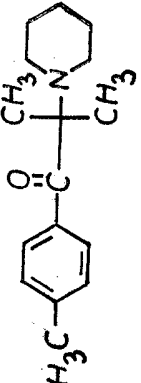
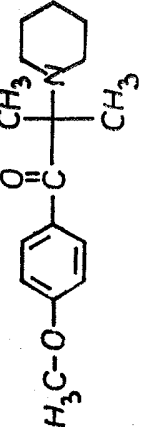
a při této teplotě se udržuje asi 15 minut (až vzorek při chromatografii na tenké vrstvě ukazuje, že veškerý hydroxyketon zreagoval). Ochlazená suspenze se zředí etherem, promyje se vodou, etherický roztok se vysuší síranem sodným a odpaří se. Zbytek se destiluje ve vysokém vakuu.

Tabulka 1

sloučenina	vzorec	způsob přípravy	čištění	fyzikální vlastnosti
1		B + D + G	destilací	teplota varu 61°/26,7 Pa
2		A + D + G	krystalizací [z petroletheru]	teplota varu 110 až 112°/2,7 Pa teplota tání 78 až 80 °C
3		A + D + E nebo B + F	destilací	teplota varu 120°/1066,6 Pa
4		B + D + E	krystalizací [z petroletheru]	teplota tání 42 až 50 °C
5		B + D + E	chromatograficky	olej
6		B + D + E	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa

sloučenina	vzorec	způsob přípravy	čištění	fyzikální vlastnosti
7		B + D + E	destilací	teplota varu*) 140°/13,3 Pa
8		B + D + E	destilací	teplota varu*) 130°/13,3 Pa
9		B + D + E	destilací	teplota varu*) 130°/13,3 Pa
10		B + D + E	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa
11		B + D + E	krystalizací (z diethyletheru)	teplota tání 92 až 96 °C
12		B + D + E	destilací	teplota varu 74°/1,3 Pa

sloučenina	vzorec	způsob přípravy	čištění	fyzikální vlastnosti
13		C + F	chromatograficky	teplota tání 103 až 105 °C
14		C + F	destilací	teplota tání 54 až 58 °C teplota varu 165°/13,3 Pa
15		B + D + E	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa
16		C + D + E	destilací	teplota varu*) 180°/6,7 Pa
17		B + D + E	destilací	teplota varu*) 220°/6,7 Pa vosk
18		B + F	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa
19		B + D + E	krystalizací (z diethyletheru)	teplota tání 90 až 91 °C

sloučenina	vzorec	způsob přípravy	čištění	fyzikální vlastnosti
20		B + D + G	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa
21		B + D + G	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa
22		B + D + G	krystalizací (z diisopropyletheru)	teplota tání 110 až 112 °C
23		C + H nebo A + D + G	destilací	teplota tání 34 °C teplota varu*) 150°/6,7 Pa
24		B + H	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa
25		B + D + G	destilací	teplota varu*) 150°/13,3 Pa
26		B + H	destilací	teplota varu*) 180°/26,6 Pa

sloučenina	vzorec	způsob přípravy	čištění	fyzikální vlastnosti
27		C + H	destilací	teplota varu*) 200°/13,3 Pa
28		I	chromatograficky	olej
29		I	chromatograficky	olej
30		K	chromatograficky	olej
31		K	chromatograficky	olej
32		B + D + G		teplota tání 38 až 41 °C
33		B + D + E	destilací	teplota varu*) 230 až 240/13,3 Pa

sloučenina	vzorec	způsob přípravy	čiš. ní	fyzikální vlastnosti
34		A + F + K	destilací	teplota varu 52 až 54/0,7 Pa
35		A + F + M	destilací	teplota varu 116/1733 Pa teplota tání 28,5 °C
36		A + F + K	destilací	teplota varu 80°/0,7 Pa
37		A + F + M		olej
38		A + D + E + M		olej

*) teplota vzdušné lázně při destilaci v límcové baňce

Příklad 1

Směs pryskyřice z 80 dílů polyetherakrylátové pryskyřice „Plex 6631“ (výrobek firmy Röhm, Darmstadt), 20 dílů trimethylolpropan-tris-akrylátu a 2 dílů fotoiniciátoru se na zařízení pro vytahování filmů vytahuje na film o síle 40 μm na skleněné desky. Tyto filmy se asi 20 sekund odvětrávají a potom se pomocí střednětlaké rtuťové výbojky (přístroj Hanovia, model 45 080) ozařují. Přitom se vzorky pohybují na dopravním pásu takovou rychlostí pod UV lam-

pou, aby se na jeden průchod dosáhlo efektivní doby ozáření 0,16 sekundy.

V následující tabulce 2 jsou v druhém sloupci uvedeny počty průchodů (D), která byly nutné k tomu, aby se získal film odolný vůči otěru.

