



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **147052 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 5547/77

(51) Int.Cl.³: **C 08 F 2/50**
// C 07 C 49/84

(22) Indleveringsdag: 13 dec 1977

(24) Løbedag: 27 jul 1973

(41) Alm. tilgængelig: 13 dec 1977

(44) Fremlagt: 26 mar 1984

(86) International ansøgning nr.: –

(62) Stamansøgning nr.: 4163/73

(30) Prioritet: 28 jul 1972 CH 11295/72 28 jun 1973 CH 9417/73

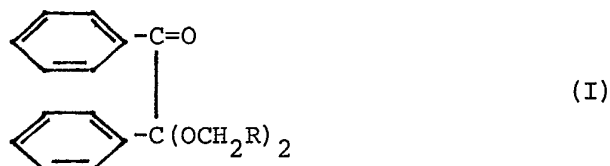
(71) Ansøger: *CIBA-GEIGY AG; 4002 Basel, CH.

(72) Opfinder: Jean *Bruenisholz; CH, Rudolf *Kirchmayr; CH.

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor ApS

(54) **Anvendelse af benzil-monoacetalder som sensibilisatorer til fotopolymerisation af polymerisationsdygtige systemer, der indeholder umættede forbindelser**

Den foreliggende opfindelse angår anvendelsen af benzil-monoacetaler med den almene formel



hvor R betyder hydrogen, alkyl med 1-3 carbonatomer, benzyl eller $-\text{CH}_2-\text{X}$, hvor X betyder halogen, C_1-C_4 -alkoxy eller phenoxy, som sensibilisatorer til fotopolymerisation af polymerisationsdygtige systemer, der indeholder umættede forbindelser.

Det er kendt, at man fotokemisk kan polymerisere umættede monomere eller blandinger heraf med umættede polymere i nærværelse af egnede sensibilisatorer, såsom carbonylforbindelser, som indeholder et halogen i α -stilling til carbonylgruppen, mercaptaner, aromatiske disulfider, nitrosoforbindelser, azoforbindelser, benzoiner og benzoinethere. Det er endvidere kendt som sensibilisatorer at anvende α -hydroxymethyl-benzoiner, jfr. østrigsk patentskrift nr. 291.585, α -substituerede benzoinethere, jfr. østrigsk patentskrift nr. 291.586, og α -hydroxymethyl-benzoinethere, jfr. tysk fremlæggeskrift nr. 1.923.266, som har en bedre reaktivitet end de simple benzoinethere. I teknikken er der imidlertid behov for sensibilisatorer, som foruden god lagringsstabilitet i mørke hurtigere udløser fotopolymerisationen og samtidig udviser et højere polymerudbytte pr. tidsenhed, end det er muligt med de hidtil kendte sensibilisatorer. Ved anvendelsen af sådanne bedre sensibilisatorer kunne de kostbare industrielle UV-belysningsanlæg udnyttes mere fordelagtigt.

Det har vist sig, at benzil-monoacetalerne med formlen (I) har en overraskende fordelagtig virkning som sensibilisatorer til fotopolymerisation af polymerisationsdygtige systemer,

der indeholder umættede forbindelser, i forhold til de kendte sensibilisatorer. Deres fortrin er fremfor alt en hurtigere start af fotopolymerisationen, hvorved der opnås et højere udbytte pr. tidsenhed og desuden udmærket
5 lagringsstabilitet i mørke.

Med undtagelse af benzil-dimethylacetal er forbindelserne med formlen I hidtil ukendte forbindelser. Forbindelserne med formlen I kan fremstilles som anført i beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 4163/73.

- 10 Eksempler på forbindelser med den almene formel I er benzil-dimethylacetal, benzil-di(2-phenylethyl)acetal, benzil-di(2-methoxyethyl)acetal, benzil-di(2-chlorethyl)acetal og benzil-di(2-phenoxyethyl)acetal.

Som eksempler på polymerisationsdygtige systemer, der indeholder umættede forbindelser, og som kan fotopolymeriseres under anvendelse af forbindelserne (I) som sensibilisatorer, kan nævnes umættede monomere, såsom acrylsyre-methylester, -ethylester, -n- eller -tert-butylester, methacrylsyre-alkylestere, såsom methylmethacrylat eller ethylmethacrylat, di-
20 (meth)-acrylater af aliphatiske dioler, acrylonitril, methacrylonitril, acrylamid, methacrylamid, N,N-disubstituerede acrylamider og methacrylamider, vinylacetat, vinylacrylat, vinylpropionat, ravsyredivinylester, isobutylvinylether, butandiol-1,4-divinylether, styren, alkylstyrener, halogen-
25 styrener, divinylbenzener, vinylnaphthalen, N-vinylpyrrolidon, vinylchlorid, vinylidenchlorid, diallylphthalat, diallylmaleat, triallylisocyanurat, triallylphosphat, ethylen-glycol-diallylether, pentaerythrit-tetraallylether og blandinger heraf.

