

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 28. 9. 1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 60/102 153
60/111 950, 60/121 302, 60/132 630, 60/124 939
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 28. 9. 1998
11. 12. 1998, 23. 2. 1999, 5. 5. 1999, 18. 3. 1999
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: US, US, US, US, US
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 6. 11. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 11/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: PCT/US99/22590
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: WO00/18750

(11), (21) Číslo dokumentu.

417-2001

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int Cl.⁷:

C08F 2/50,
C07F 3/04,
C07F 3/06,
C07F 5/02,
C07D295/037,
C07C251/30

(71) Prihlasovateľ: KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC., Neenah, WI, US;

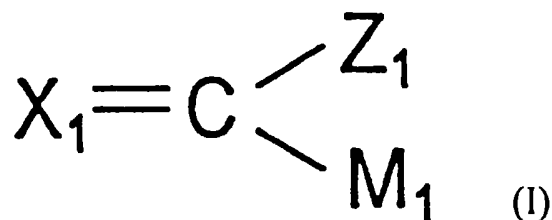
(72) Pôvodca: Nohr Ronald Sinclair, Alpharetta, GA, US;
MacDonald John Gavin, Decatur, GA, US;

(74) Zástupca: Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov: Využitie chelátov obsahujúcich chinoidné skupiny ako fotoiniciátorov

(57) Anotácia:

Opisujú sa zlúčeniny, ktoré majú všeobecný vzorec (I), pričom X_1 je konjugovaný systém s jednou alebo viacerými arylovými skupinami alebo substituovanými arylovými skupinami; Z_1 znamená -O-, -S-, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, esterovú časť, ketónovú časť, amínovú časť, imínovú časť, éterovú časť, arylovú alebo substituovanú arylovú skupinu, kov alebo nekov, skupinu obsahujúcu kov alebo nekov ako sú skupiny, ktoré obsahujú zinok alebo bór; a M_1 je alkylová skupina, substituovaná alkylová skupina, alebo vytvára päťčlenný kruh so Z_1 . Opisuje sa i spôsob tvorby reaktívnych foriem, ktorý zahŕňa vystavenie jedného alebo viacerých fotoiniciátorov účinkom žiarenia za vytvorenia jednej alebo viacerých reaktívnych foriem. Ďalej sa opisujú spôsoby polymerizácie nenasýtených monomérov, spôsoby vytvrdzovania zmesi nenasýteného oligoméru a monoméru, ako aj spôsoby laminovania s použitím uvedených fotoiniciátorov. Ricšenie je zamerané na tlačiarenské kompozície, adhezívne kompozície a živice, ako aj na spôsoby tlače s použitím opísaných fotoiniciátorov.



VYUŽITIE CHELÁTOV OBSAHUJÚCICH CHINOIDNÉ SKUPINY AKO FOTOINICIÁTOROV

Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa týka nových fotoiniciátorov a spôsobov tvorby reaktívnych foriem pomocou fotoiniciátorov. Predkladaný vynález sa ďalej týka spôsobov polymerizácie alebo vytvrdzovania polymerizovateľného materiálu svetlom s pomocou vyššie spomínaných fotoiniciátorov. Fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu nájdu uplatnenie najmä pri vytvrdzovaní svetlom tlačiarenských černí, ktoré sa používajú v tlačiarenských strojoch alebo na tlač v dusíkovej atmosfére alebo bez nej.

Doterajší stav techniky

Polyméry slúžia na uspokojenie základných potrieb spoločnosti. Po mnoho rokov sa tieto potreby uspokojovali prírodnými polymérmi. V poslednom čase rastie dôležitosť syntetických polymérov, obzvlášť od začiatku dvadsiateho storočia. Obzvlášť užitočnými polymérmi sú tie, ktoré sa pripravujú mechanizmom adičnej polymerizácie, t.j. reťazovou polymerizáciou voľných radikálov nenasýtených monomérov a zahrňujú, iba ako názorný príklad, tenké povrchové vrstvy a adhezíva. V skutočnosti je väčšina komerčne významných procesov založená na chémii voľných radikálov. To znamená, že reťazová polymerizácia je iniciovaná reaktívnou formou, ktorou je často voľný radikál. Zdroj voľných radikálov sa označuje ako iniciátor alebo fotoiniciátor.

Zlepšenia reťazovej polymerizácie voľných radikálov sa zamerali jednak na (1) reaktívnejší monomér a predpolymérne materiály ako i na (2) fotoiniciátor. To, či sa príslušný nenasýtený monomér môže premeniť na polymér závisí od požadovanej štrukturálnej, termodynamickej a kinetickej uskutočniteľnosti. Dokonca i keď sú splnené všetky tri predpoklady, kinetická realizovateľnosť sa v mnohých prípadoch dosiahne iba za pomoci špecifického typu fotoiniciátora. Navyše tento fotoiniciátor môže mať značný vplyv na

rýchlosť reakcie, ktorá môže na druhej strane určovať komerčný úspech alebo neúspech konkrétneho polymerizačného procesu alebo produktu.

Voľné radikály tvorené fotoiniciátorom môžu vznikať niekoľkými spôsobmi. Napríklad tepelná homolytická disociácia iniciátora vedie zvyčajne priamo k tvorbe dvoch voľných radikálov na každú molekulu iniciátora. Fotoiniciátor, t.j. iniciátor, ktorý absorbuje svetelnú energiu, môže vytvárať voľné radikály jednou z troch nasledujúcich ciest:

(1) k excitácii fotoiniciátora dochádza absorpciou energie s následným rozpadom na jeden alebo viacero radikálov; alebo

(2) dochádza k excitácii fotoiniciátora a excitované formy interagujú s druhou zlúčeninou (buď prostredníctvom prenosu energie alebo redoxnou reakciou), čím sa vytvoria voľné radikály z tejto druhej zlúčeniny a/alebo z excitovanej zlúčeniny (excitovaných zlúčenín).

(3) dochádza k elektrónovému transferu u fotoiniciátora, čím vznikne kation radikál a anión radikál.

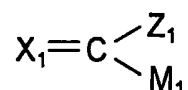
Keďže akýkoľvek proces reťazovej polymerizácie voľných radikálov by sa mal diať bez prítomnosti foriem, ktoré môžu predčasne ukončiť polymerizačnú reakciu, predchádzajúce fotoiniciátory sa spájali so špeciálnymi problémami. Napríklad, absorpcia svetla reakčným médiom môže obmedziť množstvo energie, ktoré je dostupné pre absorpciu fotoiniciátorom. Na reakčnú rýchlosť môžu mať taktiež nepriaznivý vplyv často krát kompetitívne a komplexné kinetiky, ku ktorým dochádza. Okrem toho komerčne dostupné zdroje žiarenia, ako sú stredne- a vysokotlakové ortuťové a xenónové výbojky, emitujú v širokom pásme vlnových dĺžok, čím vytvárajú jednotlivé emisné pásma vlnových dĺžok s relatívne nízkou intenzitou. Väčšina fotoiniciátorov absorbuje iba v malej časti emisného spektra a následkom toho väčšina žiarenia týchto výbojok zostáva nevyužitá. Okrem toho má väčšina známych fotoiniciátorov pri týchto vlnových dĺžkach iba stredný "kvantový výťažok" (vo všeobecnosti menej ako 0,4), čo naznačuje, že premena svetelného žiarenia na tvorbu radikálov môže byť účinnejšia.

Veľa komerčne dostupných fotoiniciátorov, vrátane IRGACURE® 369, sa v súčasnosti používa ako zložka tlačiarenských farieb, ktorá urýchľuje sušenie tlačiarenskej farby pri tzv. žiarením vysušanej tlači (radiation-drying printing). Termín „vysušanie tlače pomocou žiarenia“ sa týka každej metódy tlače, ktorá využíva žiarenie ako spôsob sušenia. „Vysušanie tlače žiarením“ (radiation-drying printing) zahŕňa napríklad, ofsetové tlačiarenské operácie, ako sú Heidelbergova tlač, flexografická tlač a plošná tlač. Komerčne dostupné fotoiniciačné systémy majú veľa nedostatkov. Prvým je ten, že komerčne dostupné fotoiniciačné systémy vyžadujú relatívne veľký obsah fotoiniciátora v tlačiarenskej farbe na úplné vytvrdenie/sušenie tlače, ktoré nežiaduco vplýva na zloženie tlačiarenskej farby. Po druhé, väčšina komerčne dostupných fotoiniciačných systémov vyžaduje vysokú energiu radiačného zdroja aby dochádzalo k vytvrdzovaniu svetlom. A ani vysoká energia radiačného žiarenia často nezaručí uspokojivé vytvrdenie. Po tretie, väčšina komerčne dostupných fotoiniciačných systémov je vysoko reaktívna s kyslíkom a vyžadujú použitie dusíkovej atmosféry. Po štvrté, komerčne dostupné fotoiniciačné systémy vyžadujú okrem veľkého množstva fotoiniciátora a vysokej energie svetelného zdroja sušiaci/vytvrdzovací čas spojený s mnohonásobným prechodom, viac ako 15 prechodov, pod svetelným zdrojom, čo výrazne obmedzuje rýchlosť žiarením vysušanej tlače (radiation-drying print).

V tejto oblasti je potrebná nová trieda energeticky účinných fotoiniciátorov s neprekonanou fotoreaktivitou, účinných aj pri expozícii nízkoenergetického zdroja svetla, ako je 50 W excimérová žiarivka. Taktiež je potrebná v tejto oblasti taká nová trieda energeticky účinných fotoiniciátorov, ktoré sa môžu vytvrdzovať ako na vzduchu tak aj v dusíkovej atmosfére. Ďalej sú potrebné fotoiniciátory, ktoré majú neprekonanú fotoreaktivitu, ktorá výrazne zvýši produktivitu žiarením vysušanej tlače (radiation-drying printing) a tým sa skráti čas potrebný na sušenie/vytvrdenie tlačiarenskej farby.

Podstata vynálezu

Predkladaný vynález rieši niektoré z vyššie opísaných nedostatkov a problémov, pomocou objavu energeticky účinných fotoiniciátorov, ktoré majú nasledovný všeobecný vzorec:



kde

X_1 znamená konjugovaný systém jednej alebo viacerých arylových skupín alebo substituovaných arylových skupín, Z_1 môže byť -O-, -S-, alkylová skupina s 1 až 6 atómami uhlíka, esterová časť, ketónová časť, aminová časť, imínová časť, éterová časť, aryllová alebo substituovaná aryllová skupina, kov alebo nekov, skupina obsahujúca kov alebo nekov, ako sú skupiny obsahujúce zinok alebo skupiny obsahujúce bór, a M_1 je alkylová skupina, substituovaná alkylová skupina, alebo vytvára so Z_1 päťčlenný kruh. Výberom konkrétnych " X_1 ", " Z_1 " a " M_1 " skupín sa vytvoria fotoiniciátory, ktoré majú žiaduce absorpčné maximum, ktoré má takmer rovnakú hodnotu ako emisný pás zdroja žiarenia a pohybuje sa od približne 222 nm po približne 445 nm.

Predkladaný vynález sa zameriava na vyššie opísané fotoiniciátory, kompozície, ktoré ich obsahujú a na spôsoby vytvárania reaktívnej formy, ktorá zahŕňa poskytnutie jedného alebo viacerých fotoiniciátorov a ožiarenie jedného alebo viacerých fotoiniciátorov. Jednou z hlavných výhod fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu je to, že v porovnaní s predchádzajúcimi fotoiniciátormi účinne vytvárajú jednu alebo viacero reaktívnych foriem pomocou výbojok s extrémne nízkou energiou, akými sú excimérové výbojky a ortuťové výbojky. Fotoiniciátory predkladaného vynálezu tiež účinne vytvárajú jednu alebo viac reaktívnych foriem na vzduchu alebo v dusíkovej atmosfére. Na rozdiel od mnohých predchádzajúcich fotoiniciátorov, fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu nie sú citlivé na kyslík. Okrem toho sú fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu až desaťkrát rýchlejšie ako

najlepšie spomedzi predchádzajúcich fotoiniciátorov.

Predkladaný vynález sa ďalej zameriava na metódy účinného generovania reaktívnych foriem fotoiniciátorov, ktoré majú absorpčné maximum rovnaké ako je emisný pás zdroja žiarenia. Absorpčné maximum fotoiniciátora je ovplyvnené substituentami fotoiniciátora a môže sa nachádzať od 220 nm po 445 nm.

Predkladaný vynález sa ďalej zameriava na spôsoby použitia vyššie opísaných fotoiniciátorov pri polymerizácii a/alebo vytvrdzovaní polymerizovateľného materiálu. Fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu dosiahli kratšie časy pri vytvrdzovaní v porovnaní s fotoiniciátormi podľa predchádzajúceho stavu techniky, dokonca aj pri výbojkách s relatívne nízkym výkonom. Predkladaný vynález zahŕňa spôsob polymerizácie polymerizovateľného materiálu pomocou vystavenia tohto polymerizovateľného materiálu žiareniu v prítomnosti vyššie opísanej účinnej kompozície fotoiniciátora špecifického pre účinnú vlnovú dĺžku. Pri použití zmesi nenasýteného oligoméru/monoméru, dôjde k vytvrdzovaniu.

Predkladaný vynález ďalej zahŕňa fóliu a spôsob tvorby fólie pomocou naniesenia zmesi nenasýteného polymerizovateľného materiálu a jedného alebo viacerých fotoiniciátorov predkladaného vynálezu do podoby fólie a ožiarení tejto fólie s takým množstvom žiarenia, ktoré je dostatočné na polymerizáciu tejto kompozície. Táto zmes sa môže naniesť do podoby fólie na netkané rúno alebo na vlákno, čím sa získa polymérom obalené netkané rúno alebo vlákno, ako aj spôsob ich tvorby.

Predkladaný vynález sa taktiež zameriava na adhezívnu kompozíciu, ktorá zahŕňa polymerizovateľný materiál zmiešaný s jedným alebo s viacerými fotoiniciátormi podľa predkladaného vynálezu. Podobne predkladaný vynález zahŕňa laminované štruktúry skladajúce sa aspoň z dvoch vrstiev, ktoré sú spolu spojené vyššie opísanou adhezívnou kompozíciou, a z ktorých je aspoň jednou vrstvou netkané rúno alebo film. V súlade s tým predkladaný vynález poskytuje spôsob laminovania štruktúry, pričom táto štruktúra má aspoň dve vrstvy, a kde sa vyššie opísaná adhezívna kompozícia prítomná medzi týmito

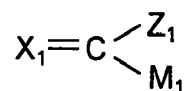
vrstvami ožaruje, aby došlo k polymerizácii tejto adhezívnej kompozície.

Predkladaný vynález sa taktiež zameriava na spôsob tlače, pričom metóda zahŕňa pridanie jedného alebo viacerých fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu do tlačiarenskej farby, tlač tlačiarenskej farby na podklad a sušenie tlačiarenskej farby zdrojom žiarenia.

Tieto ako i ďalšie charakteristiky a výhody predkladaného budú zrejmé po preštudovaní nasledujúceho detailného opisu uskutočnenia a pripojených patentových nárokov.

Detailný opis vynálezu

Predkladaný vynález sa zameriava na energeticky účinné, reaktívne fotoiniciátory a spôsoby ich využitia. Konkrétnejšie sa predkladaný vynález zameriava na nové fotoiniciátory, ktoré majú nasledovný všeobecný vzorec:



kde

X_1 znamená konjugovaný systém jednej alebo viacerých arylových skupín alebo substituovaných arylových skupín, Z_1 môže byť -O-, -S-, alkylová skupina s 1 až 6 atómami uhlíka, esterová časť, ketónová časť, amínová časť, imínová časť, éterová časť, arylová alebo substituovaná arylová skupina, kov alebo nekov, skupina obsahujúca kov alebo nekov ako sú zinok obsahujúce skupiny alebo skupiny obsahujúce bór, a M_1 je alkylová skupina, substituovaná alkylová skupina, alebo vytvára päťčlenný kruh so Z_1 .

Predkladaný vynález sa ďalej zameriava na metódy účinného generovania reaktívnych foriem fotoiniciátorom, ktorý má absorpčné maximum rovnaké ako je emisný pás zdroja žiarenia. Výberom substituentov fotoiniciátorov, sa môže posunúť absorpčné maximum fotoiniciátora od 220 nm po viac ako 445 nm.

Predkladaný vynález zahrňuje tiež metódu polymerizácie polymerizovateľného materiálu, expozíciou polymerizovateľného materiálu elektromagnetickým žiarením za prítomnosti jedného alebo viacerých vyššie opísaných fotoiniciátorov. Predkladaný vynález ďalej zahrňuje fóliu a spôsob tvorby fólie pomocou naniesenia zmesi nenasýteného polymerizovateľného materiálu a jedného alebo viacerých fotoiniciátorov predkladaného vynálezu do podoby fólie a ožiarení tejto fólie s takým množstvom žiarenia, ktoré je dostatočné na polymerizáciu tejto zmesi.

Predkladaný vynález sa ďalej zameriava na adhezívnu kompozíciu zahrňujúcu zmiešaný polymerizovateľný materiál a jeden alebo viacero fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu. Podobne predkladaný vynález zahrňuje laminovanú štruktúru obsahujúcu aspoň dve vrstvy, ktoré sú spolu spojené pomocou vyššie opísanej adhezívnej kompozície. Predkladaný vynález ďalej poskytuje spôsob laminovania štruktúry, pričom táto štruktúra má aspoň dve vrstvy, a kde sa vyššie opísaná adhezívna kompozícia, nachádzajúca sa medzi týmito vrstvami, ožaruje so odpovedajúci elektromagnetickým žiarením, aby došlo k polymerizácii tejto adhezívnej kompozície.

