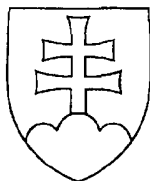


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286855

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. (2009):

C08F 2/46
G03F 7/029

- (21) Číslo prihlášky: **524-2002**
(22) Dátum podania prihlášky: **12. 10. 2000**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **5. 6. 2009**
Vestník ÚPV SR č.: **6/2009**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **99810953.2**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **20. 10. 1999**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **EP**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 10. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2002**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **25. 5. 2009**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP00/10043**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/29093**
(96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

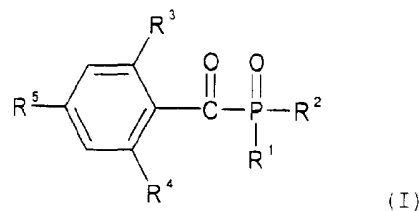
(73) Majiteľ: **CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC., Basel, CH;**

(72) Pôvodca: **Köhler Manfred, zomrel;**
Aebli Beat Michael, Basel, CH;
Holer Martin, Wallbach, CH;
Eckstein Ernst, Rheinfelden, DE;

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Fotoiniciálne prostriedky, spôsob ich prípravy a ich použitie**

(57) Anotácia:
Opisujú sa vodné nesedimentujúce suspenzie fotoiniciátora stabilné pri skladovaní obsahujúce (a) mono- alebo bisacylfosfínoxid vzorca (I), kde R^1 je C_1 - C_{20} alkyl; C_2 - C_{20} alkyl prerušený jedným alebo viacerými atómami O; C_1 - C_{20} alkoxy; fenyl- C_1 - C_4 alkyl; alebo fenyl, ktorý je nesubstituovaný alebo substituovaný C_1 - C_{20} alkylom, C_1 - C_{12} alkoxy, halogénom, cyklopentylom, cyklohexylom, C_2 - C_{12} alkenylom, C_2 - C_{18} alkydom prerušeným jedným alebo viacerými atómami O, a/alebo fenyl- C_1 - C_4 alkylom; alebo je R^1 bifenyl; R^2 je aromatická skupina alebo má rovnaký význam ako R^1 ; R^3 a R^4 sú nezávisle od seba C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy alebo halogén; a R^5 je vodík, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy alebo halogén; (b) dispergačné činidlo; (c) vodu, ktoré sú vhodné najmä vo fotopolymerezovateľných vodných prostriedkoch obsahujúcich etylénovo nenasýtené monoméry.



Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa týka vodných suspenzií fotoiniciátorov a spôsobu ich prípravy a použitia.

5

Doterajší stav techniky

Podľa doterajšieho stavu techniky je známe pridávanie prísad k polymerizovateľným prostriedkom v dispergovanej forme, to znamená vo forme emulzií alebo suspenzií, ktoré uľahčia spojenie prísad s týmito prostriedkami. Prísady sú na tento účel obvykle homogénne rozpustené v jednej fáze alebo vzájomne roztavené a potom dispergované vo vode. Napríklad US 5 196 142 a US 5 116 534 opisujú vodné emulzie antioxidantov a US 5 549 847 opisuje disperziu inhibítorov korózie. Zverejnené prihlášky US 4 965 294 a US 5 168 087 opisujú vodné emulzie fotoiniciátorov, najmä hydroxyketónov.

10

Existuje teda potreba účinných, stabilných fotoiniciátorov, ktoré je možné ľahko miešať.

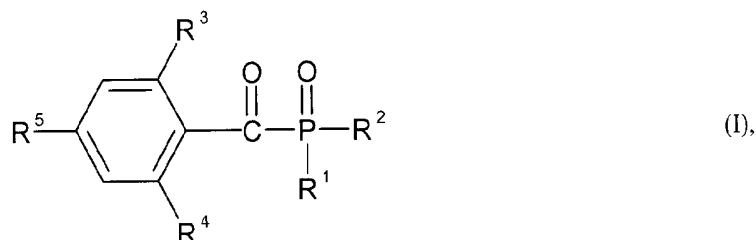
15

Podstata vynálezu

Predkladaný vynález sa týka vodných nesedimentujúcich suspenzií stabilných pri skladovaní, obsahujúcich

20

(a) aspoň jeden mono- alebo bis-acylfosfinoxid všeobecného vzorca (I)