- 30 Fotopolymeriserbare systemer er endvidere umættede polymere og blandinger deraf med umættede monomere. Hertil hører fremfor alt blandinger af umættede polyestere med umættede monomere. Ved umættede polyestere skal der f.eks. forstås

polykondensationsprodukterne af α,β -umættede dicarboxylsyrer eller derivater deraf med polyoler. Eksempler på α,β -umættede dicarboxylsyrer eller derivater deraf er maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumarsyre, mesaconsyre og citraconsyre. Foruden de umættede dicarboxylsyrer kan der indbygges mættede eller polymerisationsinaktive dicarboxylsyrer for at afstemme graden af umættethed. Eksempler derpå er ravsyre, sebacinsyre, isophthalsyre, phthalsyre, halogenerede phthalsyrer og 3,6-endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsyre samt anhydriderne af disse dicarboxylsyrer,

Som polyoler anvendes til fremstillingen af polykondensationsprodukterne hovedsagelig glycoler, såsom ethylenglycol, propandiol-1,2, diethylenglycol, 1,3-propylenglycol, 1,4-tetramethylenglycol samt triethylenglycol.

Yderligere modifikationer af de umættede polyesterharpikser er mulige ved indbygning af monocarboxylsyrer eller monoalkoholer.

Disse umættede polyestere anvendes i almindelighed i blanding med umættede monomere, som indeholder allyl- eller vinylgrupper, fortrinsvis med styren. Sådanne blandinger kan efter tilsætning af benzil-monoacetalder med formlen I på fordelagtig måde fotopolymeriseres til form- eller overtræksmasser.

Formmasser, som kan fotopolymeriseres med forbindelser med formlen I, er eksempelvis såkaldte lufttørrende formmasser. Disse er umættede polyestere, der foruden α,β -umættede dicarboxylsyregrupper også indeholder β,γ -umættede ethergrupper.

Overtræksmasser, som kan fotopolymeriseres med forbindelser med formlen I, er eksempelvis lakovertræk af umættede monomere og umættede polymere. Disse lakker kan også fotopolymeriseres efter den såkaldte aktivgrundlagmetode. Her-

ved påføres overtræksmassen med fotoinitiatoren på et peroxidholdigt lag forud pålagt grundlaget, og den fotopolymeriseres derpå.

De fotopolymeriserbare forbindelser eller blandinger kan
5 være stabiliseret ved tilsætning af almindelige termiske
inhibitorer, som finder anvendelse ved fremstillingen af
lysfølsomme masser. Som eksempler derpå kan nævnes hydro-
quinon, p-quinon, p-methoxyphenol, β -naphthylamin, β -naph-
thol og phenoler. Til forøgelse af lagringsstabiliteten i
10 mørke kan der desuden tilsættes kobberforbindelser, såsom
kobbernaphthenat, -stearat eller -octoat, phosphorforbin-
delser, såsom triphenylphosphin, tributylphosphin, triethyl-
phosphit, triphenylphosphit og tribenzylphosphat, kvater-
nære ammoniumforbindelser, såsom tetramethylammoniumchlorid
15 og trimethylbenzylammoniumchlorid, eller hydroxylaminderi-
vater, såsom N,N-diethylhydroxylamin. Endvidere kan de foto-
polymeriserbare forbindelser eller blandinger indeholde
kædeoverføringsmidler, såsom triethanolamin og cyclohexen.

For at undgå den inhiberende virkning af luftens oxygen er
20 det fordelagtigt at tilsætte overtræksmasserne med fotosen-
sibilisatorerne paraffiner, voks eller voksagtige stoffer.
Disse flyder i begyndelsen af fotopolymerisationen ud og
hindrer således den inhiberende virkning af luftens oxygen.

En anden mulighed for at hindre den inhiberende virkning af
25 luftens oxygen er at arbejde under en inaktiv gas eller at
sætte UV-lysgennemtrængelige fyldstoffer, som f.eks. særlige
silicater til polyesterharpiksen. Sådanne formuleringer
med fyld hærdet også hurtigt i nærværelse af luft ved UV-
bestråling, da mængden af bindemiddel i overfladen er for-
30 mindsket.

