



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224266

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 02 12 80  
(21) (PV 8401-80)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 3/68  
C 09 K 3/10

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 15 12 85

(75)  
Autor vynálezu

STERNSCHUSS ANTONÍN ing. CSc., STANĚK MILAN ing.,  
POKORNÝ STANISLAV ing., SACHL VLADIMÍR, PRAHA

(54) Fotopolymerní kompozice

1

Předmětem vynálezu jsou fotopolymerizovatelné kompozice plněné i transparentní vhodné pro nátěrové hmoty, tmely, tiskové barvy i jako pojivo pro vrstvené hmoty.

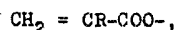
Z čs. autorského osvědčení č. 203 361 je známa fotopolymerní kompozice obsahující 5 až 85 hmotnostních dílů nenasyčeného polyesteru vzniklého esterifikací dvoj- a/nebo více-mocných alkoholů obsahujících dvě až čtyři hydroxylové skupiny směsí alfa,beta-nenasycené kyseliny o počtu atomů C 4 až 5 s kyselinou 4-chlor- $\Delta^4$ -tetrahydroftalovou, a/nebo anhydridů těchto kyselin, přičemž obsah alfa,beta-nenasycené kyseliny nebo jejího anhydridu je minimálně 10 a maximálně 90 % mol.

Také je známa fotopolymerní kompozice, a to z čs. autorského osvědčení č. 194 598, obsahující 10 až 90 hmot. % vícefunkčních olefinických esterových sloučenin a 90 až 10 hmot. procent polyesterových pryskyřic, které mají ve své molekule zabudované alkylové zbytky, přičemž se vícefunkční olefinickou sloučeninou rozumí estery alfa,beta-nenasycených mono- a di-karboxylových kyselin s jednomocnými nebo vícemocnými alkoholy nebo s polyepoxydy s nejméně dvěma reakčními epoxyskupinami v molekule.

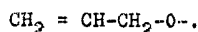
Společnou nevýhodou těchto polymerních kompozic je poměrně nízká povrchová tvrdost po vytvrzení, která při měření tužkou se pohybuje v rozmezí 4 až 10 stupňů. Nyní jsme však zjistili, že vhodnou kombinací složek je možno povrchovou tvrdost po vytvrzení měřenou tužkou zvýšit až na 11 až 14 stupňů. Těchto hodnot může dosáhnout kompozice vytvrzující se po přidavku známých iniciátorů fotopolymerace po ozáření ultrafialovým zářením, případně plněná známými anorganickými plnivými, obsahující 10 až 60 hmot. dílů nenasyčeného polyesteru vzniklého esterifikací, dvoj- a/nebo vícemocných alkoholů obsahujících 2 až 4 hydroxylové skupiny, směsí alfa,beta-nenasycené kyseliny o počtu atomů C 4 až 6 s kyselinou 4-chlor-

224266

- $\Delta^4$ -tetrahydroftalovou a/nebo anhydridů těchto kyselin, přičemž obsah alfa,beta-nenasycené kyseliny nebo jejího anhydridu je minimálně 10 a maximálně 90 mol %, 10 až 60 hmot. dílů sloučeniny obsahující nejméně 1 esterový zbytek typu



kde R je H nebo  $\text{CH}_3$ -, 5 až 40 hmot. dílů vinylického monomeru o teplotě varu nejméně 73 °C a teplotě tání maximálně 20 °C a 5 až 40 hmot. dílů sloučeniny nesoucí v molekule alespoň 2 nenasycené zbytky typu



Nenasycené polyestery na bázi kyseliny 4-chlor- $\Delta^4$ -tetrahydroftalové vznikají esterifikací dvoj- a vícemocných alkoholů při teplotách mezi 100 až 250 °C, uvedenou kyselinou a kyselinou nenasycenou. Z alfa,beta-nenasycených kyselin resp. anhydridů je nejpoužívanější maleinanhydrid, běžná je i kyselina fumarová, ale jsou popsány i polyestery obsahující kyselinu itakonovou, mesekonovou, citrakonovou a akonitovou. Dvoj- a vícemocné alkoholy těmito kyselinami esterifikované jsou především glykoly jako např. etylenglykol, diethylenglykol, propan- a butandioly, 1,6-hexandiol, neopentylglykol, deriváty difenylolpropanu nebo difenylolmetanu vzniklé hydrogenací dianu nebo adicí etylen- nebo propylenoxidu, dále cyklohexandiol-1,2 a další. Z vícemocných alkoholů jsou nejobvyklejší glycerin, trimetylolpropan a trimetylolletan a pentaerytrit. Vzniklé nenasycené polyestery se po skončení esterifikace stabilizují přidávkou 0,001 až 0,5 hmot. dílu inhibitorů polymerace, kterými jsou nejčastěji vícemocné fenoly nebo jejich estery, jako např. hydrochinon nebo terc.-butylpyrokatechin.