Definície

Pojem "reaktívne formy" tak, ako sa tu používa, znamená akékoľvek chemicky reaktívne formy vrátane, avšak bez obmedzenia, voľných radikálov, kationov, aniónov, nitrénov a metylénov. Nižšie sa opisujú príklady niekoľkých takýchto foriem. Medzi príklady metylénov patria napríklad metylén alebo karbén, dichlórmetylén, difenylmetylén, alkylkarbonylmetylény, siloxymetylény a dimetylény. Medzi príklady nitrénov patria, taktiež iba ako názorný príklad, nitrén, alkylnitrény a arylnitrény. Medzi kationy (niekedy označované ako karbokationy alebo karbóniové ióny) patria, iba ako názorný príklad, primárne, sekundárne a terciárne alkylkarbokationy, ako je metylový kation, etylový kation, propylový kation, *terc*-butylový kation, *terc*-pentylový kation, *terc*-hexylový kation; alylické kationy; benzylické kationy; arylové kationy, ako je trifenylový kation; cyklopropylmetylové kationy; metoxymetylové kationy;

triarylsulfóniové katióny; a acylové katióny. Medzi katióny taktiež patria katióny, ktoré sú vytvorené z rôznych solí kovov, ako sú tetrahalozlatitanové(III) soli; soli tetra-*n*-butylamónia; tetrachlórztitan(III) sodný; tetrachlorid vanádia; a trifaláty striebra, medi(I) a (II), a tália(I). Medzi príklady aniónov (niekedy označované ako karbanióny) patria, iba ako príklad, alkylové anióny, ako je etylový anión, *n*-propylový anión, izobutylový anión a neopentylový anión; cykloalkylové anióny, ako je cyklopropylový anión, cyklobutylový anión a cyklopentylový anión; alylické anióny; benzylické anióny; arylové katióny; a alkylové anióny obsahujúce síru alebo fosfor. A nakoniec medzi príklady organokovových fotoiniciátorov patria titanocény, fluórované diaryltitanocény, komplexy arénu a železa, dekarbonyl mangánu a metylcyklopentadienyl trikarbonylu mangánu. Organokovové fotoiniciátory vytvárajú vo všeobecnosti voľné radikály alebo katióny.

Pojem "kvantový výťažok" tak, ako sa tu používa, vyjadruje účinnosť fotochemického procesu. Konkrétnejšie kvantový výťažok znamená mieru pravdepodobnosti, že konkrétna molekula absorbuje kvantum svetla počas jej interakcie s fotónom. Tento pojem vyjadruje počet fotochemických udalostí, ku ktorým dôjde pri absorpcii jedného fotónu. Takže hodnota kvantového výťažku môže variovať od nuly (žiadna absorpcia) po 1.

Pojem "polymerizácia" tak, ako sa tu používa, označuje skombinovanie, napr. pomocou kovalentnej väzby, veľkého množstva menších molekúl, ako sú monoméry, tak, aby sa vytvorili veľké molekuly, t.j. makromolekuly alebo polyméry. Tieto monoméry sa môžu skombinovať tak, že vytvoria iba lineárne makromolekuly alebo sa môžu skombinovať tak, že vytvoria trojrozmerné makromolekuly, ktoré sa všeobecne označujú ako zosieťované polyméry.

Pojem "vytvrdzovanie" tak, ako sa tu používa, označuje polymerizáciu funkčných oligomérov a monomérov, alebo dokonca polymérov, do zosieťovanej polymérnej siete. Takže vytvrdzovanie znamená polymerizáciu nenasýtených monomérov alebo oligomérov v prítomnosti zosieťovacích činidiel.

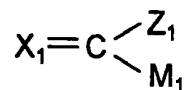
Pojmy "nenасы́tený monomér", "funkčný oligomér" a "zosieťovacie činidlo" tak, ako sa tu používajú, sa tu používajú v ich zvyčajných významoch a sú dobre známe tým, ktorí majú základné znalosti v danej oblasti. Jednotné číslo každého z týchto pojmov sa používa s tým, že zahrňuje tak jednotné, ako aj množné číslo, t.j. jeden alebo viacero z každého príslušného materiálu.

Pojem "nenасы́tený polymerizovateľný materiál" tak, ako sa tu používa, zahrňuje akýkoľvek nenасы́tený materiál, ktorý je schopný podliehať polymerizácii. Tento pojem zahrňuje nenасы́tené monoméry, oligoméry a zosieťovacie činidlá. Opäť sa jednotné číslo tohto pojmu používa s tým, že zahrňuje tak jednotné, ako aj množné číslo.

Pojem "vlákno" tak, ako sa tu používa, označuje vláknu podobnú štruktúru. Vláknamí, ktoré sa používajú podľa predkladaného vynálezu môžu byť akékoľvek vlákna, ktoré sú známe v danej oblasti. Pojem "netkané rúno" tak, ako sa tu používa, označuje rúno podobnú látku, ktorá pozostáva z jedného alebo z viacerých vlákien prekrývajúcich sa alebo prepojených netkaným spôsobom. Je zrejmé, že podľa predkladaného vynálezu sa môžu použiť akékoľvek netkané vlákna známe v tejto oblasti.

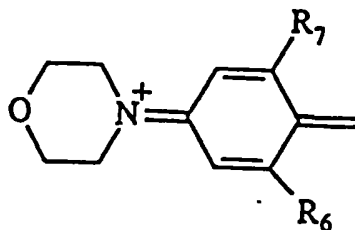
Fotoiniciátory

Predkladaný vynález sa zameriava na nové fotoiniciátory, ktoré majú nasledovný všeobecný vzorec:

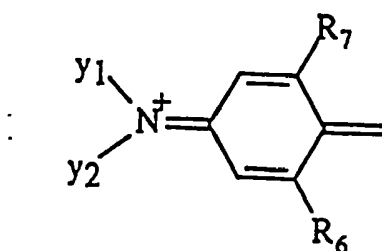


kde X_1 znamená konjugovaný systém jednej alebo viacerých arylových skupín alebo substituovaných arylových skupín; Z_1 je -O, -S, alkylová skupina s 1 až 6 atómami uhlíka, esterová časť, ketónová časť, aminosá časť, imínová časť, éterová časť, arylová alebo substituovaná arylová skupina, kov alebo nekov, skupina obsahujúca kov alebo nekov ako sú zinok obsahujúce skupiny alebo skupiny obsahujúce bór; a M_1 je alkylová skupina, substituovaná alkylová skupina, alebo so Z_1 vytvára päťčlenný kruh. Podľa jedného uskutočnenia

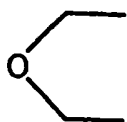
predkladaného vynálezu, X_1 zahŕňa nasledujúce štruktúry:



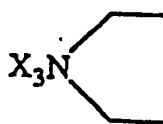
alebo



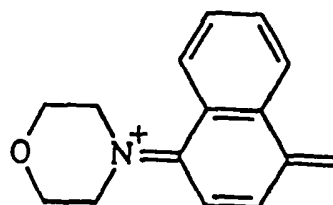
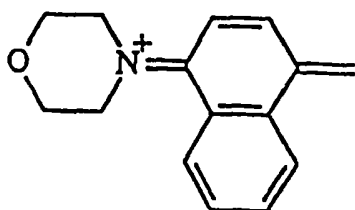
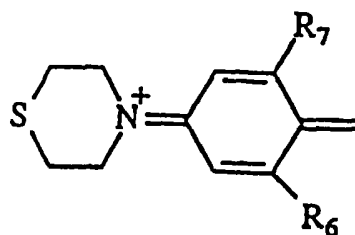
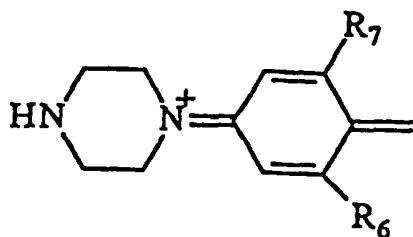
kde R_6 a R_7 každý nezávisle zodpovedá vodíku, alkylovej skupine s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupine s 1 až 6 atómami uhlíka, alebo alkylovej skupine substituovanej halogénom; pričom y_1 a y_2 každý nezávisle zodpovedá vodíku, alkylovej skupine s 1 až 6 atómami uhlíka, arylovej skupine,



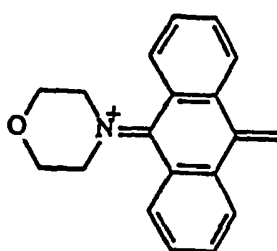
alebo



kde X_3 znamená atóm vodíka, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu, arylovú skupinu alebo substituovanú arylovú skupinu. Ďalšie vhodné X_1 skupiny, avšak bez obmedzenia, môžu byť nasledujúce štruktúry:

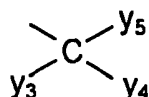


or



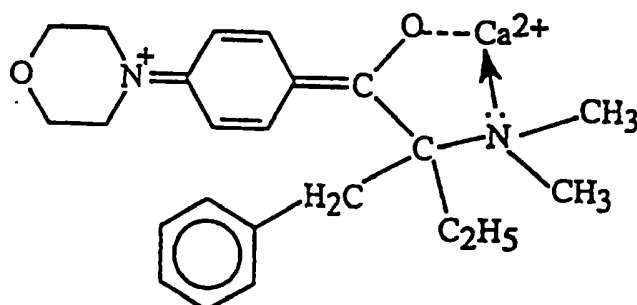
pričom výhodne R_6 a R_7 každý nezávisle zodpovedá metylovej skupine, etylovej skupine, izopropylovej skupine, metoxyskupine, etoxyskupine alebo trifluórmetylovej skupine.

V ďalšom uskutočnení predkladaného vynálezu, M_1 zahrňuje terciárnu alkylovú skupinu s nasledujúcim vzorcom:



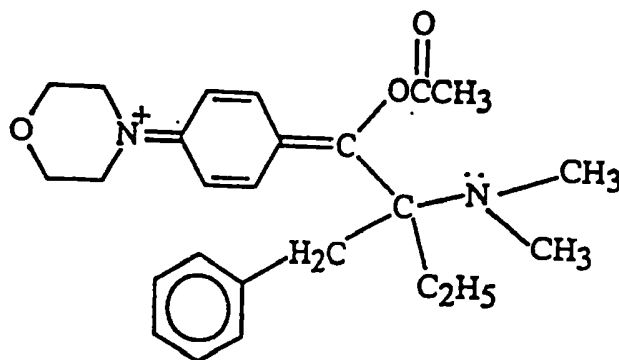
kde y_3 , y_4 a y_5 každý nezávisle zodpovedá vodíku, alkylovej skupine s 1 až 6 atómami uhlíka, terciárnej aminoskupine, arylovej skupine alebo substituovanej arylovej skupine.

Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu, fotoiniciátor má takúto štruktúru:

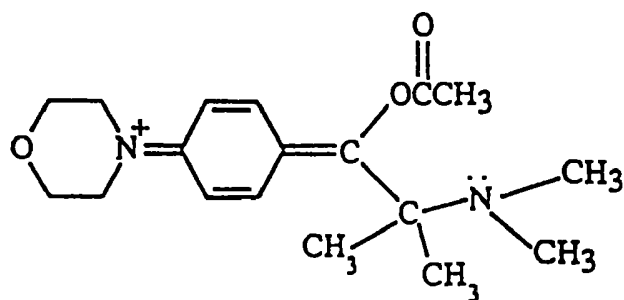


Vo vyššie uvedenej štruktúre vápenatý katión vytvára päťčlenný kruh, ktorý zahŕňa atóm kyslíka ("Z₁") a atóm dusíka, ktorý je bohatý na elektróny. Tu použitá šípka znamená koordinátu kovalentnej väzby atómu dusíka bohatého na elektróny a katiónom kovu alebo nekovu. Je zrejmé, že aj ostatné katióny môžu byť použité namiesto vápenatého katiónu. Ďalšími vhodnými katiónmi, avšak bez obmedzenia, môžu byť: berylnaté, horečnaté, strontnané, bárnaté, zinočnaté, hlinité a meďnaté.

V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu, Z₁ vo vyššie opísanom všeobecnom vzorci znamená esterovú skupinu. Príklady takýchto fotoiniciátorov, avšak bez obmedzenia, majú nasledovnú štruktúru:

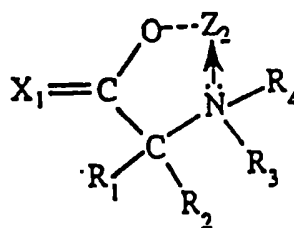


alebo



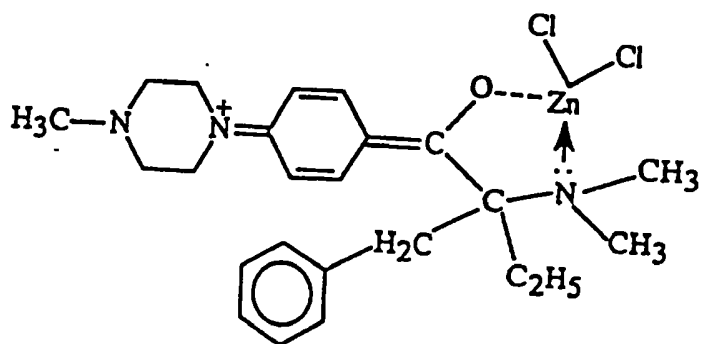
Pri vyššie uvedených fotoiniciátoroch, treba poznamenať, že $-C(O)CH_3$ ("Z₁") môže byť substituovaná aj s ostatnými skupinami, avšak bez obmedzenia, ako sú $-CH_3$, $-BF_3$ a fenylové skupiny.

V ešte ďalšom uskutočnení, fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu majú nasledovný všeobecný vzorec:

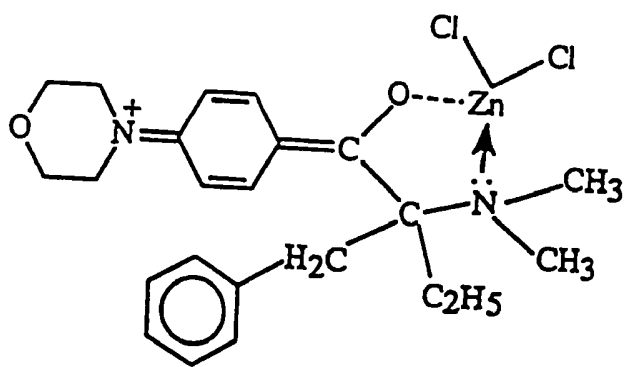


kde X₁ je vyššie definovaný, Z₂ znamená kation kovu alebo nekovu ako je: Zn²⁺, Ca²⁺, alebo bór, alebo príslušnú soľ, alebo $-C(O)R$, ktoré tvoria kovalentnú väzbu s atómom kyslíka; a R, R₁, R₂, R₃ a R₄ každý nezávisle znamenajú atóm vodíka, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu, alebo arylovú alebo substituovanú arylovú skupinu. V ešte ďalšom uskutočnení vynálezu R₁ a R₂ môžu tvoriť s X₁ jeden alebo viacej aromatických kruhov.

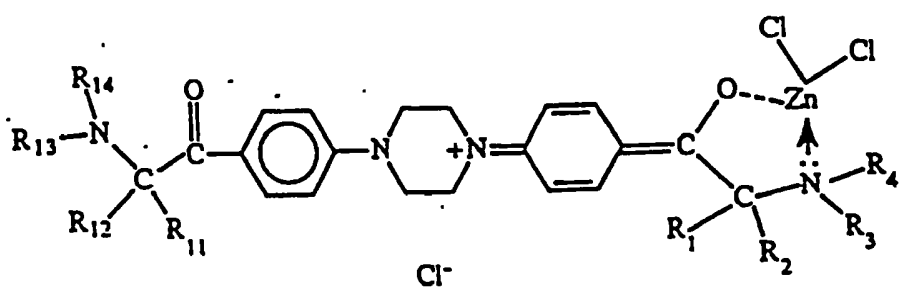
Fotoiniciátory s vyššie uvedeným všeobecným vzorcom zahrňujú, ale nie sú obmedzené len na tieto štruktúry, nasledovné štruktúry fotoiniciátorov:



a

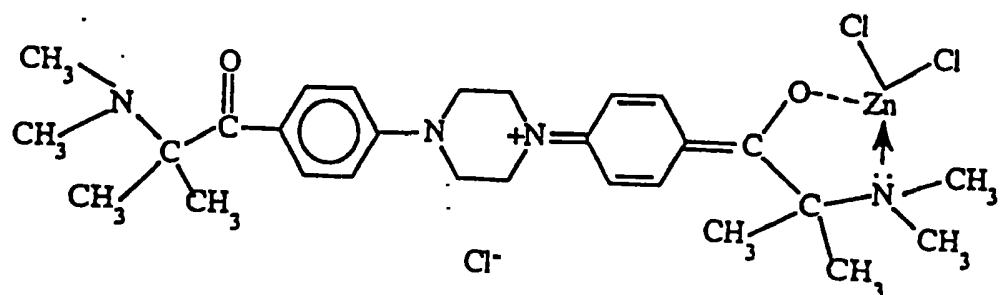


Obzvlášť zaujímavý fotoiniciátor s vyššie uvedeným všeobecným vzorcom má takúto štruktúru:

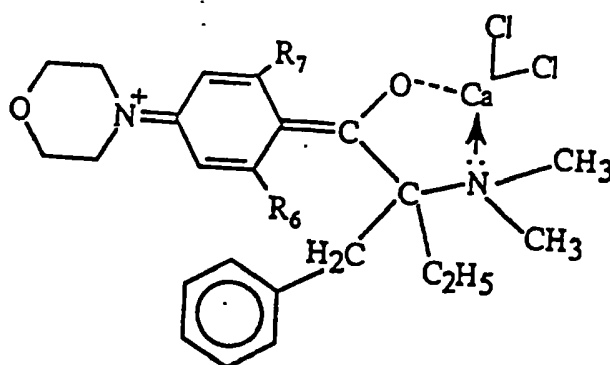


kde R_{11} , R_{12} , R_{13} a R_{14} každý nezávisle znamená atóm vodíka, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu.