Også indføringen af grupper til autooxidation i harpiksen,
der skal hærdes, kan udelukke den inhiberende virkning af
luftens oxygen. Eksempelvis kan dette ske ved copolymerisation
med særlige allylforbindelser.

Endvidere kan form- og overtræksmasserne tilsættes ringe mængder af almindelige UV-absorbere, uden at fotosensibilisatorernes reaktivitet påvirkes væsentligt. Ligeledes kan overtræks- og formmasserne være formuleret med små mængder af de sædvanlige bære- og fyldstoffer samt med såkaldte thixotroperingsmidler, såsom glasfibre, syntetiske fibre, kiselsyre og talkum.

Benzil-monoacetalerne med formlen I er desuden anvendelige til fremstillingen af fotopolymeriserede elementer, hvoraf reliefforme til trykkeformål fremstilles efter bestrålingen og ved udvaskning. Som umættede polymere i fotopolymeriserbare lag til fremstilling af reliefforme til trykkeformål egner sig særlige lineære, syntetiske polyamider. Fotopolymeriserbare umættede monomere, der anvendes i de nævnte polymere i lysfølsomme lag til fremstillingen af reliefforme, er fortrinsvis sådanne, som mindst indeholder to polymeriserbare olefiniske dobbeltbindinger og ved siden af dobbeltbindingerne desuden amidgrupper, som f.eks. methylen-bis-acrylamid, methylen-bis-methacrylamid, samt bis-acryl- eller bis-methacrylamider af diaminer.

En yderligere anvendelse af benzil-monoacetalerne som fotosensibilisatorer ligger i tørringen af trykfarver, der indeholder umættede monomere og umættede polymere som bindemiddel, ved UV-bestråling. På grundlag af bindemidler med f.eks. konjugerede dobbeltbindinger kan der fremstilles trykfarver, som under påvirkning af UV-stråler tørrer på kort tid.

Eksempler på sådanne bindemidler er naturlige eller syntetiske konjugensolier, umættede polyesterharpikser eller polyfunktionelle acrylater eller methacrylater. Som tilsætninger indeholder sådanne trykfarvebindemidler ofte kædeoverføringsmidler, såsom triethanolamin og cyclohexen, antiinhiberingsmidler, såsom diallylphthalat-prepolymere, eller stabilisatorer, såsom diethylhydroxylamin. Til sådanne trykfarvebindemidler er de omhandlede benzil-monoacetaler særligt velegnede katalysatorer til den fotokemiske hærkning.

Benzil-monoacetalerne med formelen I anvendes til de anførte anvendelsesområder hensigtsmæssigt i mængder på fra 0,1 til 20 vægt-%, fortrinsvis på fra ca. 0,5 til ca. 5 vægt-% og enten alene eller i blanding med hverandre.

- 5 Tilsætningen af sensibilisatorer til de fotopolymeriserbare systemer udføres i almindelighed ved enkel indrøring, da de fleste af disse systemer er flydende. For det meste anvendes en opløsning af de omhandlede sensibilisatorer, idet der derved sikres jævn fordeling af dem samt transparens af
- 10 polymerisaterne.

- Polymerisationen af den art sensibiliserede systemer udføres efter kendte fotopolymerisationsmetoder ved bestråling med lys, som er rigt på kortbølget stråling. Som lyskilde til bestrålingen af substrater indeholdende fotosensibilisatorer med formelen I egner sig kviksølvmiddeltryks-, højtryks- og lavtrykslamper samt superaktiniske lysstofrør, hvis emissionsmaksima ligger i området mellem 300 og 400 mμ.
- 15

Fremstillingen (eksempel 1-10) og anvendelsen af de omhandlede benzil-mono-acetaler beskrives nærmere i de nedenstående eksempler.

20 Eksempel 1.

Fremstilling af benzil-dimethylacetal

a) Metode A

- 210,0 g benzil og 440 g dimethylsulfit opløses ved tilbagesvalingstemperatur i 1000 ml tørt methanol. Ved 60-65°C
- 25 dryppes 200,0 g koncentreret svovlsyre under omrøring til denne opløsning i løbet af 4 timer. Derefter koges reaktionsblandingen i endnu 4 timer under tilbagesvaling. Herefter viser en prøve ved tyndtlagskromatografi (neutralt kiselgel, eluent: toluen/ligroin 9:1) kun spor af benzil.
- 30 Den svagt gule opløsning afkøles derpå og neutraliseres med

kaliumcarbonat. Det udskilte kaliumsulfat skilles fra, filtratet tilsættes 2 ml trimethylphosphit for at udskille de tilbageblevne spor af benzil, holdes 2 timer ved stuetemperatur og inddampes derpå til tørhed. Remanensen destillerer i vakuum. Ved 140-141°C/0,5 mm Hg destillerer benzil-dimethylacetalet i form af en farveløs olie, som krystalliserer i forlaget. Smeltepunkt 62-63°C. Efter denne fremgangsmåde får man benzil-dimethylacetal i et udbytte på 85-90% af det teoretiske, beregnet på det anvendte benzil. Carbonylbåndsabsorptionen af det opnåede benzil-dimethylacetal ligger i IR ved 5,91 μ . $\lambda_{\max} = 250,5$ nm.

