



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 164837

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁸ C 07 F 9/53, C 08 F 2/50

(21) Patentsøknad nr. 822860
(22) Inngivelsesdag 23.08.82
(24) Løpedag 23.08.82
(62) Avdelt/utskill fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Viderefølingsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 25.02.83
(44) Utlegningsdag 13.08.90

(71)(73) Søker/Patenthaver BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen/Rhein,
DE.

(72) Oppfinner ANDREAS HENNE, Ludwigshafen,
ANTON HESSE, Weinheim,
MANFRED JACOBI, Frankenthal,
GUNNAR SCHORNICK, Neuleiningen,
RUDOLF VYVIAL, Ludwigshafen,
KLAUS HOLOCH, Bobenheim/Roxheim,
DE.

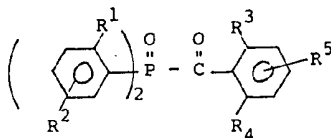
(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 24.08.81 DE, nr. 3133419.

(54) Oppfinnelsens benevnelse ACYLFOSFINOKSYDER, SAHT ANVENDELSE DERAV.

(57) Sammendrag

Acylfosfinoksyder med den generelle formel



hvor

R¹ er en metyl- eller etyl-gruppe,

R² er en forgrenet eller lineær alkylgruppe, et kloratom, en
alkoksygruppe eller et hydrogenatom,

R³ og

R⁴ er innbyrdes like eller forskjellige og er en alkyl-, alkok-
sy- eller alkyltio-gruppe eller et kloratom, og

R⁵ er et hydrogenatom, et kloratom, en alkoksy- eller alkyltio-
gruppe eller en alkylgruppe. Disse acylfosfinoksyder anven-
des som fotoinitiatorer for fotopolymeriserbare masser.

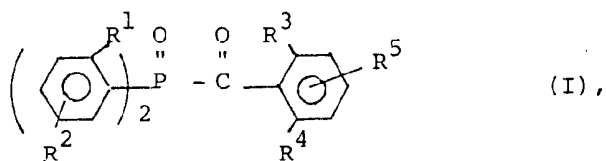
(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) alment tilgjengelig patentsøknad nr. 792333,
Europeisk (EP) patentsøknad, publ.nr. 0007086,
BRD (DE) off.skrift nr. 2909994.

Foreliggende oppfinnelse vedrører nye acylfosfinoksydforbindelser og deres anvendelse som fotoinitiatorer i fotopolymeriserbare masser, så som overtrekksmidler, lakker, trykkfarver, umettede polyesterformmasser så vel som oppteigningsmaterialer.

Fra BRD-off.skrifter 28 30 927 og 29 09 994, og også fra de europeiske patentsøknader nr. 7086 og 7508, er allerede acylfosfinoksydforbindelser og deres anvendelse som fotoinitiatorer kjent. Etter BRD-off.skrift 29 09 994 kan også pigmenterte lakkfilmer herdes ved hjelp av de der beskrevne acyldifenylfosfinoksydforbindelser med ultrafiolett lys. For herding av trykkfarver og pigmenterte lakker er det imidlertid behov for fotoinitiatorer som tillater lysharding i enda tykkere sjikt enn de forbindelser som er beskrevet i BRD-off.skrift 29 09 994.

Det ble overraskende funnet at pigmenterte lakker og trykkfarver kan herdes i høyere sjikt-tykkelser med slike acyldifenylfosfinoksyder som i 2-stilling i den fosforfaste fenylring bærer en metyl- eller etyl-substituent. Ytterligere substituenten i fenylkjernen forandrer ikke denne virkning.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er acylfosfinoksyder med den generelle formel (I)



hvor den med gruppene R^1 og R^2 substituerte fenylgruppe er en 2-metylfenyl- eller en 2,5-dimetylfenylgruppe og den med gruppene R^3 , R^4 og R^5 substituerte fenylgruppe er en 2,5-dimetylfenyl-, 2,4,6-trimetylfenyl-, 2,3,6-trimetylfenyl-, 2,6-dimetoksyfenyl-, 2,6-diklorfenyl-, 2,6-bis(metyltio)fenyl, 2,6-dimetyl-4-tert.-butylfenyl- eller 2,6-dimetyl-4-oktylfenylgruppe.