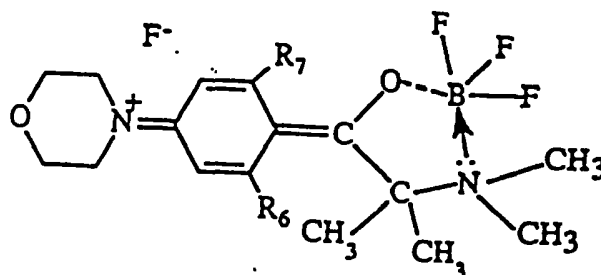
Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:



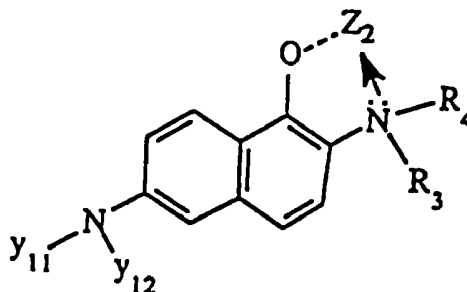
V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:



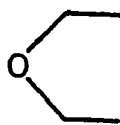
Vo vyššie uvedenej štruktúre, atóm vápnika je súčasťou päťčlenného kruhu, v ktorom je začlenený atóm kyslíku a atóm dusíka bohatý na elektróny. Je zrejmé, že chlorid vápenatý môže byť nahradený inými soľami. Ďalšími vhodnými soľami, avšak bez obmedzenia, sú soli, ktoré obsahujú berýlium, horčík, stroncium, bárium, zinok, hliník, skandium a meď (Cu^{2+}). Napríklad, ďalší fotoiniciátor predkladaného vynálezu môže mať takúto štruktúru:



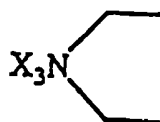
V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu, R_1 , R_2 a X_1 vo vyššie uvedenom všeobecnom vzorci tvoria jeden alebo viac aromatických kruhov a vytvárajú fotoiniciátor, ktorý má takúto štruktúru:



kde Z_2 , R_3 , a R_4 sú substituenty ako boli definované vyššie a y_{11} a y_{12} každý nezávisle znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka; arylovú skupinu;

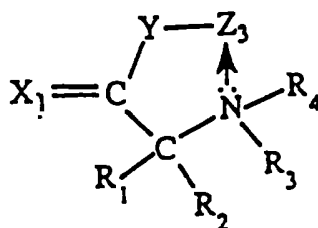


alebo



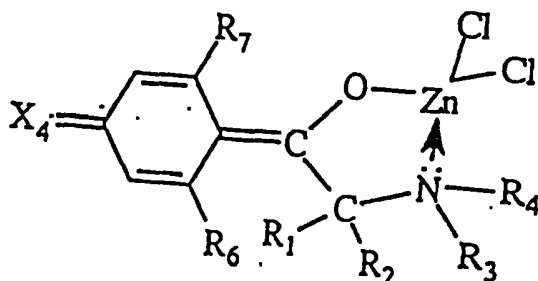
pričom X_3 je definovaný vyššie.

Predkladaný vynález sa ďalej zameriava na nové fotoiniciátory, ktoré majú nasledovný všeobecný vzorec:

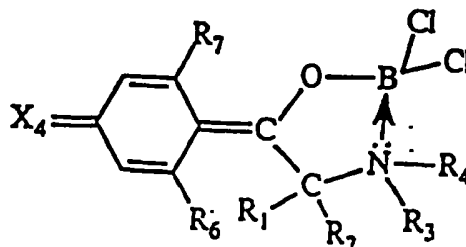


kde Y je -O- alebo -N(R₅)-; Z₃ je katión kovu alebo nekovu alebo soľ, ktorá obsahuje katión; a X₁, R₁, R₂, R₃, R₄ a R₅ sú vyššie definované. Vhodné Z₃ skupiny, avšak bez obmedzenia, zahŕňujú kovy a soli kovov, ktoré obsahujú Cd, Hg, Zn, Al, Ga, In, Tl, Sc, Ge, Pb, Si, Ti, Sn a Zr, ako aj, nekovy a soli nekovov, ktoré obsahujú bór a fosfor. Výhodné pre Z₃ je aby zahŕňovala soli, ktoré obsahujú chlorid ako sú chlorid zinočnatý, zinočnatý benzylchlorid, alebo chlorid boritý. Výhodný "R" je zahrňuje atóm vodíka, metylovú skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu alebo benzylovú skupinu.

Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:

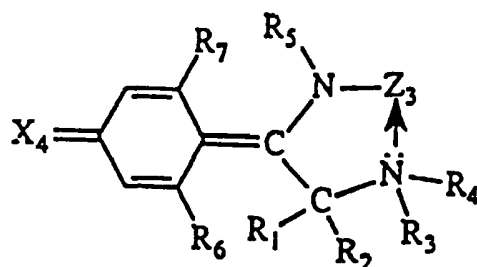


kde X₄ zahrňuje každú skupinu, ktorá obsahuje dusík a je donorm elektrónového páru v dvojitej väzbe dusík-uhlík; R₁, R₂, R₃, R₄, R₆ a R₇ sú vyššie definované. Vyššie uvedený fotoiniciátor má absorpčné maximum okolo 360 nm. V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:

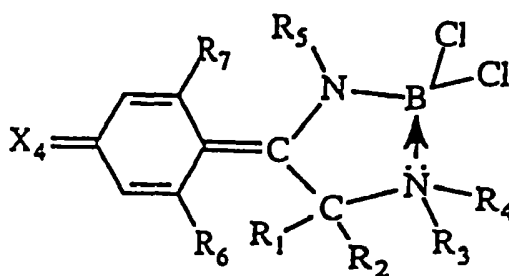


kde X₄, R₁, R₂, R₃, R₄, R₆ a R₇ sú vyššie definované. Výmenou chloridu zinočnatého s chloridom boritým sa absorpčné maximum fotoiniciátora posunie približne na 410 nm.

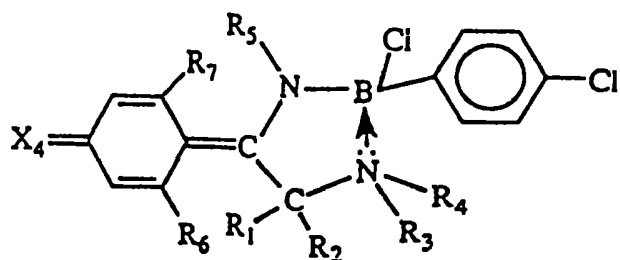
Ďalšie fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu majú nasledovnú štruktúru:



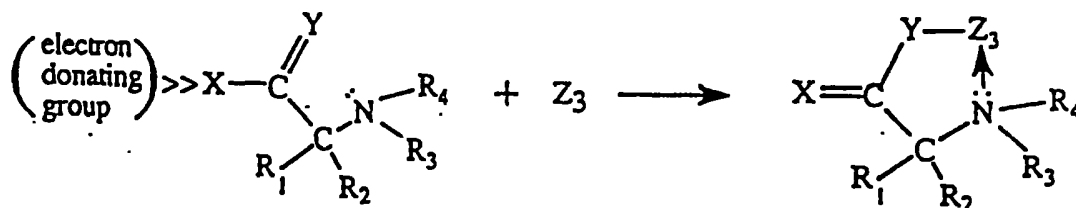
kde X_4 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 sú vyššie definované. Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:



kde X_4 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 sú vyššie definované. Výmenou atómu kyslíka za atóm dusíka v päťčlennom kruhu, sa absorpčné maximum fotoiniciátora posunie na viac ako 410 nm. Treba poznamenať že aj ďalšie soli kovov a nekovov môžu byť použité namiesto chloridov kovov a nekovov. Napríklad vyššie zmienený fotoiniciátor môže mať nasledovnú štruktúru:

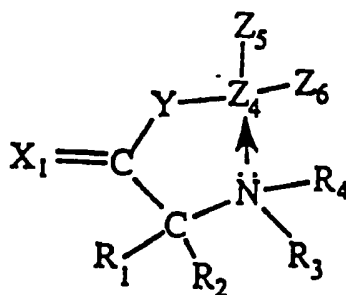


Vyššie opísané fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu môžu vznikať nasledovným reakčným mechanizmom:



kde prvá zložka reaguje s kovom alebo soľou kovu alebo nekovu alebo soľou nekovu, Z_3 , za vzniku fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu. Fotoiniciátor má päť členný kruh, ktorý obsahuje atóm kovu alebo nekovu, minimálne jeden dusíkový atóm, dva uhlíkové atómy a eventuálne atóm kyslíka.

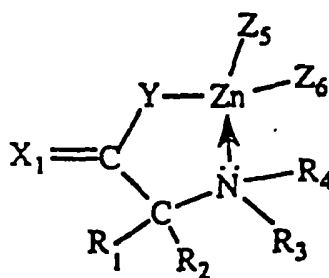
V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu, fotoiniciátory majú nasledovný všeobecný vzorec:



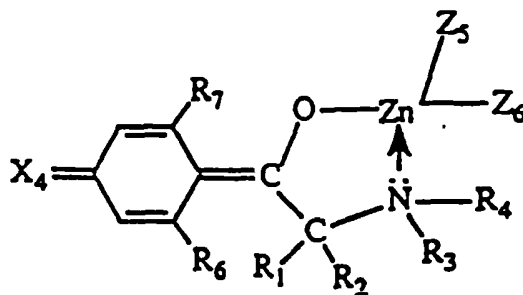
kde X_1 , Y , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 sú definované vyššie, Z_4 je atóm kovu alebo nekovu, a Z_5 a Z_6 sú anióny, ktoré obsahujú halogény alebo tvoria jeden alebo viac kruhov s alebo bez R_3 alebo R_4 . V štruktúre fotoiniciátora uvedenej vyššie, atóm dusíka je donorom svojho voľného elektrónového páru atómu kovu alebo nekovu Z_4 , za vzniku päťčlenného kruhu. Z_4 sú výhodne tieto kovy, avšak bez obmedzenia, ako Cd, Hg, Zn, Mg, Al, Ga, In, Tl, Sc, Ge, Pb, Si, Ti, Sn a Zr, ako aj nekovy ako bór a fosfor. Výhodne Z_4 zahŕňa Cd, Zn, Mg, Ti, bór alebo fosfor. Z_4 výhodnejšie obsahuje Zn. Vhodné Z_5 a Z_6 skupiny zahŕňujú, avšak

bez obmedzenia, halogénové anióny. Ešte výhodnejšie, Z_5 a Z_6 každý nezávisle zahrňuje anióny, ktoré obsahujú fluór, chlór a bróm. Pričom pre Z_5 a Z_6 je ešte viac výhodný obsah aniónov, ktoré obsahujú fluór. Rovnako je viac výhodné keď Z_5 a Z_6 každý nezávisle zahrňuje BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- alebo SbF_6^- . Výhodne R_1 , R_2 , R_3 a R_4 každý nezávisle zahrňuje atóm vodíka, metylovú skupinu, etylovú skupinu, propylovú skupinu alebo benzylovú skupinu.

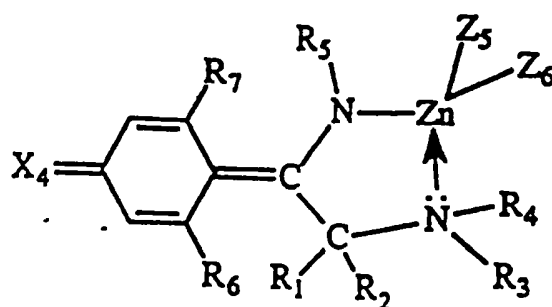
Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:



kde X_1 , Y , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Z_5 a Z_6 sú vyššie definované. V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:

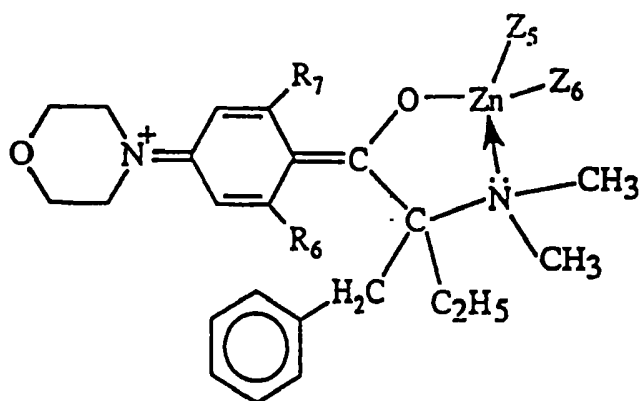


kde X_4 , Y , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , Z_5 a Z_6 sú vyššie definované. Ďalšie fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu majú nasledovnú štruktúru:

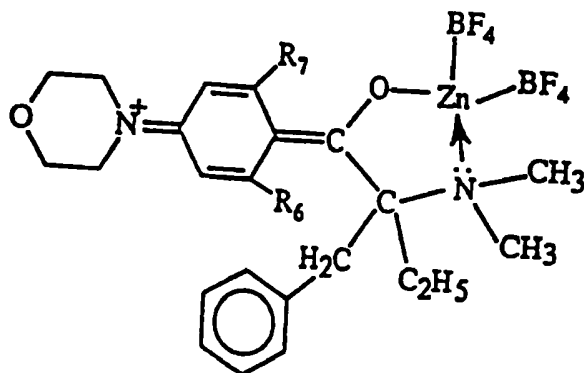


kde X_4 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , Z_5 a Z_6 sú vyššie definované.

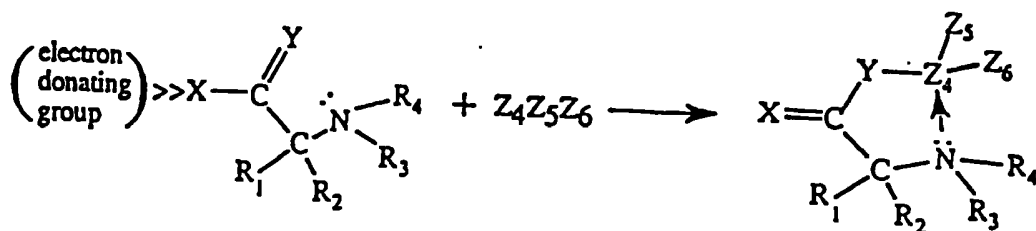
V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu, fotoiniciátory majú nasledovnú štruktúru:



kde Z_5 a Z_6 sú vyššie definované. V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu fotoiniciátor podľa vynálezu má nasledovnú štruktúru:

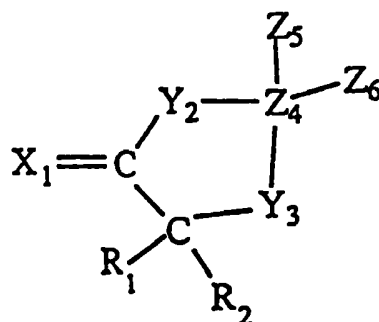


Vyššie opísané fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu môžu vznikať nasledovným reakčným mechanizmom:

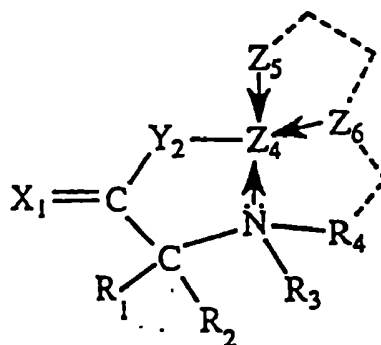


pričom prvá zložka reaguje so soľou kovu alebo nekovu, $Z_4Z_5Z_6$ za vzniku fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu. Fotoiniciátor má päťčlenný kruh, ktorý obsahuje atóm kovu alebo nekovu, minimálne jeden dusíkový atóm, dva uhľikové atómy a eventuálne atóm kyslíka.