b) Metode B

210,2 g benzil suspenderes i 238,0 g thionylchlorid. Denne suspension afkøles til 4°C, og 128,0 g methanol dryppes under rolig omrøring til i løbet af 2 timer. Temperaturen holdes herunder mellem 2 og 7°C. Efter tildrypningen lader man reaktionsblandingen langsomt opvarme til stuetemperatur. Man får derved en klar, gul opløsning. Derpå opvarmer man i løbet af 30 minutter til 50°C, og der omrøres 1 time ved denne temperatur. Det overskydende dimethylsulfit afdestilleres i vakuum, den olieagtige remanens optages i 400 ml isopropanol, og til den klare opløsning sættes 25 g kaliumcarbonat og 7 ml trimethylphosphit. Ved afkøling udskiller der sig et krystallinsk bundfald. Mellem 7 og 10°C tildryppes 350 ml vand, og reaktionsblandingen udrøres derpå. Det krystallinske bundfald sugefiltreres, vaskes med isopropanol/vand i forholdet 1:1 og tørres ved 40°C under vakuum.

Man får således benzil-dimethylacetal i form af hvide krystaller i et udbytte på 84% af det teoretiske.

c) Metode C

106,0 g benzoin suspenderes i 135 g sulfurylchlorid, og den-

- ne suspension omrøres 12 timer ved stuetemperatur. Derpå afdestilleres overflødig sulfurylchlorid, og remanensen suspenderes i 120 g thionylchlorid. Til denne suspension dryppes i løbet af 2 timer og mellem 2 og 7°C 65 g methanol.
- 5 Efter tildrypningen lader man reaktionsblandingen langsomt antage stuetemperatur. Man får derved en klar, gulbrun opløsning. Derpå opvarmes indenfor 30 minutter til 50°C, og der omrøres 1 time ved denne temperatur. Det overskydende dimethylsulfit afdestilleres under vakuum, og den olieagtige remanens optages i 200 ml isopropanol. Man får en klar opløsning, hvortil 15 g kaliumcarbonat og 5 ml trimethylphosphit sættes. Ved afkøling udskiller der sig et krystallinsk bundfald. Der tildryppes yderligere 200 ml vand, og derpå sugefiltreres krystallmassen, vaskes med isopropanol/
- 10 vand i forholdet 1:1 og tørres ved 40°C under vakuum.
- 15

Man får således benzil-dimethylacetal i form af hvide krystaller i et udbytte på 79% af det teoretiske.

Eksempel 2-4.

Fremstilling af benzil-dialkylacetal

- 20 21 g benzil suspenderes i 23,8 g thionylchlorid. Under afkøling til ca. 5°C tildryppes langsomt den i søjle 2 i tabellen nedenfor angivne mængde alkanol. Efter fjernelse af køleapparatet omrøres 4 timer ved stuetemperatur og yderligere 1 time ved 50°C. Den gule opløsning inddampes under
- 25 vakuum, den olieagtige remanens opløses i 40 ml isopropanol, og opløsningen tilsættes 3 g kaliumcarbonat og 0,6 ml trimethylphosphit. Efter tilsætning af 30 ml vand udskiller der sig et krystallinsk bundfald af det i søjle 3 i tabellen nedenfor viste produkt, og bundfaldet filtreres fra og om-
- 30 krystalliseres fra isopropanol.