Dále se určuje stabilita směsí pryskyřice a fotoiniciátoru při skladování. Za tím účelem se 5 g každé směsi skladuje v temnu při teplotě místnosti 30 dnů. Denně se kontroluje, který ze vzorků geluje. Doba až do vzniku gelu je uvedena v třetím sloupci tabulky 2.

Tabulka 2

použitý fotoiniciátor (vždy 2 %)	počet průchodů nutný k získání odolnosti proti otěru	stabilita při skladování (dny)
benzoinisobutylether	7	3
č. 1	4	20
č. 2	3	24
č. 3	4	> 30
č. 4	3	30
č. 11	3	30
č. 20	3	18
č. 27	5	30
č. 28	4	24
č. 31	4	26

Příklad 2

2 % fotoiniciátoru se rozpustí v nenasyčené polyesterové pryskyřici (Crystic PEK 306, firma Maeder, Killwangen, Švýcarsko). Z těchto směsí pryskyřic se potom vytáhnou na skleněné desky filmy o tloušťce 60 μm .

Tyto filmy se ozařují, jak popsáno v příkladu 1. Následující tabulka 3 uvádí počet průchodů pod zařízením pro ozařování až do stavu odolnosti filmů proti otěru, jakož i tvrdost měřenou kyvadlovým přístrojem podle Königa po 12 průchodech.

Tabulka 3

použitý fotoiniciátor	potřebný počet průchodů k dosažení odolnosti proti otěru	tvrdost měřená kyvadlovým přístrojem podle Königa po 12 průchodech
č. 2	8	89
č. 3	10	109
č. 4	7	112

Příklad 3

Směs pryskyřic skládající se z 90 dílů polyesterakrylátové pryskyřice „Laromer LR 8496“ (výrobek firmy BASF, Německá spolková republika), 10 dílů hexandioldiakrylátu, 0,5 dílu pomocného prostředku k usnadnění rozlivu „ByK 300“ (výrobek firmy ByK-Mallinckrodt, Německá spolková republika) a 3 dílů fotoiniciátoru pro vytvrzování na vzduchu, popřípadě 0,5 dílů fotoiniciátoru pro vytvrzování pod atmosférou dusíku, se

nanáší pomocí 15 μm spirály za použití elektromotorické síly na kartón. Po krátké době k odvětrání se film vytvrzuje pomocí ultrafialového zářiče (model PPG-QC-Prozessor) s UV-lampou 80 Watt/cm. V následující tabulce 4 je uvedena maximální rychlost pohybu dopravního pásu v m/min k získání nelepivého filmu při práci na vzduchu, popřípadě pod dusíkem. Kromě toho byla stanovována stálost při skladování v temnu při teplotě místnosti.

Tabulka 4

použitý fotoiniciátor	rychlost pohybu (m/min)		stabilita při skladování při teplotě místnosti (dny)
	vzduch	dusík	
benzoinisopropylether	10	30	1
č. 3	20	100	> 10
č. 4	10	120	> 10
č. 5	20	100	> 10
č. 6	30	100	> 10
č. 7	30	100	> 10
č. 8	5	80	> 10
č. 9	5	80	> 10
č. 11	3,3	80	> 10
č. 12	20	120	> 10
č. 22	10	90	> 10
č. 23	20	90	> 10

Příklad 4

Směs pryskyřic skládající se ze 70 dílů polyesterakrylátu „Ebecryl 593“ (výrobek firmy UCB, Belgie), 30 dílů trimethylolpropantrisakrylátu, 0,5 dílů pomocného prostředku, který usnadňuje rozliv „ByK 300“ (výrobek firmy ByK-Mallinckrodt, Německá spolková republika), a 3 dílů fotoiniciátoru se nanáší pomocí nanášecího rámu ve formě filmu o tloušťce 30 až 40 μm na skleněné

desky. Po krátké době k odvětrání se film vytvrzuje laboratorním UV-zářičem (model PPG/Q.C-Prozessor) a UV-lampou 80 Watt/cm (2 průchody). Po vytvrzení UV-zářením se filmy skladují 1/2 hodiny v normálním klimatu a potom se určí tvrdost kyvadlovým přístrojem podle Königa. V následující tabulce 5 jsou uvedeny naměřené hodnoty tvrdosti kyvadlovým přístrojem podle Königa v závislosti na rychlosti pohybu pod lampou.