164837

2

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er videre anvendelse av acylfosfinoksydene med den generelle formel (I) som fotoinitiatorer i fotopolymeriserbare masser, f.eks. for overtrekksmidler, lakker, trykkfarver, og også for fremstilling av plast-formdeler på basis av umettede polyesterharpikser, hvorved disse acylfosfinoksyder eventuelt også kan anvendes i kombinasjon med sekundære eller tertiære aminer, andre fotoinitiatorer eller initiatorer for termisk polymerisasjon.

Som eksempler på forbindelser i henhold til oppfinnelsen kan nevnes:

2,4,6-trimetylbenzoyl-bis(o-tolyl)fosfinoksyd,
2,6-dimetoksybenzoyl-bis(o-tolyl)fosfinoksyd,
2,6-dimetyl-4-tert.-butyl-bis(o-tolyl)fosfinoksyd,
2,4,5-trimetylbenzoyl-bis(2,5-dimetylfenyl)fosfinoksyd.

Fremstillingen av substansene i henhold til oppfinnelsen kan foregå på lignende måte som beskrevet i BRD-off.skrift 29 09 994. Fremstillingen av de dertil nødvendige bis-(o-alkylfenyl)-alkoksyfosfiner er eksempelvis beskrevet i BRD-off.skrift 31 02 344.

Acylfosfinoksyd-forbindelsene i henhold til oppfinnelsen fremviser svært god reaktivitet som fotoinitiatorer for fotopolymeriserbare monomerer med minst én C=C-dobbeltbinding og blandinger av slike med hverandre og med kjente additiver. Acylfosfinoksyd-forbindelsene i henhold til oppfinnelsen egner seg spesielt godt som fotoinitiatorer i fotopolymeriserbare masser for overtrekk, lakker, trykkfarver og oppteigningsmaterialer.

Med hensyn til gulning av de således oppnådde lakker, henholdsvis overtrekk, er de overlegent bedre enn de kjente fotoinitiatorer, f.eks. det fra BRD-utl.skrift 22 61 383 kjente benzil-dimetylketal. Ved herding av pigmenterte sjikt kan det uthers tykkere sjikt med forbindelsene i henhold til oppfinnelsen enn med de i BRD-off.skrift 29 09 994 beskrevne acylfosfinoksyd-forbindelser.

Acylfosfinoksyd-forbindelsene i henhold til oppfinnelsen er dessuten svært fordelaktig anvendbare som fotoinitiatorer ved lysherding av styreniske polyesterharpikser, som eventuelt kan inneholde glassfibre og andre hjelpestoffer.

Egnet som fotopolymeriserbare monomerer er de vanlige forbindelser og stoffer med polymeriserbare C-C-dobbeltbindinger, som er aktivert med f.eks. aryl-, karbonyl-, amino-, amid-, amido-, ester-, karboksy- eller cyanid-grupper, halogenatomer eller ytterligere C-C-dobbelt- eller C-C-tredobbelt-bindinger. Eksempelvis kan nevnes vinyletere og vinylestere med 3 til 10, fortrinnsvis 4 til 8, karbonatomer, vinylaromatiske forbindelser, så som styren, vinyltoluen, akrylsyre og metakrylsyre og også deres estere med en- eller fler-verdige alkoholer med inntil 20, fortrinnsvis 1 til 8, karbonatomer, så som f.eks. metylmetakrylat, 2-hydroksyetylakrylat, 2-hydroksyetylmetakrylat, butan-1,4-dioldiakrylat og heksan-1,6-dioldiakrylat, nitriler og amider av akrylsyre henholdsvis metakrylsyre, malein- og fumar-estere av alkoholer med 1 til 20, fortrinnsvis 1 til 8, hydrokarbonatomer, så som f.eks. fumarsyredietyleter, og også N-vinylforbindelser, så som N-vinylpyrrolidon, N-vinylkaprolaktam og N-vinylkarbazol, og allylestere så som diallylftalat.