Eksempel	Anvendt alkohol	Produkt	Smp./Kp.
2	19 g ethanol	benzen-diethyl-acetal	smp. 61-62°C
3	24 g n-propanol	benzen-di-n-propyl-acetal	smp. 46-47°C
4	30 g n-butanol	benzen-di-n-butyl-acetal	kp. 175°C/ 0,5 mm Hg

5 Eksempel 5.

Fremstilling af benzil-di-β-methoxyethyl-acetal

a) Metode B

21,0 g benzil suspenderes i 23,8 g thionylchlorid, og der afkøles til 0°C. Indenfor 30 minutter dryppes til denne
 10 suspension 30,4 g β-methoxyethanol, idet temperaturen ved køling holdes mellem 2 og 7°C. Reaktionsblandingen bringes indenfor 6 timer på stuetemperatur, hvorved der fås en klar opløsning. Herpå opvarmes 1 time på 60°C. Påfølgende koncentrerer den klare opløsning på en rotationsfordamper. Remanen-
 15 sen optages i 40 ml isopropanol og omsættes med 3 g kaliumcarbonat og 0,6 ml trimethylphosphit. Under køling tildryppes 35 ml vand, hvorved hvide krystaller begynder at skille ud. Disse sugfiltreres fra og omkrystalliseres fra ethanol. Man får således benzil-di-β-methoxyethyl-acetal i form af
 20 hvide krystaller med et smeltepunkt på 67-69°C.

b) Metode C

21,2 g benzoin optages i 27,0 g sulfurylchlorid. Denne blanding omrøres i 6 timer ved stuetemperatur, hvorved reaktionsblandingen efterhånden farves gul under heftig gasudvikling.
 25 Så snart alt benzoin er oxideret til benzil, afdestilleres overskydende sulfurylchlorid under vakuum, og remanensen optages i 23,8 g thionylchlorid. Hertil drypper man ved 5°C 30,4 g ethylenglycol-monomethylether og går derefter videre frem som beskrevet i eksempel 1. Man får benzil-di-β-methoxy-

ethyl-acetal i form af hvide krystaller med et smeltepunkt på 67-69°C.

Eksempel 6.

5 Fremstilling af benzil-di-β-chlorethyl-acetal

- En suspension af 21,0 g benzil i 23,8 g thionylchlorid afkøles til 0°C. Mellem 0 og 5°C dryppes til denne suspension indenfor 30 minutter 35,3 g 2-chlorethanol. Reaktionsblandingen omrøres derpå 6 timer ved stuetemperatur og derefter
- 10 1 time ved 50-60°C. Efter koncentrerings på en rotationsfordamper omsættes remanensen med 3 g kaliumcarbonat og 0,6 ml trimethylphosphit og optages påfølgende i 40 ml isopropanol. Ved tilsætning af vand dannes et krystallinsk bundfald. Dette sugfiltreres fra og omkrystalliseres fra isopropanol.
- 15 Man får således benzil-di-β-chlorethyl-acetal i form af hvide krystaller med et smeltepunkt på 58-59°C.

Eksempel 7.

Fremstilling af benzil-di-β-bromethyl-acetal

- Til en suspension af 21,0 g benzil i 23,8 g thionylchlorid,
- 20 som afkøles til 0°C, dryppes under køling indenfor 30 minutter 50,0 g 2-bromethanol. Efter tildrypningen omrører man reaktionsblandingen i 8 timer ved stuetemperatur og derpå 1 time ved 50-60°C. Herpå koncentrerer under vakuum, og remanensen opløses i 40 ml isopropanol og omsættes med 3,0 g
- 25 kaliumcarbonat og 0,6 ml trimethylphosphit. Ved tilsætning af vand danner der sig et krystallinsk bundfald, som sugfiltreres fra og omkrystalliseres fra isopropanol. Man får således benzil-di-β-bromethyl-acetal i form af hvide krystaller med et smeltepunkt på 79-80°C.

Eksempel 8.

21,0 g benzil (0,1 mol) suspenderes i 23,8 g (0,2 mol) thionylchlorid og afkøles til 0°C. I løbet af 30 minutter ind-
dryppes der i denne suspension 48 g (0,4 mol) β-butoxy-
5 ethanol, idet temperaturen holdes mellem 2 og 7°C under af-
køling. Reaktionsblandingen bringes i løbet af 6 timer på
stuetemperatur, hvorved der fås en klar opløsning. Herpå
omrøres der først i 10 timer ved stuetemperatur og deref-
ter i 3 timer ved 60°C. Derefter indampes den klare opløs-
10 ning i rotationsfordamper, og remanensen destilleres i høj-
vakuum. Man får således benzil-di-(2-butoxyethyl)-acetal i
form af en let gullig olie med kp. 180°C/0,002 mm Hg.

Eksempel 9 og 10.