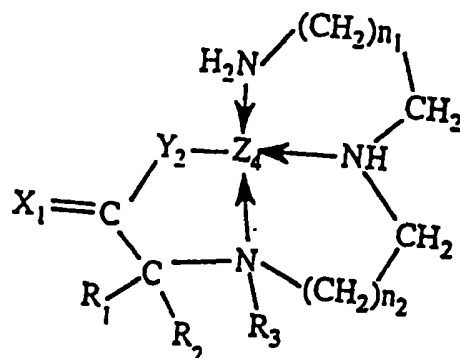
Predkladaný vynález sa ďalej zaoberá novými iniciátormi, ktoré majú nasledovnú všeobecnú štruktúru:



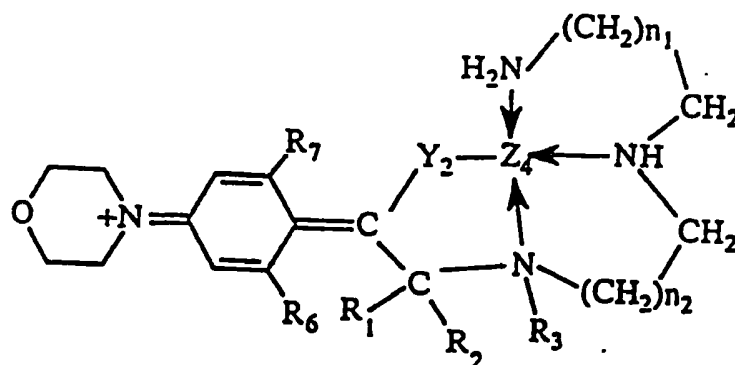
kde Y_2 a Y_3 , každý nezávisle znamená $-O-$ alebo $-N(R_3)(R_4)-$; a X_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Z_4 , Z_5 a Z_6 sú vyššie definované. Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu Y_3 znamená $-N(R_3)(R_4)-$ a Z_5 a Z_6 tvoria dva päťčlenné kruhy: jeden päťčlenný kruh zahŕňa Z_4 , Z_5 a Z_6 a druhý zahŕňa Z_4 , Z_6 a jednu R_3 alebo R_4 skupinu. Výsledný fotoiniciátor má nasledovnú štruktúru:



kde Z_5 , Z_6 a R_4 zahrňujú každú kombináciu atómov uhlíka, dusíka a kyslíka, ktoré vytvárajú dve päťčlenné kruhy. Je zrejmé, že Z_5 , Z_6 a R_4 môžu tvoriť dve podobné kruhové štruktúry alebo dve rôzne kruhové štruktúry. Taktiež, každý kruh, ktorý tvoria Z_5 , Z_6 a R_4 môže obsahovať viac ako päť členov kruhu. Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu má fotoiniciátor takúto štruktúru:

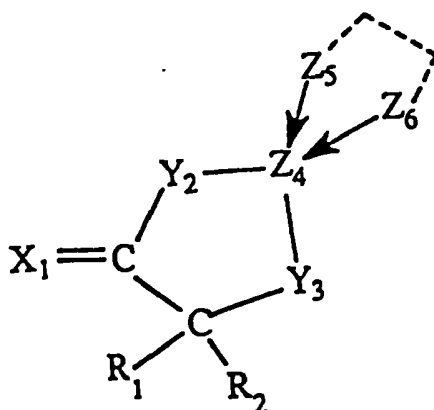


kde X_1 , Y_2 , R_1 , R_2 , R_3 a Z_4 sú vyššie definované, a n_1 a n_2 každý nezávisle znamená celé číslo od 1 do 5. Výhodne má výsledný fotoiniciátor nasledovnú štruktúru:

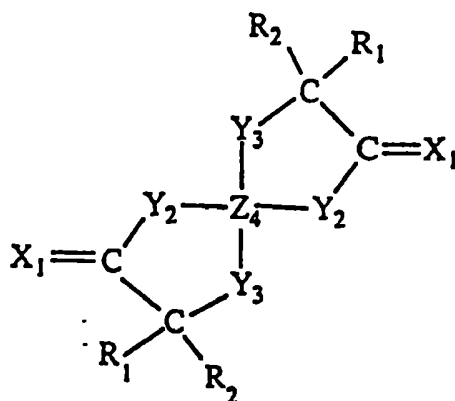


kde R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , R_7 , n_1 a n_2 sú definované vyššie.

V ďalšom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu Z_5 a Z_6 tvoria jeden kruh. Výsledný fotoiniciátor má nasledovnú štruktúru:

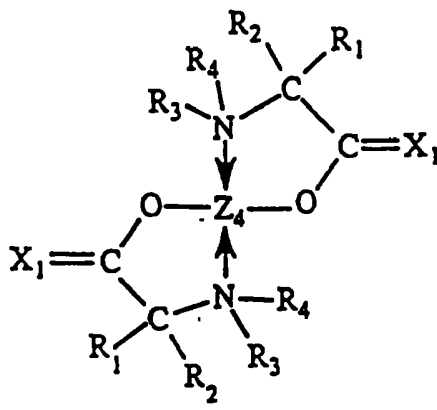


kde Z_5 a Z_6 zahrňujú každú kombináciu atómov uhlíka, dusíka a kyslíka, ktoré tvoria kruh. V jednom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu Z_5 a Z_6 tvoria päťčlenný kruh, tak že výsledný fotoiniciátor má dimérnu štruktúru. Jeden príklad výsledného fotoiniciátora má nasledovnú štruktúru:

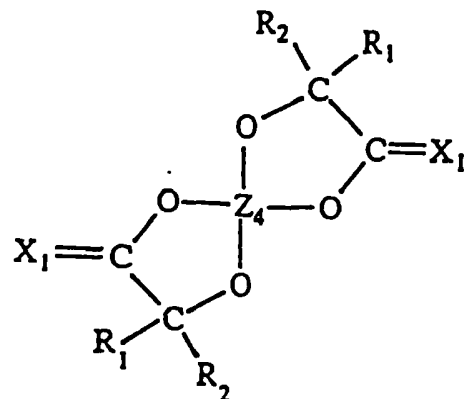


kde X_1 , Y_2 , Y_3 , Z_4 , R_1 a R_2 sú vyššie definované.

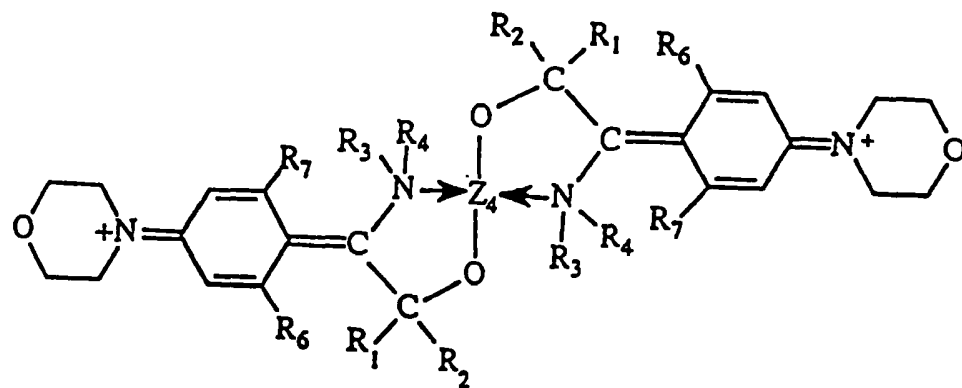
Ďalšie fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu s vyššie opísanou štruktúrou, avšak bez obmedzenia, zahrňujú nasledovné fotoiniciátory:



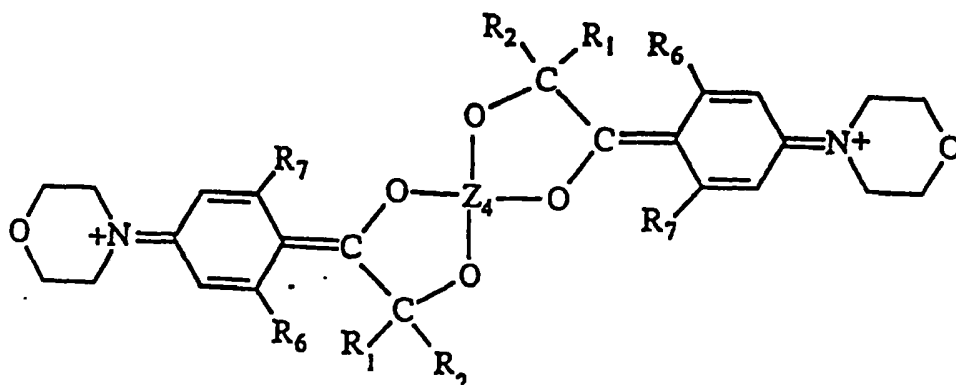
a



kde X_1 , Z_4 , R_1 a R_2 sú vyššie definované. Ďalšie fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu s vyššie opísanou štruktúrou, ale nie obmedzené len na ňu zahŕňujú nasledovné fotoiniciátory:



a



kde Z_4 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 a R_7 sú vyššie definované. Výhodne Z_4 zahrňuje bór alebo zinok vo vyššie uvedenej dimérnej štruktúre. Je zrejmé, že vyššie uvedená dimérna štruktúra je len príklad vhodných dimérnych štruktúr

fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu. Každá kombinácia "X₁", "Z", "Y", a "R" skupín môžu byť použité na vytvorenie vhodnej dimérnej štruktúry fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu.

Výsledné fotoiniciátory sú relatívne stabilné pri laboratórnej teplote (od približne 15 °C po 25 °C) a normálnej laboratórnej vzdušnej vlhkosti (od približne 5 % po 60 %, výhodne od 5 % po 30 %). Avšak po tom, ako dôjde k vystaveniu účinkom žiarenia s vhodnou vlnovou dĺžkou, tieto fotoiniciátory účinne vytvárajú jeden alebo viacero voľných radikálov. Fotoiniciátory predkladaného vynálezu majú vysokú intenzitu absorpcie. Napríklad, fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu majú molárny extinkčný koeficient (absorptivita) väčší ako približne 20 000 litrov na mol na cm ($\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) pri absorpčnom maxime. Ako ďalší príklad, tieto fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu majú molárny extinkčný koeficient väčší ako približne 25 000 litrov na mol na cm ($\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Spôsob tvorby reaktívnych foriem a ich použitie

Predkladaný vynález sa taktiež zameriava na spôsob tvorby reaktívnej formy. Spôsob tvorby reaktívnej formy zahŕňa vytvorenie reaktívnej formy tým, že sa jeden alebo viacero vyššie opísaných fotoiniciátorov vystaví účinku žiarenia. Vystavenie fotoiniciátorov účinku žiarenia spúšťa fotochemický proces. Ako je uvedené vyššie, termín "kvantový výťažok" sa tu používa na označenie účinnosti fotochemického procesu. Konkrétnejšie kvantový výťažok znamená mieru pravdepodobnosti, že príslušná molekula (fotoiniciátor) absorbuje kvantum svetla počas jej interakcie s fotónom. Tento pojem vyjadruje počet fotochemických udalostí, ku ktorým dôjde pri absorpcii jedného fotónu. Takže hodnota kvantového výťažku môže variovať od nuly (žiadna absorpcia) po 1.

Fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu absorbujú fotóny so špecifickou vlnovou dĺžkou a prenášajú absorbovanú energiu na jednu alebo na viacero excitovateľných častí molekuly. Excitovateľná časť molekuly absorbuje dostatočné množstvo energie na to, aby došlo k rozpadu väzby, čím dôjde

k vzniku jednej alebo viacerých reaktívnych foriem. Účinnosť, s ktorou sa vytvára reaktívna forma pomocou fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu je výrazne väčšia ako účinnosť, ktorá je známa u predošlých fotoiniciátorov, čo odrážajú i kratšie časy vytvrdzovania. Napríklad výhodné fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu majú kvantový výťažok, ktorý je väčší ako približne 0,8. Výhodnejšie je, keď kvantový výťažok fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu je väčší ako približne 0,9. Ešte výhodnejšie je, keď kvantový výťažok fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu je väčší ako približne 0,95. Ešte výhodnejšie je, ak kvantový výťažok fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu je väčší ako približne 0,99, pričom najvýhodnejší kvantový výťažok je 1,0.

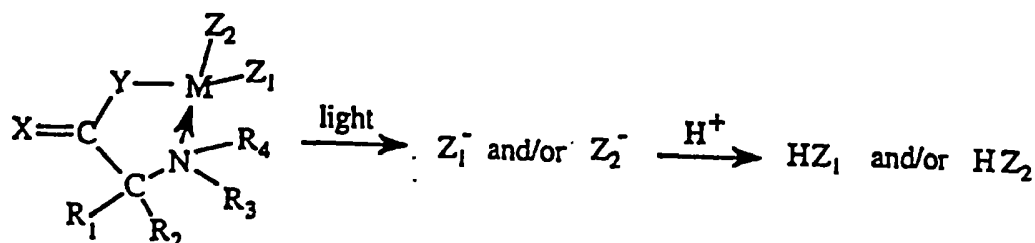
Vystavenie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu žiareniu má za následok vytvorenie jednej alebo viacerých reaktívnych foriem. Takže tieto fotoiniciátory sa môžu použiť v akejkoľvek situácii, ktorá si vyžaduje reaktívne formy, ako je polymerizácia nenasýteného monoméru a vytvrdzovanie zmesi nenasýteného oligoméru a monoméru. Nenasýtenými monomérmi a oligomérmi môžu byť akékoľvek monoméry a oligoméry z tých, ktoré sú známe tým, čo majú základné znalosti v tejto oblasti. Ak je to žiaduce, polymerizačné a vytvrdzovacie médiá môžu okrem toho obsahovať taktiež iné materiály, ako sú pigmenty, plnivá, amínové synergisty a podobné ďalšie prísady, ktoré sú známe tým, čo majú základné znalosti v tejto oblasti.

Medzi príklady nenasýtených monomérov a oligomérov, ktoré sa uvádzajú iba ako názorný príklad, patrí etylén, propylén, vinylchlorid, izobutylén, styrén, izoprén, akrylonitril, kyselina akrylová, kyselina metakrylová, etylakrylát, metylmetakrylát, vinylakrylát, alylmetakrylát, tripropylénglykol diakrylátu, trimetylolpropánetoxylát akrylátu, epoxiakryláty, ako je reakčný produkt epoxidu bisfenolu A s kyselinou akrylovou; polyéterakryláty, ako je reakčný produkt kyseliny akrylovej s polyéterom na báze kyseliny adipovej/hexándiolu, uretánakryláty, ako je reakčný produkt hydroxypropylakrylátu s difenylmetán-4,4'-diizokyanátom a oligomér polybutadiéndiakrylátu.

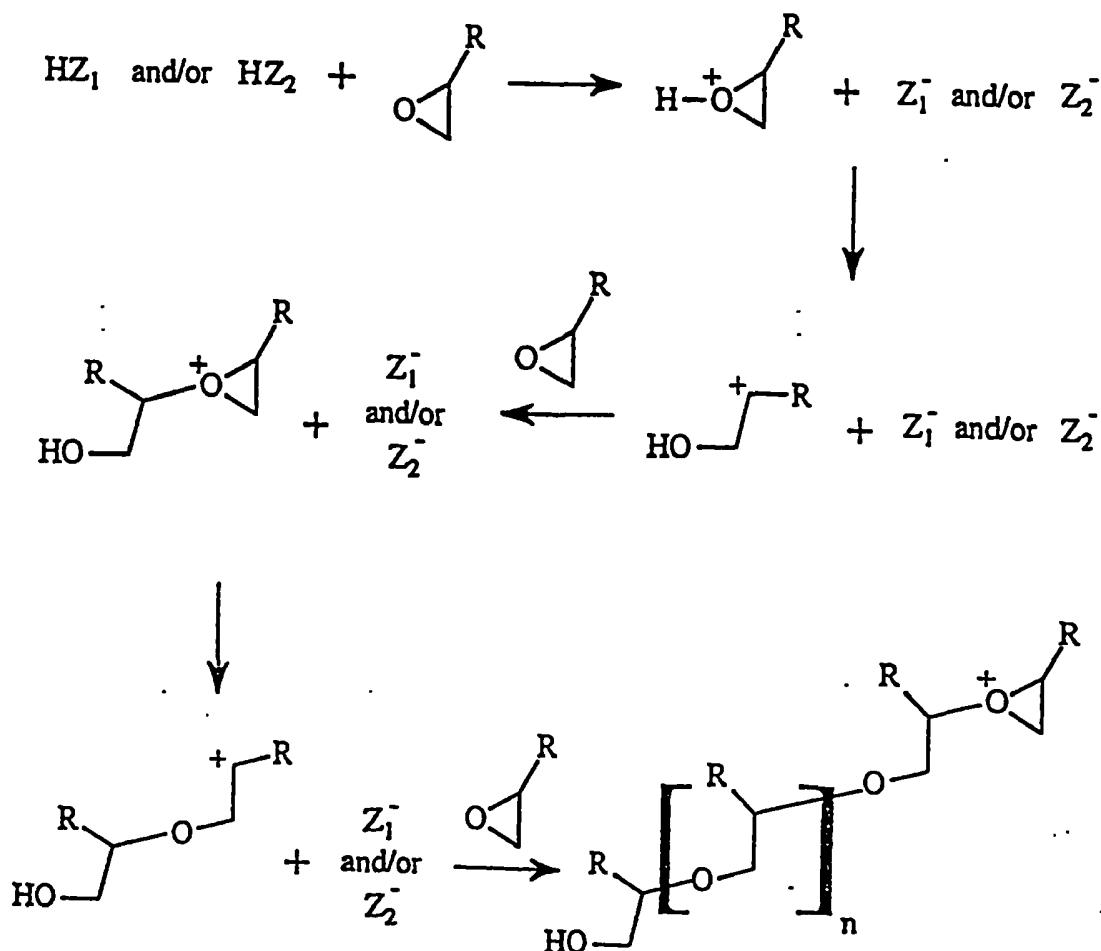
Medzi typy reakcií, do ktorých vstupujú reaktívne formy patria, bez obmedzenia, adičné reakcie, vrátane polymerizačných reakcií; abstrakčné reakcie; preskupovacie reakcie; eliminačné reakcie, vrátane dekarboxylačných reakcií; oxidačno-redukčné (redox) reakcie; substitučné reakcie; a konjugačné/dekonjugačné reakcie.