Pro lepší manipulaci a vytvrzování se hotové nenasycené polyestery rozpouštějí ve vinylických monomerech, se kterými při vytvrzování nenasycené zbytky polyesteru kopolymerují. Nejběžnější je styren, vinyltoluen, vinylpyrolidon, dále alfa-metylstyren, příp. divinylbenzen, vinylpyridin a další aromatické a heterocyklické vinylické sloučeniny a vinylestery organických kyselin.

Další důležitou složkou fotopolymerních směsí jsou mono-, di- a polyestery kyseliny akrylové nebo metakrylové, které urychlují vytvrzování. Mohou to být estery jedno-, dvoj- nebo vícemocných alkoholů jako jsou etyl, butylakrylát, etylenglykol-, neopentylglykol-, 1,6-hexandiol-, dianoldiakryláty, glycerin-, trimetylolpropan-, pentaerytrittriakryláty nebo polyestery vzniklé esterifikací epoxidových (epoxyakryláty), uretanových (uretanakryláty) nebo polyesterových (polyesterakryláty) nízkomolekulárních pryskyřic kyselinou akrylovou nebo metakrylovou.

Výrazem sloučenina nesoucí alespoň 2 nenasycené allyléterové zbytky se rozumějí v podstatě dva typy sloučenin. Prvý typ vzniká éterifikačními nebo přeéterifikačními reakcemi. Jsou to v první řadě allylové étery vícemocných alkoholů jako např. etylenglykol-, neopentylglykol- a 1,6-hexandiol-diallyléter, glycerindiallyl- a triallyléter, trimetylolpropan triallyléter, pentaerytritoldiallyléter, sorbitoltetraallyléter, nebo směs allyléterů vzniklých éterifikací hexametylolmelaminu allylalkoholem a obdobné deriváty formaldehydu s močovinou, dikyandiamidem nebo guanidinem.

Do druhé skupiny možno zaředit sloučeniny vzniklé esterifikací karboxylových skupin allylglycidyléterem. Sem patří produkt reakce 1 molu kyseliny fumarové se 2 moly zmíněného allylglycidyléteru a obecně reakční produkty allylglycidyléteru s polyestery obsahujícími nejméně 2 karboxylové skupiny v molekule. Takovým polyesterem je např. produkt reakce 1 molu pentaerytritu se 4 moly maleinanhydridu esterifikovaný pak 4 moly allylglycidyléteru, dále obdobný produkt reakce 2 molů trimelitanhydridu s 1 molem neopentylglykolu a 4 moly allylglycidyléteru nebo 1 molu dianbisglycidyléteru se 2 moly ftalimidu, 2 moly maleinanhydridu a 2 moly allylglycidyléteru, nebo 1 molu maleinanhydridu a 1 molu trimelitanhydridu s 1 molem neopentylglykolu a 3 moly allylglycidyléteru, nebo 1 molu kyseliny adipo-

vé a 2 molů dietylglykolu se 2 moly maleinanhydridu a 2 moly allylglycidyléteru nebo 1 molu pyromelitdianhydridu s 1 molem etanolaminu, 1 molem maleinanhydridu a 3 moly allylglycidyléteru. Číslo kyselosti takto allylovaných polyesterů je nižší než 60 mg KOH/g.

Fotopolymerní směs může obsahovat plniva a organické i anorganické pigmenty. Z plniv jsou nejběžnější různé formy síranu barnatého a uhličitanu vápenatého. Typickými příklady pigmentů pro fotopolymerační kompozice jsou titanové a zinečnaté běloby, kysličníky železa, pigmenty ftalocyaninové, např. pigmentová moff 15, dále chromová žluť, rubínová červen, rhodaminové barvy a další.

Jako iniciátory fotopolymerace slouží především aromatické ketony, případně halogenované, benzoin a jeho deriváty, hlavně pak jeho alkylétery, xanthony, halogenované xanthony a thioxanthony, a to v množství 0,05 až 5 %. Zvýšené rychlosti vytvrzování na vzduchu se dosáhne přidávkou 0,05 až 5 % terc.aminu, zvláště ve spojení s benzofenonem. Podstatu výsledku nejlépe objasní příklady provedení.