21 g (0,1 mol) benzil suspenderes i 23,8 g (0,2 mol) thionyl-
15 chlorid og afkøles til 0°C. I løbet af 30 minutter inddryppes
der i denne suspension 56 g (0,4 mol) 2-phenoxyethanol, idet
temperaturen holdes mellem 2 og 7°C under afkøling. Reaktions-
blandingen bringes i løbet af 6 timer på stuetemperatur, hvor-
ved der fås en klar opløsning. Herpå omrøres der først i 10
20 timer ved stuetemperatur og derefter i 3 timer ved 80°C. Der-
efter indampes den klare opløsning først i rotationsfordam-
per og opvarmes derefter i højvakuum til 180°C. Derved afde-
stilleres det ikke omsatte benzil. Remanensen omkrystallise-
res af isopropanol. Man får således benzil-di-(2-phenoxy-
25 ethyl)-acetal i form af hvide krystaller med smp. 85°C.

Erstatter man i dette eksempel 2-phenoxyethanol med en ækvi-
valent mængde 2-phenylethanol, får man ved ellers samme ar-
bejdsmåde benzil-di-(2-phenylethyl)-acetal med smp. 72°C.

Eksempel 11.30 Fotopolymerisation af methylacrylat

I 10,0 g frisk destilleret acylsyremethylester opløses 0,1 g

af forskellige kendte sensibilisatorer og sensibilisatorer ifølge opfindelsen. Denne opløsning belyses i et termostat-reguleret vandbad på 25°C i et kvartsrør med 1,5 cm diameter med en kviksølv damp-højtrykslampe. Lampen befinder sig i en

5 afstand på 10 cm fra kvartsrøret. Før belysningen ledes nitrogen gennem sensibilisatoropløsningen i 1 minut og endvidere under belysningen. Den under belysningen indtrædende polymerisation af monomerene giver sig til kende ved en temperaturstigning i den bestrålede opløsning. Belysningstiden

10 andrager 20 sekunder. Straks efter belysningen afkøles den belyste opløsning for at hindre termisk polymerisation. Opløsningen af det dannede polymerisat i monomerene skylles med en ringe mængde ethylacetat over i en rundkolbe, og derpå afdestilleres opløsningsmidlet og de ikke-polymeriserede

15 monomere dele i en rotationsfordamper. Den polymere remanens tørres i vakuumtørreskab ved $50-60^{\circ}\text{C}$ og vejes derpå.

I den følgende tabel er sammenfattet de efter forsøgsgangen ovenfor opnåede mængder af polyacrylsyremethylester med forskellige sensibilisatorer.

20

Tabel 1.

Vægt-%	Sensibilisator	Starttid i sekunder	Mængde dannet polyacrylsyremethylester i vægt-%
1	benzoin	11	6,2
1	benzoiniso-propylether	8	7,7
1	benzil-dimethyl-acetal	4	16,1

25 Uden fotoinitiator ligger polymerisationsmængden på under 0,1%.

Af de i tabel 1 anførte tal ses det, at de omhandlede fotosensibilisatorer i forhold til kendte fotoinitiatorer hurtigere udløser polymerisationen og giver større udbytte af polymer.

Eksempel 12.Fotopolymerisation af methylacrylat

I den samme forsøgsindretning som beskrevet i eksempel 11 belyses opløsninger af kendte og omhandlede fotosensibilisatorer i acrylsyremethylester. Efter forskellige belysningsintervaller inddampes en aliquot prøve af den belyste opløsning, og den polymere remanens tørres og vejes. Resultaterne af denne forsøgsrække er sammenfattet i nedenstående tabel 2.

Tabel 2.

10	Vægt-%	Sensibilisator	Mængde dannet polyacrylsyremethylester i vægt-% efter sekunder belysning		
			10 sekunder	20 sekunder	30 sekunder
	1	benzoin	-	6,2	11,8
	1	benzoiniso-propylether	4,2	7,7	13,4
	1	benzildimethyl-acetal	8,0	16,1	26,7

15 Af de i tabel 2 anførte tal ses det, at de omhandlede fotosensibilisatorer i forhold til kendte fotoinitiatorer hurtigere udløser polymerisationen og giver større udbytte af polymer.

Eksempel 13.Hærdning af polyesterharpiks

20 0,2 vægtdele af kendte henholdsvis omhandlede fotosensibilisatorer indarbejdes efter følgende formulering i umættet polyesterharpiks: 10,0 vægtdele umættet polyesterharpiks (polyester på maleinatbasis med et styrenindhold på 35%), 0,2 vægtdele fotosensibilisator og 0,1 vægtdele af en 10%'s opløsning
25 af paraffin i toluen.

Denne blanding omrøres indtil fuldstændig opløsning og trækkes derpå med en filmudtrækker (500 mμ) på glasplader. Filmene belyses med en lysstoflampe, hvis lys har stor andel af UV-stråler i en afstand på 5 cm. Efter en belysningstid på 20 minutter bestemmes filmenes hårdhed med et pendulapparat (pendulhårdhed ifølge König). Resultaterne af denne forsøgsrække er anført i den nedenstående tabel 3.