V súlade s tým sa predkladaný vynález týka taktiež spôsobu polymerizácie polymerizovateľného materiálu, ako aj nenasýtených monomérov alebo epoxidových zlúčenín pomocou vystavenia polymerizovateľného materiálu účinku žiarenia v prítomnosti vyššie opísaných účinných fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu. Keď sa namiesto nenasýteného monoméru použije zmes nenasýteného oligoméru a monoméru, dôjde k vytvrdzovaniu. Je zrejmé, že polymerizovateľný materiál zmiešaný s fotoiniciátormi podľa predkladaného vynálezu sa musí zmiešať spôsobmi, ktoré sú známe v danej oblasti, a že táto zmes sa bude ožarovať takým množstvom žiarenia, ktoré je dostatočné na polymerizáciu tohto materiálu. Množstvo žiarenia, ktoré je dostatočné na polymerizáciu tohto materiálu sa ľahko určí, ak niekto má základné znalosti v tejto oblasti, a závisí od identity a množstva fotoiniciátorov, od identity a množstva polymerizovateľného materiálu, od intenzity a vlnovej dĺžky žiarenia a od trvania doby vystavenia účinkom žiarenia.

V jednom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu, jeden alebo viacej fotoiniciátorov podľa vynálezu sa používa na polymerizáciu epoxidových živíc. Predpokladá sa, že nasledovný reakčný mechanizmus prebieha v prítomnosti zlúčeniny, ktorá je donorom vodíka, ako sú alkoholy, kumény a amíny:



Reaktívne formy, HZ_1 a/alebo HZ_2 potom reagujú s epoxidovými živcami podľa nasledovného mechanizmu za vzniku polyéteri:



Slabé konjugované bázy, Z_1^- a/alebo Z_2^- , ktoré sú nenukleofilné, sú schopné uskutočniť polymerizačnú reakciu, na rozdiel od iných aniónov, ktoré môžu predčasne ukončiť polymerizačnú reakciu.

Polymérne fólie, obalované vlákna a rúna a adhezívne kompozície

Predkladaný vynález ďalej zahŕňa fóliu a spôsob tvorby fólie, pomocou nanosenia zmesi nenasýteného polymerizovateľného materiálu a jedného

alebo viacerých fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu do podoby fólie a ožiarením tejto fólie takým množstvom žiarenia, ktoré je dostatočné na polymerizáciu tejto kompozície. Keď polymerizovateľným materiálom je zmes nenasýteného oligoméru a monoméru, dôjde k vytvrdzovaniu. Čo sa týka hrúbky vytvorenej zmesi, môže sa vytvoriť akákoľvek hrúbka fólie, pokiaľ táto zmes dostatočne polymerizuje po vystavení účinku žiarenia. Táto zmes sa môže naniesť do podoby fólie na netkané rúno alebo na vlákno, čím sa získa polymérom obalené netkané rúno alebo vlákno, ako aj spôsob ich tvorby. Podľa predkladaného vynálezu sa môže použiť akýkoľvek spôsob nanášania zmesi do podoby fólie, ktorý je známy v danej oblasti. Množstvo žiarenia, ktoré je dostatočné na polymerizáciu tohto materiálu sa ľahko určí, ak niekto má základné znalosti v tejto oblasti, a závisí od identity a množstva fotoiniciátora, od identity a množstva polymerizovateľného materiálu, od hrúbky zmesi, od intenzity a vlnovej dĺžky žiarenia a od trvania doby vystavenia účinkom žiarenia.

Súčasťou predkladaného vynálezu je taktiež adhezívna kompozícia, ktorá zahŕňa nenasýtený polymerizovateľný materiál zmiešaný s jedným alebo s viacerými fotoiniciátormi podľa predkladaného vynálezu. Podobne je súčasťou predkladaného vynálezu laminovaná štruktúra zahrňujúca aspoň dve vrstvy, ktoré sú spolu spojené pomocou vyššie opísanej adhezívnej kompozície. Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu sa vytvára laminát, v ktorom aspoň jednou vrstvou je celulózové alebo polyolefínové netkané rúno alebo fólia. V súlade s tým predkladaný vynález poskytuje spôsob laminovania štruktúry, pričom táto štruktúra má aspoň dve vrstvy, a kde sa vyššie opísaná adhezívna kompozícia, nachádzajúca sa medzi týmito vrstvami, ožaruje, aby došlo k polymerizácii tejto adhezívnej kompozície. Keď nenasýteným polymerizovateľným materiálom v adhezíve je zmes nenasýteného oligoméru a monoméru, toto adhezívum sa ožaruje, aby došlo k vytvrdzovaniu tejto kompozície.

Je treba si uvedomiť, že v laminátoch podľa predkladaného vynálezu sa môžu použiť akékoľvek vrstvy za predpokladu, že aspoň jedna z vrstiev umožňuje, aby cez ňu prechádzalo dostatočné množstvo žiarenia, ktoré umožní

dostatočnú polymerizáciu tejto zmesi. V súlade s tým sa ako jedna z vrstiev môže použiť akékoľvek celulóзовé alebo polyolefinové netkané rúno alebo fólia, ktoré je známe v tejto oblasti, pokiaľ umožnia prechod žiarenia. Opäť platí, že množstvo žiarenia, ktoré je dostatočné na polymerizáciu tejto zmesi sa ľahko určí, ak niekto má základné znalosti v tejto oblasti, a závisí od identity a množstva fotoiniciátora, od identity a množstva polymerizovateľného materiálu, od hrúbky zmesi, od identity a hrúbky vrstvy, od intenzity a vlnovej dĺžky žiarenia a od trvania doby vystavenia účinkom žiarenia.

Žiarenie, ktorému sa fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu môžu vystaviť bude mať vo všeobecnosti vlnovú dĺžku od približne 4 po približne 1000 nanometrov. Takže žiarením môže byť ultrafialové žiarenie, vrátane blízkeho ultrafialového žiarenia, ďalekého alebo vákuového ultrafialového žiarenia; viditeľné žiarenie; a blízke infračervené žiarenie. Výhodne má žiarenie vlnovú dĺžku od približne 100 do približne 900 nanometrov. Výhodnejšie má žiarenie vlnovú dĺžku od približne 100 do približne 700 nanometrov. Ešte výhodnejšie je žiarenie ultrafialové žiarenie s vlnovou dĺžkou od približne 4 do približne 400 nanometrov. Ešte výhodnejšie žiarenie má vlnovú dĺžku od približne 100 do približne 420 nanometrov a ešte viac výhodnejšie má vlnovú dĺžku od 320 do približne 420 nanometrov. Je vhodné, aby žiarením bolo inkohorentné, pulzné ultrafialové žiarenie z dielektrickej bariérovej excimérovej výbojky alebo žiarenie z ortuťovej výbojky.

Exciméry predstavujú nestabilné molekulové komplexy v excitovanom stave, ktoré sa vyskytujú iba v extrémnych podmienkach, akými sú podmienky, ktoré dočasne existujú v špeciálnych typoch plynného výboja. Typickými príkladmi sú molekulové väzby medzi dvoma atómami vzácneho plynu alebo medzi atómom vzácneho plynu a atómom halogénu. Excimérové komplexy disociujú za menej ako mikrosekundu a počas ich disociácie uvoľňujú svoju väzbovú energiu vo forme ultrafialového žiarenia. Dielektrické bariérové exciméry vo všeobecnosti emitujú v rozsahu od približne 125 nm po približne 500 nm v závislosti od zmesi excimérového plynu.

Dielektrické bariérové excimérové výbojky (taktiež označované ako "excimérové výbojky") opísal napríklad U. Kogelschatz, "Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation." Pure & Appl. Chem., 62, č. 9, str. 1667-1674 (1990); a E. Eliasson a U. Kogelschatz, "UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges." Appl. Phys. B. 46, str. 299-303 (1988). Excimérové výbojky vyvinula firma ABB Infocom Ltd., Lenzburg, Švajčiarsko a v súčasnosti sú dostupné od Heraeus Noblelight GmbH, Kleinostheim, Nemecko.

Excimérová výbojka emituje inkoherentné pulzné ultrafialové žiarenie. Takéto žiarenie má relatívne úzku šírku pásma, t.j. jeho polovičná šírka je rádovo približne 5 až 100 nanometrov. Výhodne má toto žiarenie polovičnú šírku rádovo približne 5 až 50 nanometrov a výhodnejšie má polovičnú šírku rádovo približne 5 až 25 nanometrov. Najvýhodnejšie je polovičná šírka rádovo približne 5 až 15 nanometrov.

Ultrafialové žiarenie emitované excimérovou výbojkou sa môže emitovať v mnohých vlnových dĺžkach, pričom jedna alebo viacero týchto vlnových dĺžok sa v rámci pásma emituje s maximálnou intenzitou. V súlade s tým sa vynesím vlnových dĺžok voči intenzite pre každú vlnovú dĺžku v tomto pásme vytvorí zvonovitá krivka. "Polovičná šírka" rozsahu ultrafialového žiarenia emitovaného excimérovou výbojkou sa definuje ako šírka zvonovitej krivky v 50 % z maximálnej výšky zvonovitej krivky.

Žiarenie emitované excimérovou výbojkou je inkoherentné a pulzné, pričom frekvencia týchto pulzov je závislá od frekvencie striedavého napätia zdroja energie, ktoré je zvyčajne v rozsahu od približne 20 po približne 300 kHz. Excimérová výbojka sa zvyčajne rozpoznáva alebo sa opisuje podľa vlnovej dĺžky, pri ktorej sa vyskytuje maximálna intenzita žiarenia, a tento dohovor sa bude používať v rámci tohto podrobného opisu patentu a v patentových nárokoch. Takže v porovnaní s väčšinou iných komerčne užitočných zdrojov ultrafialového žiarenia, ktoré zvyčajne emitujú v celom ultrafialovom spektre a dokonca i vo viditeľnej oblasti, žiarenie excimérovej výbojky je v podstate monochromatické.

Hoci excimérové výbojky sú veľmi vhodné na použitie v tomto predkladanom vynáleze, zdrojom žiarenia, ktorý sa použil pre fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu, môže byť ktorýkoľvek zdroj žiarenia, ktorý je známy tým, ktorí majú základné znalosti v tejto oblasti. Podľa jedného uskutočnenia predkladaného vynálezu sa na tvorbu voľných radikálov z vyššie opísaných fotoiniciátorov používa ortuťová výbojka s D-žiarivkou, ktorá produkuje žiarenie s emisným maximom pri 360 nm. Tento zdroj žiarenia je obzvlášť užitočný, keď sa zhoduje s jedným alebo s viacerými fotoiniciátormi podľa predkladaného vynálezu, ktoré majú absorpčné maximum 360 nanometrov, čo zodpovedá emisnému maximu ortuťovej výbojky. Ďalšie špeciálne žiarivky, ktoré emitujú žiarenie pri približne 420 nm, môžu byť použité pri fotoiniciátoroch podľa predkladaného vynálezu, ktoré majú absorpčné maximum pri približne 420 nm. Tiež V-žiarivka dostupná od Fusion System, je ďalší vhodný typ žiarivky použiteľný v predkladanom vynáleze. Okrem toho sa môžu vyrobiť špeciálne žiarivky so špecifickým emisným pásmom, ktoré sa dajú použiť pri jednom alebo viacerých fotoiniciátoroch podľa predkladaného vynálezu. Nová žiarivková technológia poskytuje tieto možné výhody:

- (a) vysoká produkcia jeden vlnovej dĺžky
- (b) unikátny zdroj vlnovej dĺžky
- (c) vysoká intenzita, a
- (d) vylúčenie zachytávania žiarenia

Výsledkom absorpcie žiarenia v rozsahu približne 250 po približne 390 nanometrov fotoiniciátormi podľa predkladaného vynálezu je, že niektoré z fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu budú po vystavení slnečnému svetlu vytvárať jednu alebo viacero reaktívnych foriem. V súlade s tým poskytujú fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu spôsob tvorby reaktívnych foriem, ktorý si nevyžaduje prítomnosť špeciálneho zdroja svetla.

Fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu umožňujú tvorbu adhezívnych a obalových kompozícií, ktoré môže zákazník aplikovať na žiaduci objekt a polymerizovať alebo vytvrdzovať ich vystavením účinkom slnečného

svetla. Tieto fotoiniciátory sa dajú využiť v mnohých priemyselných aplikáciách pričom na polymerizáciu polymerizovateľného materiálu stačí expozícia slnečným žiarením. Preto, v závislosti od toho ako je fotoiniciátor navrhnutý, fotoiniciátor podľa predkladaného vynálezu môže eliminovať náklady na kúpu a údržbu zdrojov svetla v mnohých priemyselných odvetviach, kde sú takéto zdroje svetla bez fotoiniciátorov predkladaného vynálezu nevyhnutné.

Účinné nastavenie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu na špecifické pásmo vlnových dĺžok umožňuje, aby fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu účinnejšie využívali cieľové žiarenie v emisnom spektre zdroja žiarenia, ktoré zodpovedá "nastavenému" pásmu vlnových dĺžok, hoci intenzita takéhoto žiarenia môže byť oveľa nižšia ako je napríklad žiarenie zo zdroja emitujúceho úzke pásmo, akým je excimérová výbojka. Napríklad v prípade fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu môže byť výhodné použiť excimérovú výbojku alebo iný zdroj emisie žiarenia, ktorý emituje žiarenie s vlnovou dĺžkou približne 360 nm alebo 420 nm. Avšak účinnosť fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu nezávisí nevyhnutne od dostupnosti alebo od použitia zdroja žiarenia s úzkym pásmom vlnových dĺžok.

Použitie vyššie opísaných fotoiniciátoroch v kompozícii tlačiarenských farieb

Vyššie opísané fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu môžu byť vnesené do kompozície tlačiarenskej černe. V jednom uskutočnení podľa vynálezu jeden alebo viacej fotoiniciátorov sú zložkami kompozície tlačiarenskej černe, ktorá sa používa v tryskových tlačiarňach. Tlačiarenská čerň s takouto kompozíciou sa môže použiť v samotných komerčne dostupných tryskových tlačiarenských strojoch alebo v kombinácii so zdrojom žiarenia v sérii s tryskovými tlačiarňami pre okamžité vytvrdzovanie kompozície tlačiarenskej černe. Akýkoľvek zdroj žiarenia, ktorý je známy tým, ktorí majú základné znalosti v tejto oblasti sa môže použiť na vytvrdzovanie kompozícií tlačiarenskej černe. Výhodne sa použije jeden z vyššie opísaných zdrojov žiarenia pri vytvrdzovaní kompozícií tlačiarenskej černe.

Použitie vyššie uvedených fotoiniciátorov v iných procesoch vysušania tlače žiarením (radiation-drying printing).

Ďalšie využitie vyššie uvedených fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu zahŕňa vmiešanie jedného alebo viacerých fotoiniciátorov do kompozície tlačiarenskej černe, ktorá sa používa pri tlači, a ktorá využíva vysušanie tlače žiarením (radiation-drying printing). Ako bolo rozvedené vyššie spôsob vysušania tlače žiarením (radiation-drying printing) zahŕňa každú metódu tlače, ktorá využíva žiarenie ako sušiaci prostriedok. Metóda vysušania tlače žiarením (radiation-drying printing) zahŕňa napríklad ofsetové tlačiarenské operácie ako aj Heidelbergovu tlač, flexografickú tlač a plošnú tlač.

Fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu môžu zvýšiť tlačiarenskú výrobu následkom fotoreaktivity týchto fotoiniciátorov. Ďalej, zvýšenie produkcie môže byť dosiahnuté tým, že sa použije minimálne množstvo fotoiniciátora a nízka energia svetelného zdroja. V konkrétnom uskutočnení podľa predkladaného vynálezu, úplné vytvrdenie pri rýchlosti produkcie 10 000 tlačených strán za hodinu sa dosiahlo použitím 50 W chladnej žiarivky ako zdroja svetla.

Všetky vyššie opísané fotoiniciátory môžu byť použité pre všetky tlačiarenské procesy tu uvedené. Výhodne je množstvo fotoiniciátora pridaného do kompozície tlačiarenskej farby alebo živice menšie ako približne 4,0 % celkovej hmotnosti kompozície. Je výhodnejšie aby množstvo fotoiniciátora pridaného do kompozície bolo od približne 0,25 po približne 3,0 % celkovej hmotnosti kompozície. Ešte viac výhodnejšie je ak pridané množstvo fotoiniciátora predstavuje približne 0,25 až po približne 2,0 % z celkovej hmotnosti kompozície.

Hlavná výhoda fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu je že sú schopné skrátiť vytvrdzovací čas kompozície tlačiarenskej černe, adhezívnej kompozície a/alebo živice v porovnaní s vytvrdzovacím časom predtým používaných fotoiniciátorov. Kompozícia tlačiarenskej černe, ktorá obsahuje

fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu sa vyznačuje 5 až 10 krát rýchlejším vytvrdzovacím časom ako kompozície tlačiarenských farieb, ktoré obsahujú najznámejšie doteraz používané fotoiniciátory. Použitie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu v kompozíciách tlačiarenskej čierne, adhezívnej kompozície a/alebo živice v tlačiarenskom procese umožňuje dosahovať rýchlosti tlače, ktoré ako sa predpokladalo sú nedosiahnuteľné. Napríklad pri tlačiarenskom procese bez ochrannej atmosféry s využitím Heidelbergovho tlačiarenského stroja a 50 W excimérovej chladnej žiarivky na fotovytvrdzovanie, je výhodná produkcia 6000 strán za hodinu, výhodnejšia produkcia tlačených strán je 8000 strán za hodinu, a najvýhodnejšia produkcia tlačených strán je 10000 strán za hodinu.