Tabulka 5

použitý fotoiniciátor (3 %)	tvrdost zjištěná kyvadlovým přístrojem podle Königa v s	
	10 m/min	25 m/min
benzoinisopropylether	130	96
č. 3	154	146
č. 4	163	154
č. 12	156	147
č. 13	138	137
č. 14	150	132
č. 15	161	152
č. 16	160	144
č. 17	155	143
č. 18	151	127
č. 21	162	154
č. 25	146	129
č. 29	139	116
č. 30	162	149
č. 31	153	131
č. 32	164	152

Příklad 5

Různé fotoiniciátory byly testovány v koncentraci 2 % za použití směsi pryskyřice uvedené v příkladu 1 za použití tam popsaného postupu. Všechny vzorky byly osvětleny stejně dlouho, a to vždy 2 průchody při

rychlosti 20 m/min. Polovina vzorků byla ozářena na vzduchu a druhá polovina pod dusíkem. U ozářených vzorků byla po 30 minutách zjišťována kyvadlová tvrdost podle Königa. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

použitý fotoiniciátor (vždy 2 %)	kyvadlová tvrdost v s při ozáření	
	na vzduchu	v atmosféře dusíku
benzoinisopropylether	132	131
č. 4	182	184
č. 10	177	185
č. 19	148	162
č. 26	145	151
č. 33	169	177
č. 34	178	201
č. 35	146	143
č. 36	154	200
č. 37	165	174
č. 38	161	141

Příklad 6

Modrá tiskací barva se vyrobí podle následující receptury:

- 55 dílů akrylátové pryskyřice „Setalin AP 560“ (výrobek firmy Synthese, Holandsko)
- 17 dílů 4,4'-di(β -akryloyloxyethoxy)difenyl-2,2-propanu (Ebecryl 150)
- 20 dílů modrého pigmentu „Irgalith GLSM“ (výrobek firmy CIBA-GEIGY, Basilej)
- 4 díly N-methyldiethanolaminu
- 4 díly sloučeniny č. 4 jako fotoiniciátoru

100

Nejdříve se akrylátová pryskyřice „Setalin“ rozemele společně s modrým pigmentem „Irgalith“ na kulovém mlýně na barvicí pastu. N-Methyldiethanolamin a fotoiniciátor se rozpustí v 4,4'-di(β -akryloyloxyethoxy)difenyl-2,2-propanu a tento roztok se spolu s barvicí pastou homogenizuje na talířovém rozstíracím přístroji.

Takto získaná tiskací pasta se tiskne nátiskem na speciální papír.

Množství tiskací pasty 2 g/m²
 Přítlak 25 kp/m²
 Rychlost tisku 2 m/s

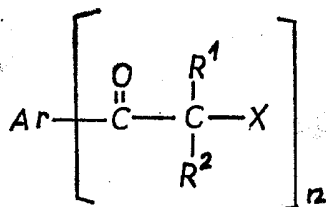
Potíštěné vzorky se ozařují UV zářičem (lampa 80 W/cm, vzdálenost lampy 11cm). Doba ozáření se mění změnou rychlosti pásu pohybujícího se pod lampou. Zasýchání povrchu se určuje pomocí testu na otírání. Přitom přitlačí bílý papír tlakem 25 kp/cm². Jestliže papír zůstane bílý, je výsledek testu kladný. To je případ všech vzorků, které byly ozářeny při rychlosti transportního pásu nejvýše 75 m/min.

Ke srovnání se vyrobí tiskací pasta, u které bylo jako fotoiniciátoru použito benzoinisobutyletheru a jinak ve složení odpovídající shora popsané receptuře. Při analogickém zkoušení zasýchání povrchu pomocí testu na otírání bylo zjištěno, že k tomu, aby výsledek testu byl kladný, lze použít rychlosti dopravního pásu nejvýše 15 m/min.

Tiskací pasta obsahuje sloučeninu č. 4, je v temnu stálá nejméně 30 dnů, zatímco tiskací pasta obsahující benzoinisopropylether geluje již po 1 dni.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob fotopolymerace nenasycených sloučenin, zejména monomerních nebo polymerních esterů akrylové nebo methakrylové kyseliny nebo nenasycených polyesterových pryskyřic v přítomnosti fotoiniciátorů, vyznačující se tím, že se jako fotoiniciátoru používá sloučeniny obecného vzorce I,



(I)

v němž

n znamená číslo 1 nebo 2,

Ar v případě, že $n = 1$, znamená fenylovou skupinu, tetrahydronaftylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, která je jednou ne-

bo několikrát substituována chlorem, bromem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinou, a v případě, že $n = 2$, znamená skupinu -fenylen-T-fenylen, kde T znamená —O—, —S— nebo —CH₂—,

X znamená jeden ze zbytků —NR⁴R⁵, —OR⁶ nebo —OSi(CH₃)₃,

R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu —CH₂CH₂COO-alkyl, kde alkyl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku,

R² má stejný význam jako R¹ nebo společně s R¹ znamenají alkylenovou skupinu se 4 až 5 atomy uhlíku,

R⁴ a R⁵ znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo R⁴ a R⁵ společně s atomem dusíku tvoří piperidinový, morfolinový nebo piperazinový kruh,

R⁶ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo allylovou skupinu,