Tabel 3.

Sensibilisator	Pendulhårdhed ifølge König efter 20 minutters belysning
Benzoin	55
10 Benzoinisopropylether	82
Benzil-dimethylacetal	95
Benzil-diethylacetal	93
Benzil-dipropylacetal	86
Benzil-dibutylacetal	90
15 Benzil-di-β-methoxyethylacetal	83

Eksempel 14.

Prøvning af lagringsbestandigheden i mørke

Ved 25°C fremstilles en 2%'s opløsning af kendte henholdsvis omhandlede fotosensibilisatorer i umættede polyesterharpikser (polyester på maleinatbasis med et styrenindhold på 35%), og gennemstrømningstiden for en bestemt mængde af denne opløsning gennem en justeret burette bestemmes. Herpå lagres opløsningen ved stuetemperatur i mørke, og efter 2, 4 henholdsvis 8 ugers lagringstid bestemmes gennemstrømningstiden på samme måde. Til sammenligning prøves også tilsætningsfri polyesterharpiks. Resultaterne af denne forsøgsrække er anført i nedenstående tabel 4.

Tabel 4.

Sensibilisator	Gennemstrømningstid i sekunder			
	I beg.	Efter 2 uger	Efter 4 uger	Efter 8 uger
Polyesterharpiks uden tilsætning	275	265	283	278
5 Benzoin	268	267	284	296
Benzoinisopropylether	272	278	281	283
Benzil-dimethylacetal	265	270	280	280

De samme blandinger blev lagret i mørke ved 60°C, og tidsrummet indtil geleringen blev bestemt og er anført i tabel 5.

10

Tabel 5.

Sensibilisator	Lagringstid ved 60°C indtil gelering
Benzoin	70 h
Benzoinisopropylether	190 h
Benzil-dimethylacetal	>230 h

15

Eksempel 15.Hærdning af trykfarver

En blanding af 70 vægtdele trimethylolpropan-trisacrylat, 10 vægtdele diallylphthalat-prepolymer og 20 vægtdele benzil-di-β-methoxyethyl-acetal gelerer som bindemiddel for uorganiske og organiske pigmenter ved bestråling med en kviksølvhøjtrykslampe på mindre end 1 sekund.

20

Det samme er tilfældet, når der i stedet for methoxyethylacetalet anvendes den samme mængde benzil-dimethyl-acetal, benzil-dibutyl-acetal eller benzil-di-β-bromethyl-acetal.

Eksempel 16.

Forbindelserne ifølge eksemplerne 8-10 anvendes under nøjagtigt de samme betingelser som beskrevet i eksempel 11 til fotopolymerisation af methylacrylat. Resultaterne er
5 sammenfattet i tabel 6.

Tabel 6.

	Vægt-%	Sensibilisator	Starttid	Mængde dannet polyacryl-
			i sek.	syremethylester i vægt-%
10		uden	60	0,1
	1	benzoinisopropyl-ether	8	7,7
	1	benzil-di-(2-butoxyethyl)-acetal	3	13,5
	1	benzil-di-(2-phenoxyethyl)-acetal	4,5	17
	1	benzil-di-(2-phenylethyl)-acetal	4	14,5

Eksempel 17.

Forbindelserne ifølge eksemplerne 8-10 anvendes under nøjagtigt de samme betingelser som beskrevet i eksempel 13 til
15 fotopolymerisation af polyesterharpiks. Resultaterne er sammenfattet i tabel 7.

Tabel 7.

Sensibilisator	Pendulhårdhed ifølge König efter 20 minutters belysning
benzoin	55
benzoinisopropyl- ether	82
5 benzil-di-(2-phenyl- ethyl)-acetal	85
benzil-di-(2-phen- oxyethyl)-acetal	83
benzil-di-(2-but- oxyethyl)-acetal	90

Eksempel 18.

400 vægtdele epoxidharpiks-acrylat ("Beckopox"® VEM 37/1) op-
 10 løses i 600 vægtdele butylacetat under tilsætning af 2 vægt-
 dele fotosensibilisator. Denne harpiksopløsning påføres på
 en aluminiumplade (100 x 185 x 0,6 mm) ved hjælp af en ra-
 kkel i en lagtykkelse på 100 µm og tørres i 60 minutter ved
 60°C. Derefter hærdes denne grundning ved bestråling med
 15 superaktiniske lysstofrør (type TL 20 W/05) i en afstand på
 5 cm i 6 minutter.