Predkladaný vynález sa ďalej opisuje pomocou nasledovných príkladov. Tieto príklady sa však nesmú chápať ako príklady, ktoré by akýmkoľvek spôsobom obmedzovali ducha alebo rámec predkladaného vynálezu. V týchto príkladoch sú všetky časti uvedené ako časti hmotnosti, pokiaľ nie je inak uvedené.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Porovnávací príklad 1

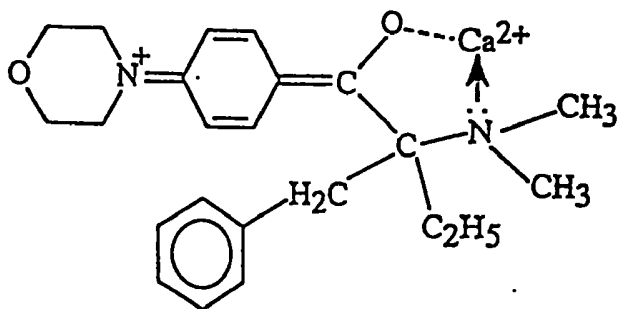
Vytvrdzovanie CGI 369 svetlom v červenej flexografickej živici

Zmes fotoiniciátora 369 od Ciba-Geigy (CGI 369) sa vo forme prášku pridala do 1 g vzorky červenej gumotlačovej farby (Gamma Graphics). Táto zmes sa vystavila účinku UV žiarenia, pričom sa súčasne nachádzala v FTIR prístroji, kvôli sledovaniu úbytku dvojitych väzieb uhlík-uhlík v zmesi. Merala sa rýchlosť vytvrdzovania.

Príklad 1

Vytvrdzovanie jedného z nových KC fotoiniciátorov svetlom v červenej flexografickej živici

Zmes fotoiniciátora od Kimberly Clark, ktorý má nasledujúcu štruktúru, sa vo forme prášku pridala do 1 g vzorky červenej gumotlačovej farby (Gamma Graphics).

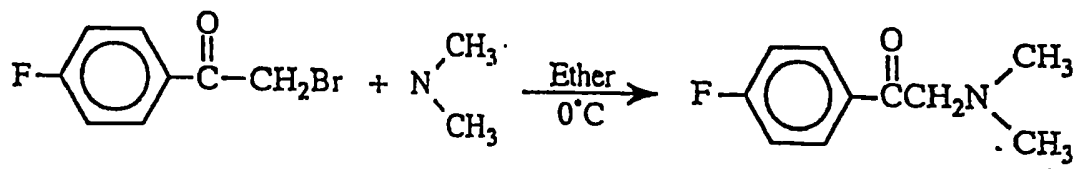


Táto zmes sa vystavila účinku UV žiarenia, pričom sa súčasne nachádzala v FTIR prístroji, kvôli sledovaniu úbytku dvojitych väzieb uhlík-uhlík v zmesi. Merala sa rýchlosť vytvrdzovania. Fotoiniciátor mal v porovnaní s fotoiniciátorom CGI 369 rýchlosť vytvrdzovania vyššiu viac než o 220 %.

Príklad 2

Spôsob prípravy 1-(p-fluórfenyl)-2-dimetylamínetanónu intermediátu fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu

Nasledujúca reakcia prebiehala ako je opísaná nižšie:

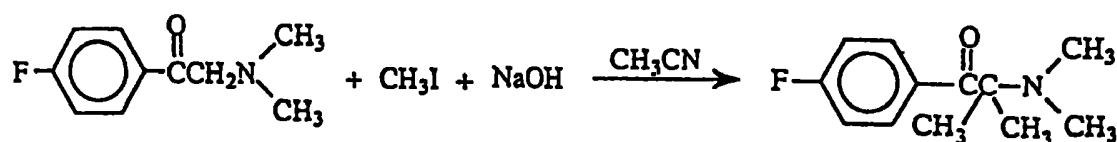


Do trojhrdlovej okrúhlej banky s miešadlom a prívodom plyného činidla sa naleje 200 ml bezvodého dietyléteru. Éter sa ochladí na 0 °C. Cez prívod sa do rozpúšťadla prebubláva 1 hodinu dimetylamín za vzniku nasýteného roztoku. Do banky sa pridá 10,0 g (0,046 mol) 1-p-fluórfenacylbromidu, ktorý sa rozpustil v 50 ml éteru počas 20 minút. Teplota zmesi sa udržiava približne 4 hodiny pri 0 °C a potom cez noc pri laboratórnej teplote. Dimetylamínhydroxid sa odstráni z reakčnej zmesi filtráciou a z rozpúšťadla sa získa žltý olej. Olej sa odparoval vo vákuovej peci a použil sa v ďalších príkladoch bez ďalšej purifikácie. Konečný produkt bol 1-(p-fluórfenyl)-2-dimetylamínetanón a výťažok reakcie bol 7,5 g oleja (94 %).

Príklad 3

Spôsob prípravy 1-(p-fluórfenyl)-2-dimetylamín-2-metylpropanónu intermediátu fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu

Nasledujúca reakcia prebiehala ako je opísaná nižšie:



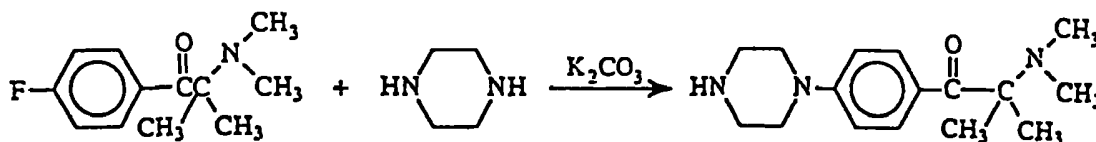
Do 1 litrovej okrúhlej banky sa pridá 5,0 g (0,028 mol) 1-(p-fluórfenyl)-2-dimetylamínetanónu, zlúčenina z príkladu 1, 8,6 g (0,062 mol) metyljodidu a 330 ml acetonitrilu. Reakčná zmes sa miešala približne 4 hodiny. Rozpúšťadlo sa odstránilo a nahradilo sa 300 ml vody a 7,3 g 34 hmotn. % roztoku hydroxidu sodného (0,07 mol). Reakčná zmes sa potom nechala zahrievať približne jednu hodinu pri teplote približne od 55 °C do 60 °C. Po ochladení sa reakčná zmes extrahovala éterom a vysušila sa bezvodým síranom horečnatým. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získal sa olej, ktorý sa odparoval vo vákuovej

peci. Produkt sa vykryštalizoval v chladničke cez noc. Konečný produkt 1-(p-fluórfenyl)-2-dimetylamín-2-metylpropanón sa odvážil (4,2 g) a výťažok bol približne 71 %.

Príklad 4

Spôsob prípravy intermediátu fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu obsahujúceho piperazín

Nasledujúca reakcia prebiehala ako je opísaná nižšie:

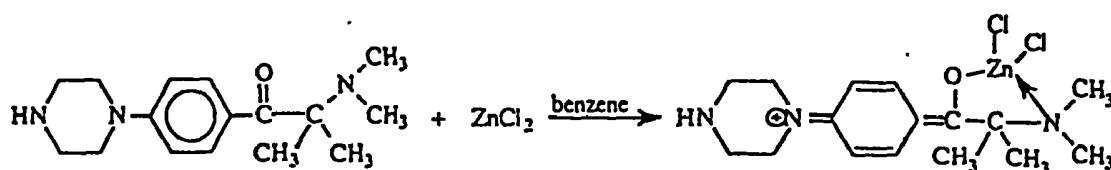


Do 250 ml okrúhlej banky sa pridá 1,4 g (0,01 mol) uhličitanu draselného, 2,0 g produktu z príkladu 2, 0,86 g (0,01 mol) piperazínu a 20 ml N,N-dimetylformamidu (DMF). Pred zahrievaním pri refluxe sa cez zmes nechá približne 20 minút prúdiť argón. Reakčná zmes sa refluxuje približne 16 hodín. S HPLC sa zistila 80 % konverzia na požadovaný produkt, ktorý je uvedený nižšie. (Bola to jediná zlúčenina, ktorá mala UV absorpčný pík pri 325 nm). Surový produkt sa rekryštalizoval z etanolu a získali sa bledožlté kryštály. Výťažok reakcie bol 1,8 g 1-piperazín-2-dimetylamín-2-metylpropanón (69%).

Príklad 5

Spôsob prípravy intermediátu fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu obsahujúceho zinok

Nasledujúca reakcia prebiehala ako je opísaná nižšie:



Kvôli príprave jedného z fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sa pripravil bezvodý chlorid zinočnatý zahrievaním hydratovaného chloridu zinočnatého v atmosfére argónu. Do 250 ml okrúhlej trojhrdlovej banky s chladičom, vstupom a výstupom pre argón sa dá 2,6 g (0,019 mol) ZnCl_2 . Cez banku nepretržite prúdil argón pokiaľ sa ZnCl_2 zahrieval propánovým varičom. ZnCl_2 sa zahrieval približne 15 minút pokiaľ sa ZnCl_2 neroztopil. Zahrievanie pokračovalo ešte približne 10 minút a potom sa ZnCl_2 nechal vychladiť v atmosfére argónu.

Získaný ZnCl_2 , 80 ml benzénu a 8 g 1-morfolino-2-dimetylamin-2-metylpropanónu, ktorý sa získal v príklade 4 sa zahrievali pri refluxe približne 12 hodín v argónovej atmosfére. Roztok sa potom ochladil a prefiltraval. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získal sa žltý prášok. Prášok sa odparoval vo vákuovej peci pri laboratórnej teplote a získalo sa 6,9 g fotoiniciátora (79 % výtťažok), ktorý má vyššie uvedenú štruktúru.

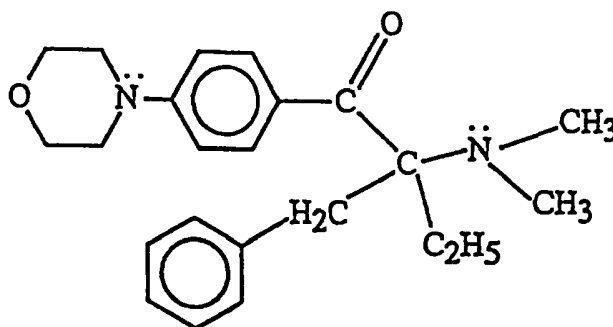
Vzorky žltej pevnej látky sa zmiešali s ofsetovou čiernou živicom (GERBER-SCHMIDT GmbH, Frankfurt, Germany) na 2 hmotn. % celkovej hmotnosti živice. Živice boli nanosené na tenkú fóliu a vystavené žiareniu excimérovej žiarivky (308 nm). Živice boli úplne vytvrdené po 1-2 zábleskoch (0,05 sekúnd/záblesk). Kontrola bola urobená s IRGACURE® 369 (dostupný od Ciba Geigy) a ani po 6-8 zábleskov nebola stále úplne vytvrdená.

Príklad 6

Spôsob prípravy nového fotoiniciátora obsahujúceho zinok

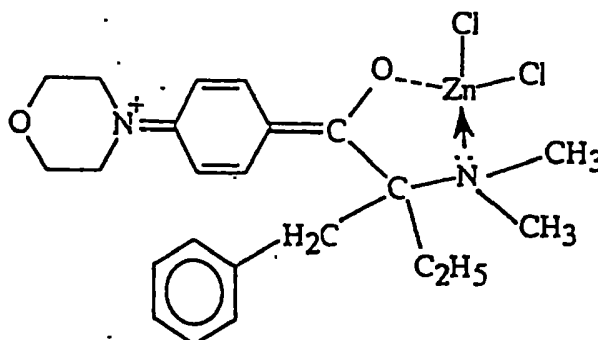
Kvôli príprave jedného z fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sa pripravil bezvodý chlorid zinočnatý zahrievaním hydratovaného chloridu zinočnatého v atmosfére argónu. Do 1 litrovej okrúhlej trojhrdlovej banky s chladičom, vstupom a výstupom pre argón sa dá 7,4 g (0,05 mol) ZnCl_2 . Cez banku nepretržite prúdil argón pokiaľ sa ZnCl_2 zahrieval propánovým varičom. ZnCl_2 sa zahrieval pokiaľ nedošlo k jeho skvapalneniu. Zahrievanie pokračovalo ešte približne 10 minút a potom sa ZnCl_2 nechal vychlaďiť v atmosfére argónu. Produkt sa získal vo forme prášku, stále v argónovej atmosfére.

Získaný ZnCl_2 , 200 ml benzénu a 20 g (0,05 mol) IRGACURE® 369 (dostupný od Ciba Geigy), ktorý má takúto štruktúru:



sa zahrievali pri refluxe približne 12 hodín v argónovej atmosfére. Roztok sa potom ochladil a prefiltraval. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku.

Výsledná modifikovaná 369 zlúčenina mala nasledovnú štruktúru:



Žltá pevná látka mala porovnateľný retenčný čas a UV absorpciu ako IRGACURE® 369. Napriek tomu vytvrdzovací čas živice, ktorá obsahovala žltú pevnú látku bol 3 až 5 krát rýchlejší ako vytvrdzovací čas identickej živice, ktorá obsahovala fotoiniciátor IRGACURE® 369.

Vzorky žltej pevnej látky sa primiešali do ofsetových a flexoživíc (GERBER-SCHMIDT GmbH, Frankfurt, Germany) na 2,0 a 3,0 hmotn. % celkovej hmotnosti živice. Živice sa použili pri tlači na biele platne a exponovali sa excimérovou žiarivkou (308 nm) alebo ortuťovou výbojkou (360 nm). Živice sa vytvrdli rýchlo.

Príklad 7

Spôsob prípravy nového fotoiniciátora obsahujúceho BF₃.

Do 1 litrovej trojhrdlovej okrúhlej banky sa dá 100 g (0,275 mol) IRGACURE® 369 a 500 ml bezvodého benzénu. Cez banku nepretržite prúdil argón a chladila sa v ľadovom kúpeli. Do banky sa pridalo 38,8 g (0,0275 mol) trifluorid boritého eterátu. Reakcia prebehla v tme pri 0 °C a miešala sa 10 hodín.

Vytvorila sa žltá zrazenina, ktorá sa prefiltrovala. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získalo sa 82,1 g (69 % výťažok) žltej pevnej látky. S HPLC sa zistil rozdielny retenčný čas a UV absorpcia pri 415 nm.

Vzorky žltej pevnej látky sa primiešali do ofsetových a flexoživíc na 2,0 a 3,0 hmotn. % celkovej hmotnosti živice. Po tlači na bielej platni a expozícii "V" žiarivkou od Fusion System (420 nm) živice sa vytvrdli veľmi rýchlo.

Príklad 8

Spôsob prípravy nového fotoiniciátora obsahujúceho BCl₃

Do 1 litrovej trojhrdlovej okrúhlej banky sa dá 10 g (0,0275 mol) IRGACURE® 369 a 50 ml bezvodého benzénu. Cez banku nepretržite prúdil argón a chladila sa v ľadovom kúpeli. Do banky sa pridalo 3,16 g (0,027 mol) chloridu boritého v xyléne. Reakcia sa miešala cez noc pri 0 °C približne 10 hodín.

Vytvorila sa žltá zrazenina, ktorá sa prefiltrovala. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získalo sa 11,2 g (86 % výťažok) žltej hmoty.

Retenčný čas, zistený HPLC a UV absorpcia bola podobná ako pri IRGACURE® 369.

Vzorky žltej pevnej látky sa primiešali do ofsetových živíc na 2,0 hmotn. % celkovej hmotnosti živice. Živice po nanesení na biele platne a expozícii excimérovou žiarivkou (308 nm) rýchlo vytvrdli.

Príklad 9

Ofsetová tlač s použitím fotoiniciátorov podľa prekladaného vynálezu

Dve dávky fotoiniciátorov obsahujúcich Zn sa pripravili podľa vyššie uvedených príkladov 2-5. Tieto dávky sa nazvali Z1029 a Z106. Skúšky ofsetovej tlače sa vykonali na Ústave pre povrchovú modifikáciu ("The Institute for Surface Modification, Lipsko, Nemecko) s použitím vysokopigmentových čiernych tlačiarenských farieb Gerber Schimdt.

Tieto fotoiniciátory sa pridali do kompozície tlačiarenských černí a zmiešali sa použitím vysokorýchlostného vírivého mixéra. Po približne 15 minútovom miešaní sa zmerala teplota a bola okolo 60 °C. Podobne bola pripravená kompozícia tlačiarenských farieb použitím IRGACURE® 369.

Na tlač listov sa použili kompozície tlačiarenských černí vyššie uvedených a tlačiarenský stroj model No. GT052 vyrobený Heidelberg Press. Tlač dosahovala rýchlosť viac ako 8000 listov za hodinu. Vytvrdzovanie prebiehalo v atmosfére dusíka alebo na vzduchu. Výsledky tlačiarenského testu sú v nižšie uvedenej Tabuľke č. 1

Tabuľka č. 1 - Výsledky vytvrdzovania pri ofsetovej tlači

Fotoiniciátor	Pozorovania
4,0 hmotn. % PI 369	Živica bola mäkká. 95 % vytvrdenie.
4,0 hmotn. % PI 369***	Živica bola mäkká. slabé vytvrdenie.
1,0 hmotn. % PI 369	Živica bola veľmi slabá, skoro vlhká.
4,0 hmotn. % Z1029	Živica bola slabá. Vytvrdenie na 70 až 80 %.
3,0 hmotn. % Z1029	Živica bola lepšia, ale stále mäkká. 80 % vytvrdenie.
2,0 hmotn. % Z1029	Živica bola ešte lepšia, 85% vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029	Živica bola lepšia ako pri PI 369, 90% vytvrdenie.
0,75 hmotn. % Z1029 a 0,25 hmotn. % PI 369	Dobré vytvrdenie povrchu, ale mäkké pod povrchom.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,25 hmotn. % PI 369	Dobré vytvrdenie povrchu, 95 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,25 hmotn. % PI 369***	Dobré vytvrdenie povrchu. 95 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,5 hmotn. % PI 369	Tvrde pevné vytvrdenie. 100 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,5 hmotn. % PI 369***	Dobré vytvrdenie povrchu. 95 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,5 hmotn. % PI 369	Tvrde pevné vytvrdenie. 100 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,5 hmotn. % PI 369***	Dobré vytvrdenie povrchu. Mäkké pod povrchom. 90 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,75 hmotn. % PI 369	Tvrde pevné vytvrdenie. 100 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 0,75 hmotn. % PI 369***	Dobré vytvrdenie povrchu. Dobré vytvrdenie pod povrchom. 98% vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 1,0 hmotn. % PI 369	Tvrde pevné vytvrdenie. 100 % vytvrdenie.
1,0 hmotn. % Z1029 a 1,0 hmotn. % PI 369***	Dobré vytvrdenie povrchu. Dobré vytvrdenie pod povrchom. 96 % vytvrdenie.