Som fotopolymeriserbare høyeremolekylære forbindelser er eksempelvis egnet: umettede polyestere, fremstilt fra α, β -umettede dikarboksylysyrer, så som maleinsyre, fumarsyre eller itakonsyre, eventuelt i blanding med mettede henholdsvis aromatiske dikarboksylysyrer så som adipinsyre, ftalsyre eller tereftalsyre, ved omsetning med alkandioler så som etylenglykol, propylenglykol, butandiol, neopentylglykol eller oksalkylert bisfenol A; epoksydakrylater, fremstilt fra akryl- eller metakrylsyre og aromatiske eller alifatiske diglycidetere og uretanakrylater (f.eks. fremstilt fra hydroksyalkylakrylater og polyisocyanater) og også polyesterakrylater (f.eks. fremstilt

fra hydroksylgruppeholdige mettede polyestere og akryl- eller metakryl-syre).

De fotopolymeriserbare forbindelser, hvis sammensetning fagfolk er fortrolig med for de aktuelle anvendelsesformål, kan på kjent måte være tilsatt mettede og/eller umettede polymerer og også ytterligere additiver så som inhibitorer mot termisk polymerisasjon, paraffin, pigmenter, farvestoffer, peroksyder, prosesshjelpemidler, fyllstoffer og glassfibre, og også stabilisatorer mot termisk eller fotokjemisk nedbrytning.

Slike blandinger er kjent for fagfolk. Art og mengde av tilsetningen avhenger av det aktuelle anvendelsesformål. Acylfosfinoksydforbindelsene i henhold til oppfinnelsen blir ved dette i alminnelighet tilsatt i en konsentrasjon på 0,01 til 15 vekt%, fortrinnsvis 0,05 til 5 vekt%, basert på den fotopolymeriserbare masse. De kan eventuelt kombineres med befordrere som fjerner den hemmende innvirkning av luftoksygenet på fotopolymeriseringen.

Slike befordrere, henholdsvis synergistiske midler, er eksempelvis sekundære og/eller tertiære aminer, så som metyldi- etanolamin, dimetyletanolamin, trietylamin, trietanolamin, p- dimetylamino-benzosyre-etylester, benzyl-dimetylamino, dimetyl- aminoetylakrylat, N-fenylglycin, N-metyl-N-fenylglycin og analoge forbindelser som er kjent for fagfolk. Til befordring av utherdningen kan det videre anvendes alifatiske og aromatiske halogenider så som 2-klormetyl-naftalen, 1-klor-2-klormetyl- naftalen og også eventuelt radikaldannere, så som slike som i alminnelighet anvendes som initiatorer for den termiske polymerisering, f.eks. peroksyder, azo-forbindelser og også C-C- labile forbindelser, som kan tilsettes i mengder på inntil 15 vekt%, basert på den fotopolymeriserbare masse, og som er kjent for fagfolk.

Videre kan acylfosfinoksydforbindelsene, eventuelt i nær- vær av de ovenfor beskrevne synergistiske forbindelser og be- fordrere, anvendes i kombinasjon med andre fotoinitiatorer til lysherdning av overtrekk, lakker, trykkfarver, eller til fotosen- sible oppteigningsmaterialer, så som f.eks. fotopolymeriserbare trykkplater, og i styreniske polyesterharpikser. Slike foto- initiatorer er f.eks. aromatiske ketoner så som benzilketaler, benzoinetere, benzoinestere, C₁- til C₃-alkyl-, klor- eller

klormetyl-substituerte tio-xantoner, de i BRD-off.skrift 30 20 092 beskrevne acylfosfiner og også de fra BRD-off.-skrifter 28 30 927 og 29 09 994 kjente acylfosfinoksyder og acylfosfinsyreestere. Egnede forbindelser er videre aromatiske disulfider og naftalensulfoklorider, og også eventuelt ytterligere egnede forbindelser som er kjent for fagfolk.

Som strålingskilder for lys som utløser polymerisering i slike blandinger anvender man i alminnelighet slike som fortrinnsvis sender ut lys i absorpsjonsområdet for forbindelsene i henhold til oppfinnelsen, d.v.s. mellom 230 og 450 nm. Spesielt egnet er kvikksølv-lavtrykkstråler, -middeltrykkstråler og -høytrykkstråler og også superaktiniske lysstoffrør eller impulsstråler. De nevnte lamper kan eventuelt være dotert.