#### P ř í k l a d 1

3,5 g nenasyčeného polyesteru vzniklého esterifikací 4 molů kyseliny 4-chlor- $\Delta^4$ -tetrahydroftelové, 1 molu maleinanhydridu s 5,5 moly etynglykolu do čísla kyselosti 42,3 mg KOH/g po stabilizaci 0,02 % hydrochinonu bylo rozpuštěno v 1,5 g styrenu a smícháno s 3,25 g epoxyakrylátového polyesteru vzniklého esterifikací 1 molu maleinanhydridu, 2 molů kyseliny akrylové se 2 moly dian- bis(glycidyléteru) do čísla kyselosti 9 mg KOH/g, stabilizovaného 0,05 % p-metoxyfenolu a rozpuštěného v 1,75 g styrenu a 3 g polyesteru, který byl připraven z 1 molu neopentylglykolu, 1 molu anhydridu kyseliny trimelitové, 1 molu maleinanhydridu a 3,2 molu allylglycidyléteru o číslu kyselosti 35,2 mg KOH/g. Na 100 hmotnostních dílů kompozice byly přidány 2 hmotnostní díly komerčního fotoiniciátoru Irgacure 651. Z kompozice připraven nátěrový film na skleněné desce nanášecím pravítkem 0,24 a vytvrzen ozářením laboratorním zářičem IST - mono, maximum záření v oblasti 197,4  $\mu$ m (výrobce fa Hildebrand, MSR). Po 52 s ozáření vykázal vzorek tvrdost tužkou 11, po 98 s stupeň 13.

#### P ř í k l a d 2

K 2,1 g nenasyčeného polyesteru jako v příkladu 1 rozpuštěného v 0,9 g vinyltoluenu, přidány 4 g neopentylglykoldiakrylátu, 3 g pentaerytrittriakrylátu a 3 g tetraallyloxysorbitu. Kompozice iniciovaná hmotnostně 5 % iniciátoru Irgacure 651 a film vytvrzený jako v příkladu 1 vykázal tvrdost tužkou 12, resp. 13.

#### P ř í k l a d 3

Připraven nenasyčený polyester z 1 molu anhydridu kyseliny 4-chlor- $\Delta^4$ -tetrahydroftelové, 1 molu maleinanhydridu a 2 molů kyseliny itakonové, 2 molů neopentylglykolu a 2,4 molu dietylglykolu. Polyester vykázal číslo kyselosti 36,2 mg KOH/g. Po stabilizaci 0,02 % terc-butylpyrokatechinu bylo 5 g nenasyčeného polyesteru rozpuštěno ve 2 g styrenu a k rozstoku přidán 1 g vinylpyrolidonu, 1 g 2-etylhexylakrylátu, 2 g reakčního produktu 1 molu diisokyanátodifenylmetanu se 2 moly neopentylglykolu, který byl esterifikován 2 moly kyseliny akrylové do č. kys. 5,2 mg KOH/g a nakonec 2 g reakčního produktu pentaerytritrtetra-maleinátu esterifikovaného 4 moly allylglycidyléteru o číslu kyselosti 25,2 mg KOH/g. Nátěrový film z kompozice iniciované 3 hmot % iniciátoru Irgacure 651 připravený postupem podle příkladu 1 vykázal tvrdost tužkou 11, resp. 13.

## P ř í k l a d 4

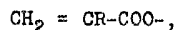
4 g nenasyceného polyesteru podle příkladu 3 rozpuštěného ve 2 g styrenu a 1 g vinylacetátu, přidány 2 g reakčního produktu 1 moly kyseliny sebakové a 2 moly diethylenglykolu esterifikovaného 2 moly kyseliny akrylové do čísla kyselosti o číse kyselosti 2,1 mg KOH/g, 1 g metylmetakrylátu a 3 g produktu esterifikace hexametylolmelaminu nadbytečným allylalkoholem a zahuštěného evakuací rozpouštědel. Nátěrový film připravený z kompozice iniciované 4 % iniciátoru Irgacure 651 připravený postupem podle příkladu 1 vykázal povrchovou tvrdost tužkou 12, resp. 14.

## P ř í k l a d 5

Ve 13 g kompozice podle příkladu 1 bylo dispergováno 2 g sráženého síranu barnatého a 0,65 g organického pigmentu Heliogengrün (výrobce BASF), vzniklá směs iniciována hmotnostně 5 % iniciátoru Irgacure 651 a vytvrzena postupem podle příkladu 1. Film vykázal povrchovou tvrdost 11, resp. 14,

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Fotopolymerní kompozice vytvrzující se po přidavku známých iniciátorů fotopolymerace po ozáření ultrafialovým zářením, případně plněná známými anorganickými plnivy, vyznačená tím, že obsahuje 10 až 60 hmot. dílů nenasyceného polyesteru připravitelného esterifikací dvoj- a/nebo vícemocných alkoholů, obsahujících 2 až 4 hydroxylové skupiny, směsí alfa, beta-nenasycené kyseliny o počtu atomů C 4 až 6 s kyselinou 4-chlor-4'-tetrahydroftalovou a/nebo anhydridů těchto kyselin, přičemž obsah alfa, beta-nenasycené kyseliny nebo jejího anhydridu je minimálně 10 a maximálně 90 % mol, 10 až 60 hmot. dílů sloučeniny obsahující nejméně 1 esterový zbytek typu



kde R je H nebo  $\text{CH}_3$ -, 5 až 40 hmot. dílů vinylického monomeru o teplotě varu nejméně 73 °C a teplotě tání maximálně 20 °C, a 5 až 40 hmot. dílů sloučeniny nesoucí v molekule alespoň 2 nenasycené zbytky typu