*** Test sa robil na vzduchu, ako protiklad k dusíkovej atmosfére

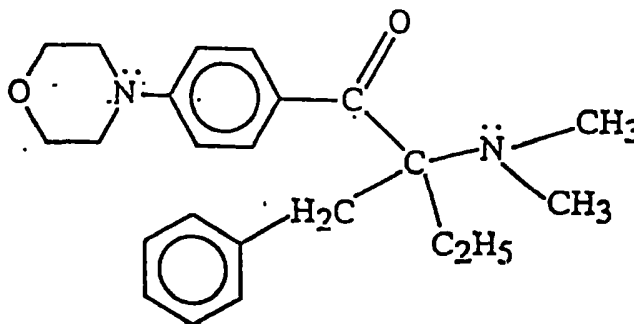
Ako ukazuje tabuľka 1, systémy fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu jednoznačne poskytujú lepšie vytvrdzovanie ako samotný IRGACURE® 369. Fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu poskytujú dobré výsledky vytvrdzovania ako v dusíkovej atmosfére tak aj na vzduchu.

Príklad 10

Spôsob prípravy nových kationových fotoiniciátorov

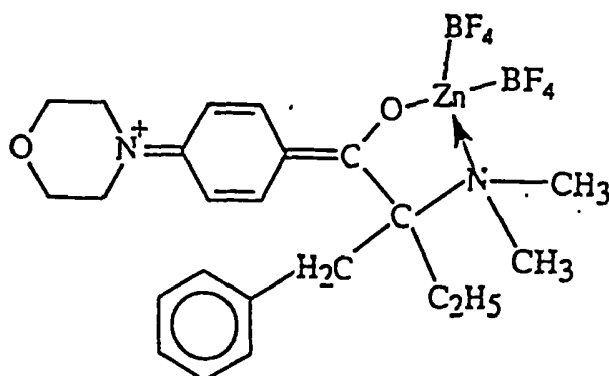
Kvôli príprave jedného z fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sa pripravil bezvodý tetrafluórborát zinočnatý zahrievaním tetrafluórborátu zinočnatého (dostupný od Aldrich) pri 50 °C vo vákuovej peci (0,01 mm Hg). Pripravil sa 0,05 M roztok tetrafluórborát zinku v éteri zmiešaním vysušenej pevnej látky s éterom.

4 g (0,01 mol) IRGACURE® 369 (dostupný od Ciba-Geigy), ktorý má nasledovnú štruktúru:



sa rozpustil v 100 ml éteru (bezvodý) v trojhrdlovej okrúhlej banke vybavenej s miešadlom, prebublávačom argónu a chladičom. Počas 10 minút sa do tohto roztoku pridalo cez striekačku 21,5 ml 0,05 M roztoku $Zn(BF_4)_2$ v éteri. Prieľadný roztok sa zakalil. Biela zrazenina sa tvorila počas jednej hodiny. Biela zrazenina sa filtrovala cez Büchnerov lievnik a premyla sa bezvodým éterom. Prášok sa odparoval vo vákuu počas jednej hodiny pri laboratórnej teplote.

Výsledná zlúčenina mala nasledovnú štruktúru:



Príklad 11

Použitie katiónových fotoiniciátorov pri procese vytvrdzovania

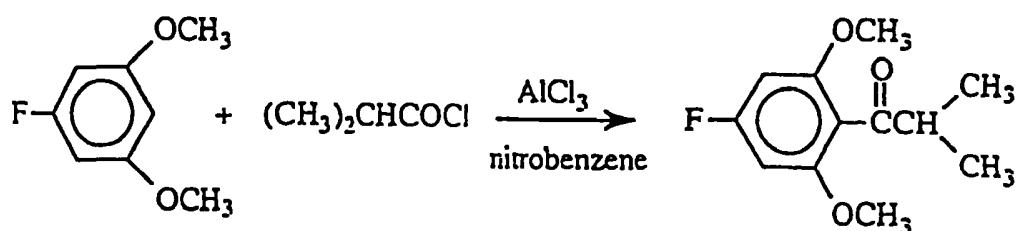
V kadičke sa zahrieval CYRACURE® UVR-6110 (cykloalifatický diepoxid dostupný od Union Carbide) pri 50 °C počas miešania magnetickým miešadlom. Do kadičky sa pridalo 0,1 g fotoiniciátora pripraveného podľa príkladu 1, ktorý sa rozpustil počas 2 minút. Do tejto kadičky sa počas miešania pomaly pridal 2,5 g UCARVAGH (vinylchlorid-vinylacetát-vinylalkohol terpolymér dostupný od Union Carbide) a po približne 3 minútach sa získal priehľadný roztok.

Kvapka tejto zmesi sa naniesla na kovovú platňu. Fólia sa exponovala strednotlakovou ortuťovou oblúkovou výbojkou, lepkavá vrstva sa ihneď úplne vytvrdila.

Príklad 12

Spôsob prípravy 1-(2,6-dimetoxi-4-fluórfenyl)-2-metylpropán-1-ónu intermediátu fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu.

Nasledujúca reakcia prebehla ako je opísané nižšie:

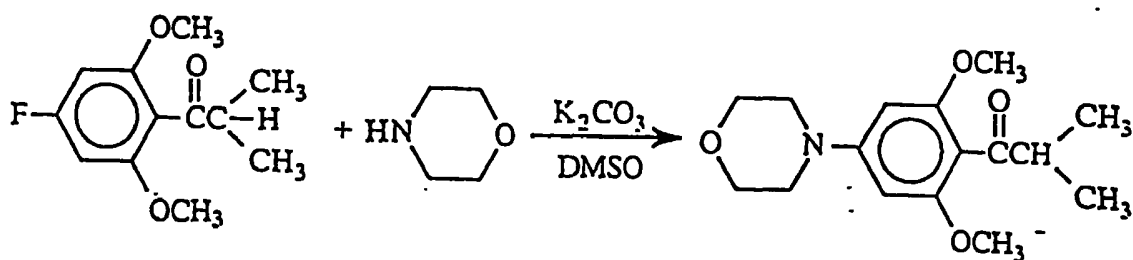


Do 1-litrovej trojhrdlovej okrúhlejšej banky sa dá 20,0 g (0,13 mol) 1,3-dimetoxi-5-fluórbenzénu, 13,6 g (0,013 mol) 2-metylpronanoylchloridu a 100 ml nitrobenzénu. Cez zmes nepretržite prúdil argón a počas miešania pri 5 °C sa pridalo rovnaké molárne množstvo AlCl_3 (17,2 g). Po pridaní AlCl_3 sa zmes miešala ešte približne 1 hodinu pri 5 °C. Reakčná zmes sa potom zmiešala s približne 100 ml destilovanej vody a extrahovala sa dichlórmetánom. Organická vrstva sa premyla roztokom NaHCO_3 , soľankou a potom sa sušila. Rozpúšťadlo sa odstránilo zníženým tlakom a získal sa konečný produkt, 1-(2,6-dimetoxi-4-fluórphenyl)-2-metylpropán-1-ón. Výťažok reakcie bol 22,8 g produktu (77 %).

Príklad 13

Spôsob prípravy intermediátu fotoiniciátora obsahujúceho morfolín podľa predkladaného vynálezu

Nasledujúca reakcia prebehla ako je opísané nižšie:

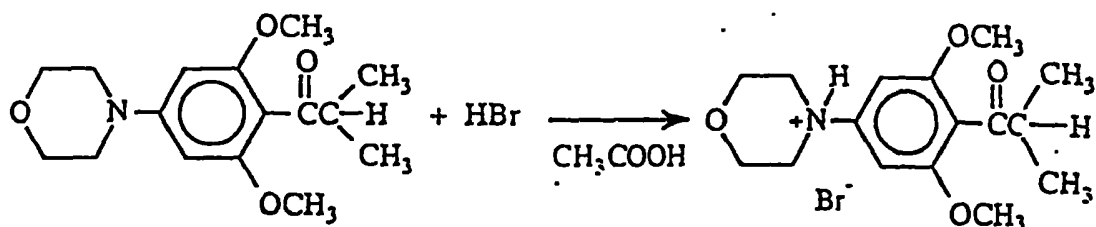


Do 1-litrovej trojhrlovej okrúhlej banky sa dá 15,0 g (0,07 mol) 1-(2,6-dimetoxy-4-fluórfenyl)-2-metylpropán-1-ónu pripraveného v príklade 12, 5,8 g (0,07 mol) morfolínu a 19,0 g (0,14 mol) K_2CO_3 v 100 ml dimetylsulfoxidu (DMSO). Cez zmes nepretržite prúdil argón a refluxovala sa cez noc. Reakčná zmes sa ochladila a potom zmiešala s približne 100 ml destilovanej vody a extrahovala sa dichlórmétanom. Organická vrstva sa premyla roztokom $NaHCO_3$, soľankou a potom sa sušila. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získal sa konečný produkt, 1-(2,6-dimetoxy-4-morfolinofenyl)-2-metylpropán-1-ón. Výťažok reakcie bol 18,1 g produktu (88 %).

Príklad 14

Spôsob prípravy bromidovej soli, ktorá je intermediátom fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu, obsahujúcej morfolín,

Nasledujúca reakcia prebehla ako je opísané nižšie:

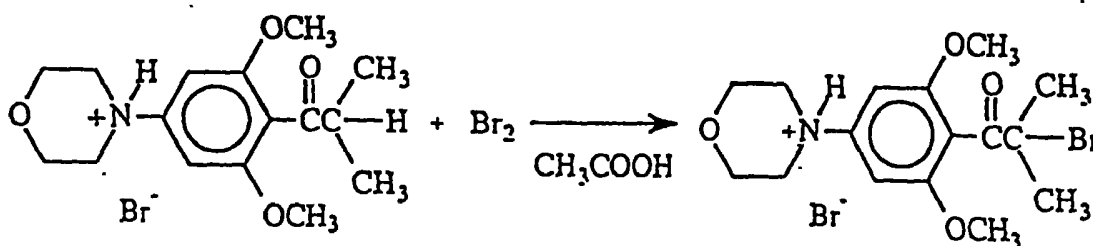


Do 1-litrovej trojhrdlovej okrúhlej banky sa dá 15,0 g (0,05 mol) 1-(2,6-dimetoxy-4-morfolinofenyl)-2-metylpropán-1-ónu pripraveného v príklade 13 a 150 ml ľadovej kyseliny octovej. Bromovodík sa prebublával cez zmes približne 40 minút. Produkt sa potom využil v ďalšom kroku, ktorý je opísaný v príklade 15.

Príklad 15

Spôsob prípravy bromidovej soli, ktorá je intermediátom fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu, obsahujúcej morfolín a bróm,

Nasledujúca reakcia prebehla ako je opísané nižšie:

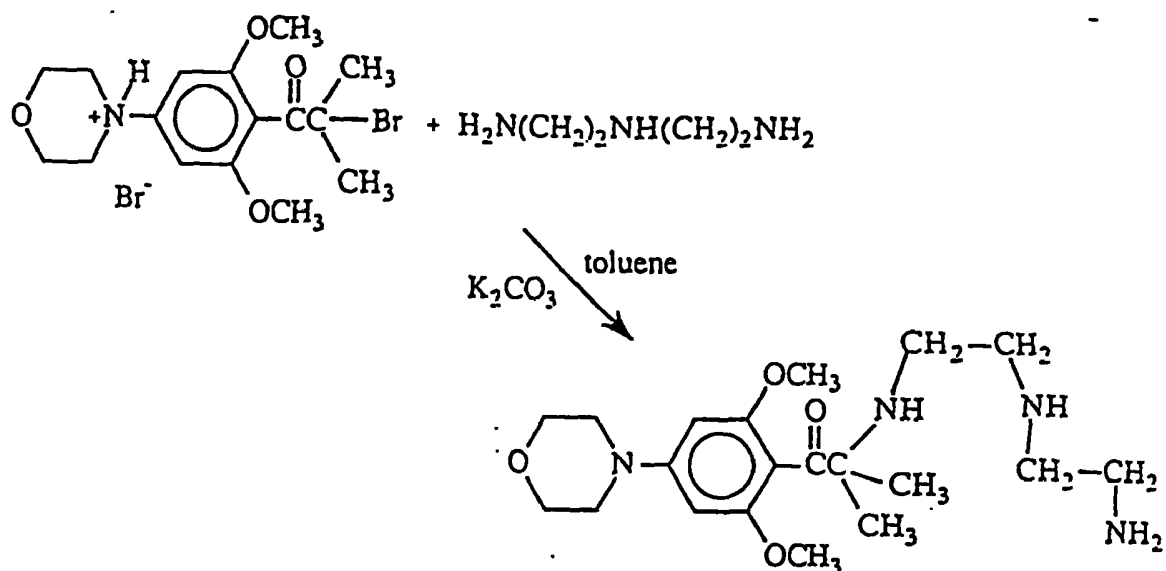


Do 1-litrovej trojhrdlovej okrúhlej banky sa dá 19,1 g (0,05 mol) produktu získaného v príklade 14. Zmes sa schladila na 5 °C. Počas približne jednej hodiny sa do vychladenej zmesi pridalo po kvapkách 8,0 g Br₂. Zmes sa potom miešala približne jednu hodinu. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získala sa svetložltá/oranžová pevná látka. Výťažok konečného produktu bol 20,9 g produktu (92 %).

Príklad 16

Spôsob prípravy bromidovej soli, ktorá je intermediátom fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu, obsahujúcej morfolín a bróm,

Nasledujúca reakcia prebehla ako je opísané nižšie:

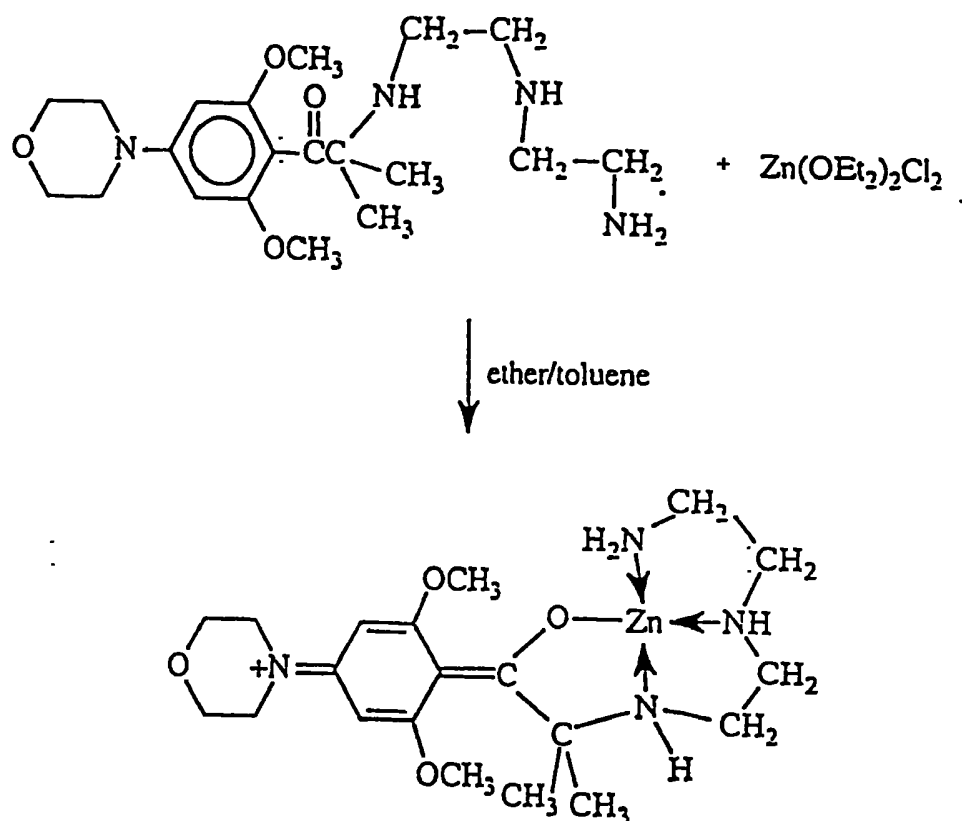


Do 1-litrovej trojhrdlovej okrúhlejšej banky sa dá 15,0 g (0,03 mol) produktu získaného v príklade 15, 3,1 g (0,03 mol) dietyléntriamínu, 8,2 g (0,06 mol) K_2CO_3 a 100 ml toluénu. Zmes sa refluxovala cez noc. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získala sa žltá pevná látka. Výťažok konečného produktu bol 8,7 g produktu (74 %).