En spesiell fordel med acylfosfinoksydene i henhold til oppfinnelsen er at de egner seg som fotoinitatorer som er slik at fotopolymerisasjonen er mulig med lyskilder med lengre bølglengder, og som derfor er ufarlige, så som lysstoffrør, henholdsvis herding med sollys.

I de etterfølgende eksempler er deler og prosenter, der som ikke annet er angitt, basert på vekt. Volumdeler forholder seg til deler som liter til kilogramm.

Eksempler på forbindelser i henhold til oppfinnelsen er - uten at dette skal ses som noen begrensning - oppført i tabell 1.

Til sammenligning anføres de i tabell 2 angitte forbindelser fra BRD-off.skrift 29 09 994.

164837

Tabell 1

Acylfosfinoksyd-forbindelser
i henhold til oppfinnelsen:

	Smeltepunkt	Analyse		
		C	H	P
1	155 - 159°	Beregnet: 76,6 funnet : 75,3	6,65 6,8	8,24 7,95
2	137 - 139°	beregnet: 77,23 funnet : 77,0	7,18 7,2	7,67 7,3
3	173 - 177°	beregnet: 70,05 funnet : 68,8	5,84 5,8	7,87 7,6
4	116 - 120°	beregnet: 77,51 funnet : 77,5	7,42 7,3	7,42 7,3

Tabell 2

Til sammenligning fremtrukne forbindelser fra DE off.skrift 29 09 994

	Smeltep.	Kokep.	Analyse
I	94°	-	C beregnet: 75,86 funnet : 75,6
II	93-108°	-	H beregnet: 6,03 funnet : 6,1
III	135-136°	-	P beregnet: 8,91 funnet : 8,9
IV	22-24°	150-3°/ 0,01 mm	C beregnet: 63,32 funnet : 63,0
V	<20°	114°/ 0,1 mm	H beregnet: 4,59 funnet : 4,6
			P beregnet: 68,35 funnet : 68,1
			C beregnet: 62,68 funnet : 62,5
			H beregnet: 7,84 funnet : 7,8
			P beregnet: 11,57 funnet : 11,2

164837

164837

8

Eksempel 1

Fremstilling av 2,4,6-trimetylbenzoyl-bis(o-tolyl)fosfinoksyd:

Til 91,5 vektdeler 2,4,6-trimetylbenzoesyreklorid i 100 volumdeler dioksan ble det ved tilbakeløpstemperatur i løpet av 2 timer tildryppet 122 deler bis(o-tolyl)-metoksyfosfin. Deretter ble det etter-rørt i 5 timer under tilbakeløp, avkjølt til romtemperatur, avfiltrert og omkrystallisert fra toluen.

Utbytte 116,9 deler (62 % av teoretisk)

Smeltepunkt: 155 til 159°

Analyse: beregnet: C 76,6 % H 6,65 % P 8,24 %

funnet : C 75,3 % H 6,8 % P 7,95 %

Eksempel 2

Ved forestring av 143 deler tetrahydroftalsyreanhydrid og 175 deler maleinsyreanhydrid med 260 deler dietylglykol ble det først oppnådd en umettet polyesterharpiks, hvorfra det etter tilsetning av 0,01 % hydrokinon ble fremstilt en 64 %-ig løsning i styren.

For de ultraviolette herdningsforsøk ble det til 100 deler av denne løsning satt 20 deler styren, 30 deler titandioksyd (RN 57) og 1,5 deler fotoinitiator, og lakken ble påført på en glassplate med en filmpåføringsinnretning (spaltebredde 100 μm).

Etter avlufting i ca. ett minutt ble filmen bestrålt i 20 sekunder med kvikksølv-høytrykkslamper (30 watt/cm buelengde, Philips HTQ 7) som er anordnet i en avstand av 15 cm over objektet.

Gjennomherdingen ble bestemt ved måling av pendeldempingen etter König (DIN 53 47). Resultatene er sammenstilt i tabell 3.

I en 2. forsøksrekke ble den ovenfor beskrevne løsning påført på glassplater i tykkere sjikt (spaltebredde 400 μm) med en filmpåføringsinnretning, og ble bestrålt som beskrevet foran.

Etter utherdningen ble filmen trukket av, vasket med acetone og tykkelsen på den utherdete film bestemt. Dette mål for den utherdete sjikttykkelse er likeledes oppført i tabell 3.