Den således grundede plade anbringes i en form, hvori
 der derefter hældes en harpiksopløsning af
 800 vægtdele af det ovenfor anførte epoxidharpiks-acrylat
 20 4 vægtdele fotosensibilisator og
 200 vægtdele butylacetat,
 således at der efter afstrygning af den ovenstående harpiks
 fås et harpikslag på pladen med en vådfilmtykkelse på 1000 µm.
 Pladen afluftes derefter i et lys- og støvfrit kammer. Der-
 25 ved dannes en stort set opløsningsmiddelfri harpiksfilm med
 en lagtykkelse på ca. 600 µm. På denne plade anbringes nu
 et fotonegativ med en gråskala, og prøverne belyses med UV-
 lys på samme måde som ved grundningen. Efter belysningsti-
 der på henholdsvis 3, 5 og 7 minutter udtages prøverne, og

efter fjernelse af fotonegativet vaskes prøverne i et gnidevaskeapparat med alkoholisk-vandig sæbeopløsning. Herved fjernes de ikke-polymeriserede dele af harpiks fra trykpladen.

- 5 Fotonegativets gråskala består af 7 områder med forskellig gråtone og hver med et areal på $15,3 \text{ mm}^2$. Den pågældende gråtone bestemmes ved antallet af hvide punkter i det sorte område. Der opnås fuldstændig virkning, når 100% af gråskalaarealet (107 mm^2) er udhærdet. Dette kan dog kun
- 10 opnås ved længere tids belysning. I begyndelsen er i det mindste områderne med de mørkere gråtoner ikke udhærdet, og disse områder opløses ved vaskeprocessen. Ved udmåling af det hærdede (uopløselige) gråskalaareal opnås et udtryk for harpiksens fotoreaktivitet eller for sensibilisatorens
- 15 reaktivitet.

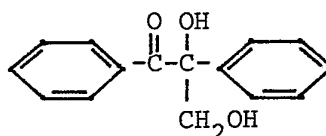
Der anvendes nedenstående sensibilisatorer i en mængde på 0,5%, beregnet på fast harpiks.

A) Benzil-monoacetaler med formlen I:

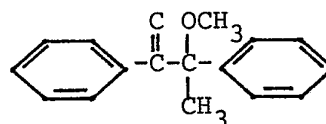
- A-1: Benzil-dimethylacetal
- 20 A-2: Benzil-di-(2-chlorethyl)-acetal
- A-3: Benzil-di(2-phenylethyl)-acetal
- A-4: Benzil-di(2-phenoxyethyl)-acetal
- A-5: Benzil-di(2-methoxyethyl)-acetal

B) Kendte sensibilisatorer:

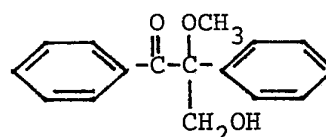
- 25 B-1: α -Hydroxymethyl-benzoin



- B-2: α -Methyl-benzoinmethylether



- B-3: α -Hydroxymethyl-benzoinmethylether



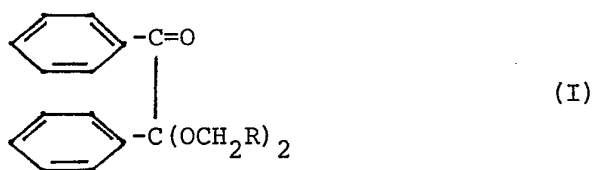
Resultater

Sensibilisator	Hærdet areal på gråskalaen i mm ² efter be- lysning i		
	3 min.	5 min.	7 min.
A-1	98	105	107
A-2	85	100	105
A-3	91	102	107
A-4	89	101	106
A-5	86	100	105
B-1	47	73	86
B-2	63	87	95
B-3	79	96	100

Det fremgår af ovenstående resultater, at man med benzil-monoacetalerne med formlen I opnår en større hærdningsgrad end med de kendte sensibilisatorer, især ved korte be-
lysningstider.

P A T E N T K R A V

Anvendelse af benzil-monoacetalen med den almene formel



hvor R betyder hydrogen, alkyl med 1-3 carbonatomer, benzyl eller $-\text{CH}_2-\text{X}$, hvor X betyder halogen, C_1 - C_4 -alkoxy eller phenoxy, som sensibilisatorer til fotopolymerisation af polymerisationsdygtige systemer, der indeholder umættede forbindelser.

Fremdragne publikationer:

AT patenter nr. 291585, 291586
DE fremlægelsesskrift nr. 1923266.