Príklad 17

Spôsob prípravy Zn-komplexu fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu

Nasledujúca reakcia prebehla ako je opísané nižšie:



Do 1-litrovej trojhrdlovej okrúhlej banky sa dá 5,0 g (0,013 mol) produktu získaného v príklade 16 a 50 ml toluénu. Do zmesi sa pomaly pridalo 1,72 g (0,013 mol) $\text{Zn(OEt}_2\text{)}_2\text{Cl}_2$ v éteri (napr. 21 ml 0,6 M roztoku $\text{Zn(OEt}_2\text{)}_2\text{Cl}_2$ v éteri). Reakčný materiál sa nechal približne jednu hodinu pri laboratórnej teplote. Rozpúšťadlo sa odstránilo za zníženého tlaku a získala sa žltá pevná látka. Výťažok konečného produktu bol 5,4 g produktu (96 %).

Príklad 18

Testovanie Zn obsahujúceho fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu v červenej flexografickej živici

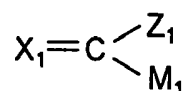
Pripravila sa vzorka obsahujúca 0,1 g fotoiniciátora pripraveného v príklade 17 a 1,0 g červenej flexografickej živice. Kvapka vzorky živice sa naniesla na bielu platňu. Tenká vrstva sa exponovala 50 W excimérovou žiarivkou (308 nm). Živica sa úplne vytvrdila po 4 zábleskoch (0,01 sekundy/

záblesk).

Zatiaľ čo sa vynález detailne opísal vzhľadom na jeho špecifické časti, tí, ktorí majú znalosti v danej oblasti ocenia, že po pochopení predchádzajúceho opisu si môžu ľahko predstaviť zmeny, variácie a ekvivalenty týchto častí vynálezu. V súlade s tým by sa mal rámec predkladaného vynálezu odhadnúť z rámca pripojených patentových nárokov a akýchkoľvek ich ekvivalentov.

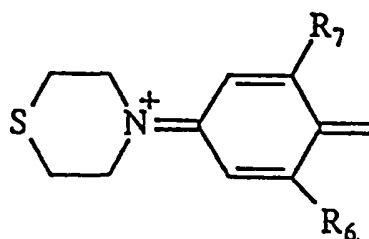
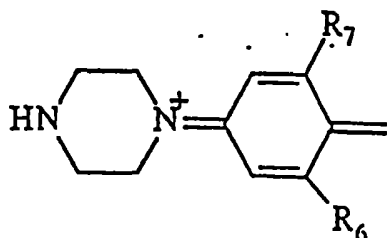
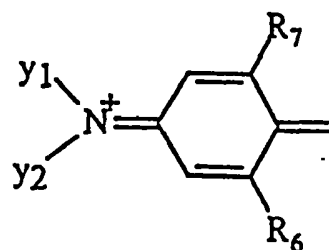
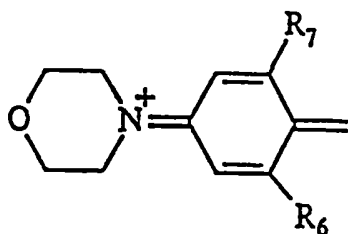
PATENTOVÉ NÁROKY

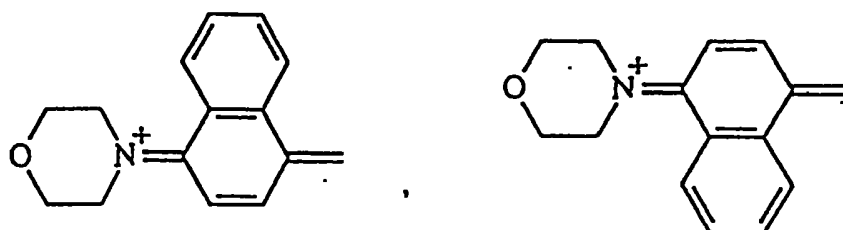
1. Fotoiniciátor s nasledujúcim vzorcom:



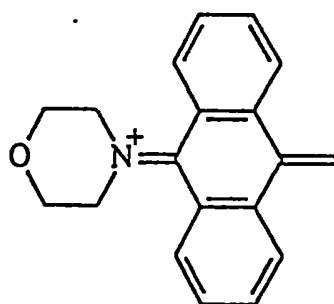
pričom X_1 zahrňuje konjugovaný systém jednej alebo viacerých arylových skupín alebo substituovaných arylových skupín, Z_1 môže byť -O, -S, alkylová skupina s 1 až 6 atómami uhlíka, esterová časť, ketónová časť, amínová časť, imínová časť, éterová časť, arylová alebo substituovaná arylová skupina, kov alebo nekov, skupina obsahujúca kov alebo nekov; a M_1 je alkylová skupina, substituovaná alkylová skupina, alebo vytvára päťčlenný kruh so Z_1 .

2. Fotoiniciátory podľa nároku 1, pričom X_1 zahrňuje:

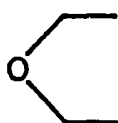




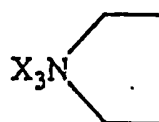
or



kde R_6 a R_7 každý nezávisle znamená vodík, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo alkylovú skupinu substituovanú halogénom, pričom y_1 a y_2 každý nezávisle znamená vodík, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, arylovú skupinu,

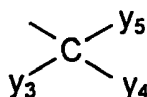


alebo



kde X_3 znamená vodík, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu, alebo arylovú alebo substituovanú arylovú skupinu.

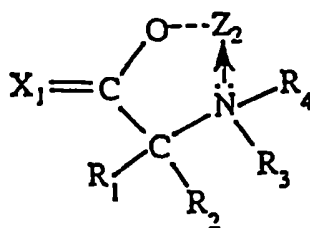
4. Fotoiniciátor podľa nároku 1, pričom M_1 zahrňuje terciárnu alkylovú skupinu, ktorá má nasledujúci vzorec:



pričom y_3 , y_4 a y_5 každý nezávisle znamená vodík, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, terciárnu aminoskupinu, arylóvú skupinu alebo substituovanú arylóvú skupinu.

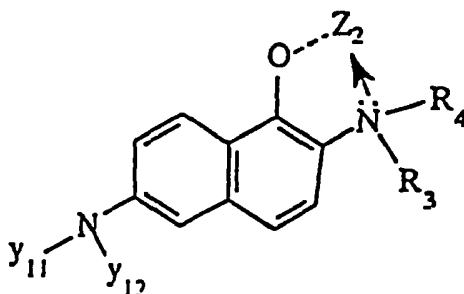
5. Fotoiniciátor podľa nároku 1, pričom M_1 a Z_1 tvoria päťčlenný kruh.

6. Fotoiniciátor podľa nároku 5, pričom tento fotoiniciátor má nasledovnú štruktúru:

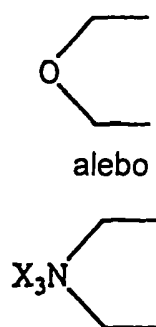


kde Z_2 je atóm kovu alebo nekovu, soľ obsahujúca kov alebo nekov, alebo $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, ktorá tvorí kovalentnú väzbu s kyslíkovým atómom; R , R_3 a R_4 každý nezávisle znamená vodík, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu, alebo arylóvú alebo substituovanú arylóvú skupinu; a R_1 a R_2 každý nezávisle znamená vodíkový atóm, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu, alebo arylóvú alebo substituovanú arylóvú skupinu, alebo tvoria jeden alebo viac aromatických kruhov s X_1 .

7. Fotoiniciátor podľa nároku 6, pričom R_1 , R_2 a X_1 tvoria fotoiniciátor s takouto štruktúrou:

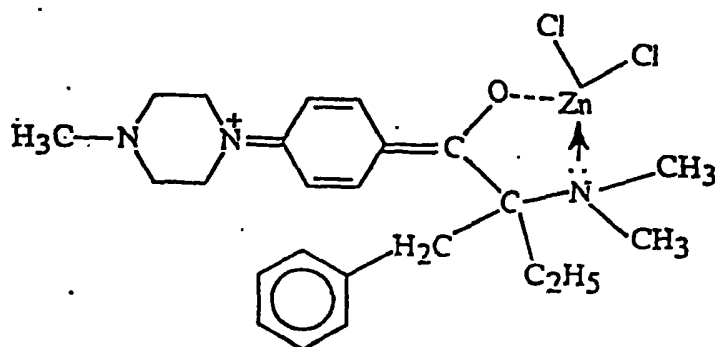


pričom y_{11} a y_{12} každý nezávisle znamená vodík, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, arylovú skupinu

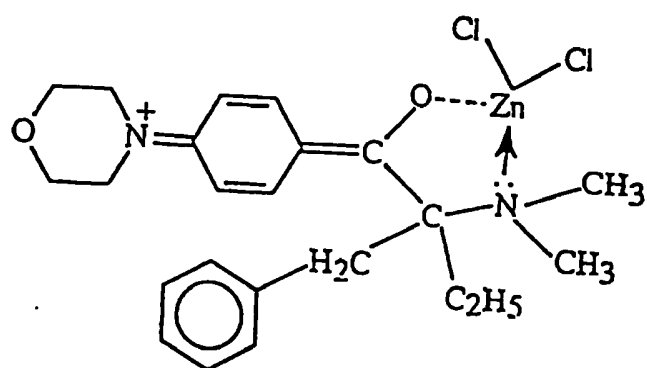


pričom X_3 znamená vodík, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu, alebo arylovú alebo substituovanú arylovú skupinu.

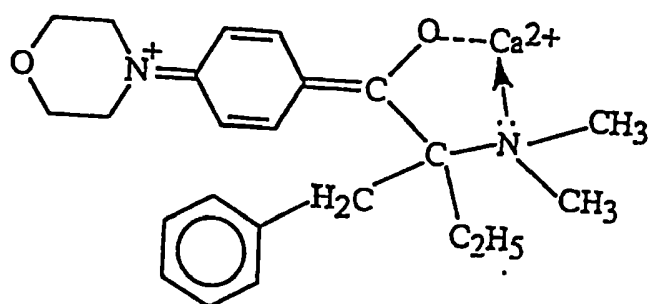
8. Fotoiniciátory podľa nároku 6, pričom fotoiniciátor zahŕňa:



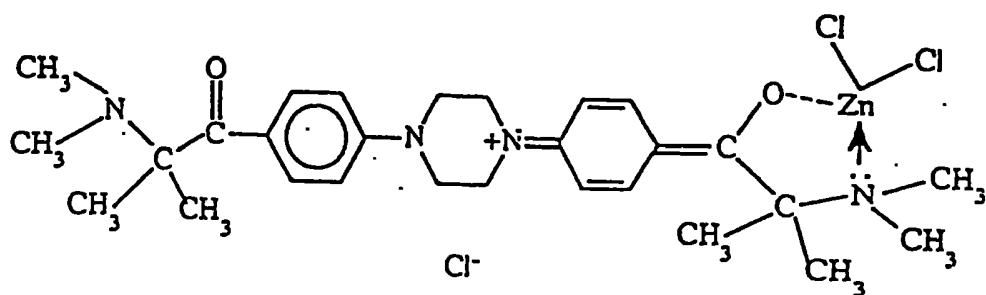
alebo



alebo



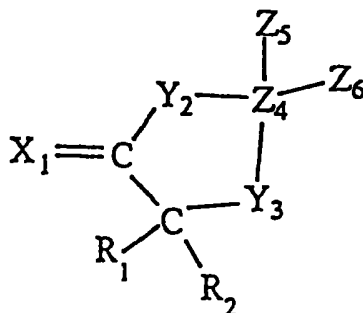
alebo



•

3

.



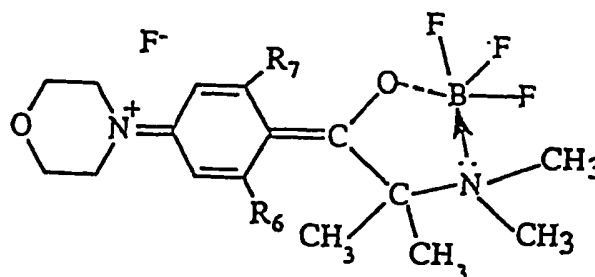
31 671/B

nezávisle znamená atóm vodíka, alkylovú alebo substituovanú alkylovú skupinu, alebo arylovú alebo substituovanú arylovú skupinu alebo tvoria jeden alebo viac aromatických kruhov s X_1 ; Z_4 znamená atóm kovu alebo nekovu; Z_5 a Z_6 sú anióny obsahujúce halogén alebo tvoria jeden alebo viacej kruhov s alebo bez R_3 alebo R_4 .

11. Fotoiniciátor podľa nároku 10, pričom Z_4 zahrňuje Cd, Hg, Zn, Mg, Al, Ga, In, Tl, Sc, Ge, Pb, Si, Ti, Sn, Zr, bór alebo fosfor.

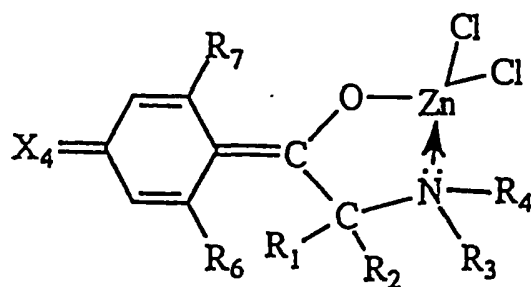
12. Fotoiniciátor podľa nároku 10, pričom Z_5 a Z_6 každý nezávisle zahrňuje anión, ktorý obsahuje fluór, chlór alebo bróm.

13. Fotoiniciátor podľa nároku 10, pričom fotoiniciátor zahŕňa



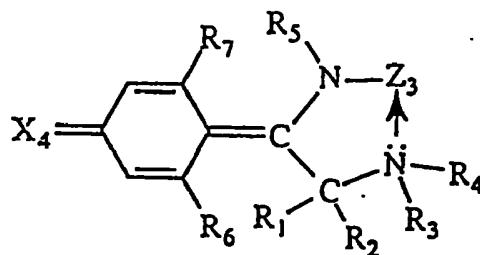
kde R_6 a R_7 každý nezávisle znamená vodík, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alebo alkylovú skupinu substituovanú halogénom.

14. Fotoiniciátor podľa nároku 10, pričom fotoiniciátor má nasledujúcu štruktúru:



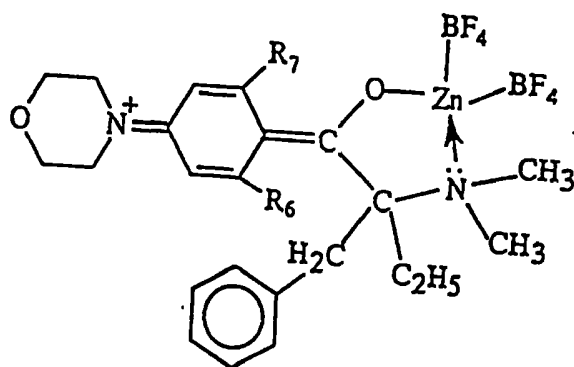
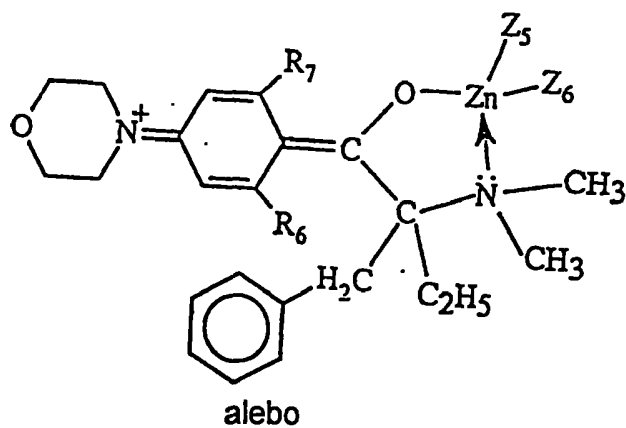
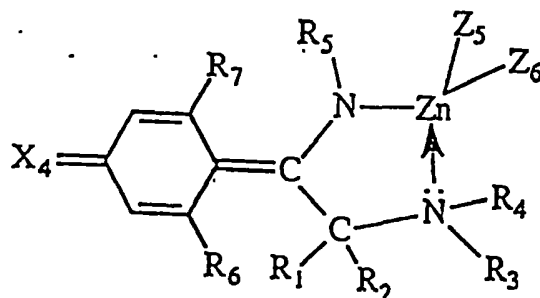
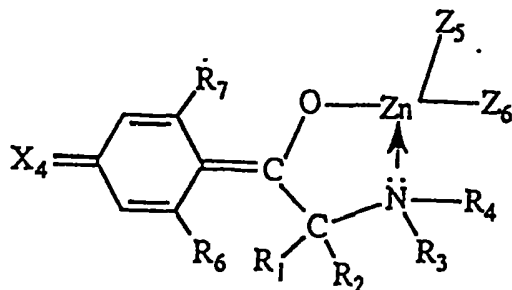
kde X_4 zahrňuje každú skupinu obsahujúcu dusík, ktorá je donorom elektrónového páru v dvojitej väzbe dusík-uhlík; a R_6 a R_7 každý nezávisle znamená vodík, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alebo alkylovú skupinu substituovanú halogénom.

15. Fotoiniciátor podľa nároku 9, pričom fotoiniciátor má nasledujúcu štruktúru:



kde X_4 zahrňuje každú skupinu obsahujúcu dusík, ktorá je donorom elektrónového páru v dvojitej väzbe dusík-uhlík; a R_6 a R_7 každý nezávisle znamená vodík, alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alebo alkylovú skupinu substituovanú halogénom.

16. Fotoiniciátor podľa nároku 10, pričom fotoiniciátor má nasledovnú štruktúru:



17. Spôsob tvorby reaktívnych foriem, zahrňujúci:

ožarovanie kationových fotoiniciátorov podľa nároku 1 žiarením.

18. Spôsob polymerizácie polymerizovateľného materiálu, zahrňujúci:

ožarovanie zmesi polymerizovateľného materiálu a fotoiniciátora podľa nároku 1.