Som tabellen viser er forbindelsene 1 og 4 tydelig bedre med hensyn til sin herdevirkning for pigmenterte polyesterlakker enn sammenligningsforbindelsene I og IV.

Tabell 3

Ultrafiolett herding av pigmenterte umettede polyesterharpikser

Initiator	Pendeldemping	gjennomherdbare sjikttykkelse
	etter König (S)	(μm)
I	72	170
4	70	160
I	63	100
IV	26	80

Eksempel 3

1,5 deler av fotoinitiatoren som skulle sammenlignes ble, hver gang, løst i en blanding av 56 deler av et omsetningsprodukt av bisfenol-A-diglycidyleter og akrylsyre, 44 deler heksandioldiakrylat, 30 deler titandioksyd (rutil) og 3 deler metyldietanolamin.

Lakken ble påført på glassplater med en filmpåføringsinnretning (spaltebredde $100\ \mu\text{m}$), og herdet ved en båndhastighet på 5 m/min. under en kvikksølv-høytrykkslampe (100 watt/cm bue-lengde, original Hanau Q 67 19), som var anordnet i en avstand på 10 cm over båndet.

Gjennomherdingen ble bestemt ved måling av pendeldempingen etter König (DIN 53 147). Resultatene er sammenstilt i tabell 4.

I en annen forsøksrekke ble den ovenfor beskrevne lakk påført på glassplater med en filmpåføringsinnretning ($400\ \mu\text{m}$), og herdet som tidligere beskrevet, dog med en båndhastighet på 10 m/min.

Etter utherdingen ble filmen trukket av, vasket med acetone og tykkelsen bestemt på den utherdete film. Dette mål for den utherdete sjikttykkelse er likeledes oppført i tabell 4.

164837

10

Tabell 4

Initiator	Pendeldemping (sekunder)	Herdbar sjikttykkelse (μ m)
1	60	160
2	59	160
I	55	100
II	55	90
III	56	90
IV	53	70
V	Rynket overflate	20

Forbindelsene 1 og 2 er 50 til 100% bedre enn de til sammenligning anvendte forbindelser I til V for de herdbare sjikt av pigmenterte lakker.

Eksempel 4

Til måling av herde-effekten ble temperatur-forløpet i en umettet polyesterharpiks (UP-harpiks) opptegnet under den ultrafiolette belysning. For dette formål dyppet man en med et voks-sjikt overtrukket termoføler, som var forbundet med en temperatur-skriver (® Tasto Therm Script 3 N, Standardfühler T 300 fra Deutsche Gulton GmbH), i et med 10 g UP-harpiks fylt hvitblikklokk med en diameter på 5 cm (sjikttykkelse for UP-harpiksen 4,8 mm). For å unngå varmetap under ultrafiolett-bestrålingen var lokket innhyllet i polyuretanharpiksskum. Som strålingskilde tjente et ultrafiolett-felt av 5 lysstoffrør (TLAK 40 W/05, Philips) ved siden av hverandre. Avstanden stråler/UP-harpiksoverflate var 8,5 cm.

Fra de registrerte temperatur/tid-kurver ble som karakteristiske størrelser for herde-effekten tatt ut herdetiden $HZ_{25^{\circ}\text{C}-T_{\text{maks.}}}$ og den maksimalt oppnådde herdetemperatur $T_{\text{maks.}}$. Som herdetid gjelder tidsrommet hvor prøvetemperaturen stiger fra 25°C til $T_{\text{maks.}}$.

Polyesterharpiksen, som eksemplene og sammenligningseksemplene ble gjennomført med, var en med 0,01 % hydrokinon stabilisert, 65 %ig styrenisk løsning av en umettet polyester av maleinsyre, o-ftalsyre, etylenglykol og propylenglykol-1,2 i molforholdet 1:2:2,3:0,70. Den umettede polyester hadde et syretall på 50.

Tabell 5

Herde-effekt for forskjellige forbindelser

Forbindelse	Herde-effekt	
	$HZ_{25^{\circ}-T_{maks.}}$	$T_{maks.}$
I	4 minutter 45 sek.	125 ^o
II	4 minutter 38 sek.	101 ^o
III	4 minutter 53 sek.	103 ^o
IV	7 minutter 08 sek.	112 ^o
V	8 minutter 30 sek.	103 ^o
1	4 minutter 23 sek.	122 ^o
2	5 minutter 00 sek.	121 ^o
3	5 minutter 38 sek.	108 ^o

Eksempel 5

I et bindemiddel av 65 deler av et omsetningsprodukt av bisfenol-A-glycideter og akrylsyre, og 35 deler heksan-1,6-dioldiakrylat, ble 3 deler av fotoinitiator oppløst. Den ferdige blanding ble påført på glassplater i et sjikt med en tykkelse på 60 μm og ble ført forbi under en kvikksølv-høytrykkslampe (ytelse 80 W/cm buelengde) i en avstand av 10 cm. Reaktiviteten er angitt som den maksimalt mulige transportbåndhastighet, hvorved det fremdeles blir oppnådd en neglhård ripefast utharding av overtrekket. Resultatene er sammenstillet i tabell 6.

Eksempel 6

Til en etter eksempel 4 fremstilt lakk, ble det satt 3 % metyldietanolamin. Deretter ble, som i eksempel 4, blandingen påført på glassplater og ble belyst. Resultatene er sammenfattet i tabell 6. Slik kan herdehastigheten til forbindelsene i henhold til oppfinnelsen forhøyes ved tilsetning av en aminbefordrer.

164837

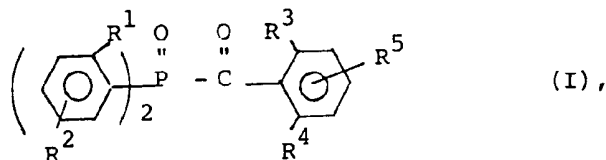
12

Tabell 6

Foto- initiator	maksimal transportbåndhastighet i m/min.		
	under luft	under inert-gass	under luft, ved tilsetning av 3 % metyldietanolamin
1	12	150	53
2	15	150	55
3	15	140	53

P a t e n t k r a v

1. Acylfosfinoksyder med den generelle formel (I)



hvor den med gruppene R^1 og R^2 substituerte fenylgruppe er en 2-metylphenyl- eller en 2,5-dimetylphenylgruppe og den med gruppene R^3 , R^4 og R^5 substituerte fenylgruppe er en 2,5-dimetylphenyl-, 2,4,6-trimetylphenyl-, 2,3,6-trimetylphenyl-, 2,6-dimetoksyphenyl-, 2,6-diklorphenyl-, 2,6-bis(metyltio)phenyl, 2,6-dimetyl-4-tert.-butylphenyl- eller 2,6-dimetyl-4-oktylphenylgruppe.

2. Anvendelse av acylfosfinforbindelsene i henhold til krav 1 som fotoinitiatorer i fotopolymeriserbare masser.

3. Anvendelse av acylfosfinforbindelsene i henhold til krav 2 i kombinasjon med sekundære eller tertiære aminer.

4. Anvendelse av acylfosfinforbindelsene i henhold til krav 1 som fotoinitiatorer i fotopolymeriserbare overtrekksmidler, lakker, trykkfarver og oppteigningsmaterialer, hvorved disse inneholder fotoinitiatoren i en konsentrasjon på 0,01 til 15 vekt%.

5. Anvendelse i henhold til krav 2 eller 3 for fremstilling av plastmasser påbasis av umettede polyesterharpikser, som eventuelt også inneholder hjelpestoffer, spesielt glassfibre og/eller fyllstoffer.

6. Anvendelse i henhold til krav 3 til 5, hvorved det som fotoinitiatorer anvendes acylfosfinforbindelser med den generelle formel (I) i kombinasjon med forbindelser av gruppen benzilketaler, benzoinetere, benzoinestere, C₁- til C₄-alkyl-, klor- eller klormetyl-substituerte tioxantoner, aromatiske disulfider, naftalensulfoklorider, acylfosfiner, acylfosfinsyre-estere, acylfosfinsulfider og andre acylfosfinoksyder som er forskjellige fra acylfosfinoksydene i henhold til krav 1.

7. Anvendelse av acylfosfinforbindelsene i henhold til krav 3 til 6 i kombinasjon med initiatorer for termisk polymerisering.