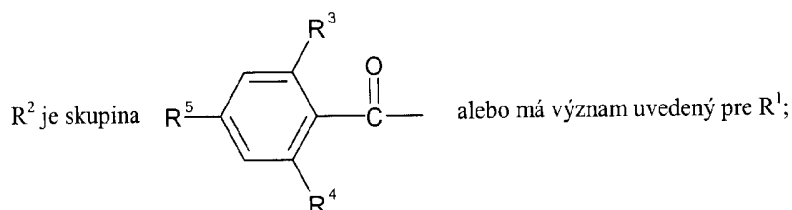


kde

R^1 je alkylová skupina obsahujúca 1 až 20 atómov uhlíka; alkylová skupina obsahujúca 2 až 20 atómov uhlíka prerušená jedným alebo viacerými atómami kyslíka; alkoxy skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka; fenylalkylová skupina obsahujúca v alkylovej časti 1 až 4 atómy uhlíka; alebo fenylová skupina, ktorá je nesubstituovaná alebo substituovaná alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 20 atómov uhlíka, alkoxy skupinou obsahujúcou 1 až 12 atómov atómov uhlíka, atómom halogénu, cyklopentylovou skupinou, cyklohexylovou skupinou, alkenylovou skupinou obsahujúcou 2 až 12 atómov uhlíka, alkylovou skupinou obsahujúcou 2 až 18 atómov uhlíka prerušenou jedným alebo viacerými atómami kyslíka a/alebo fenylalkylovou skupinou obsahujúcou v alkylovej časti 1 až 4 atómy uhlíka; alebo R^1 je bifenylylová skupina;

25

30



R^3 a R^4 sú každá nezávisle od seba alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, alkoxy skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka alebo atóm halogénu; a

R^5 je atóm vodíka, alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, alkoxy skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka alebo atóm halogénu;

35

(b) najmenej jednu dispergačnú prísadu;

(c) vodu; a prípadne

(d) ďalšie prísady.

Alkylová skupina obsahujúca 1 až 20 atómov uhlíka je lineárna alebo rozvetvená skupina, napríklad alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, 1 až 8 atómov uhlíka, 1 až 6 atómov uhlíka alebo 1 až 4 atómy uhlíka. Medzi príklady patrí metylová skupina, etylová skupina, propylová skupina, izopropylová skupina, *n*-butylová skupina, *sek*-butylová skupina, izobutylová skupina, *terc*-butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina, heptylová skupina, 2,4,4-trimetyl-pentylová skupina, 2-etylhexylová skupina, ok-

40

tylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, undecylová skupina, dodecylová skupina, tetradecylová skupina, pentadecylová skupina, hexadecylová skupina, heptadecylová skupina, oktadecylová skupina, nonadecylová skupina a ikozanylová skupina. R¹ je napríklad skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, najmä alkylová skupina 1 až 8 atómov uhlíka, výhodne rozvetvená oktylová skupina, napríklad 2,4,4-trimetyl-pentylová skupina.

R³, R⁴ a R⁵ sú napríklad alkylové skupiny obsahujúce 1 až 8 atómov uhlíka, najmä alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka. Butylová skupina a najmä metylová skupina sú výhodné.

Alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka a alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka sú tiež lineárne alebo rozvetvené a majú napríklad už uvedený význam zodpovedajúci uvedenému počtu atómov uhlíka.

Alkylová skupina obsahujúca 2 až 20 atómov uhlíka prerušená jeden alebo viackrát atómom kyslíka je napríklad jeden až desaťkrát, napríklad 1 až sedemkrát alebo jeden alebo dvakrát prerušená atómom kyslíka, pokiaľ sú skupiny oddelené viac než jedným atómom kyslíka, potom sú atómy kyslíka oddelené od seba navzájom najmenej jednou metylénovou skupinou a vzniknú napríklad štruktúrne jednotky, ako je skupina -CH₂-O-CH₃, skupina -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, skupina -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, kde y = 1 až 9, skupina -[CH₂CH₂O]₇CH₂CH₃, skupina -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ alebo skupina -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃.

Alkylová skupina obsahujúca 2 až 18 atómov uhlíka prerušená jedným alebo viacerými atómami kyslíka je rovnaká, ako už bolo definované podľa zodpovedajúceho počtu atómov uhlíka.

Alkoxykupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka je lineárna alebo rozvetvená skupina a je to napríklad alkoxykupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka, 1 až 6 atómov uhlíka alebo 1 až 4 atómy uhlíka. Medzi príklady patrí metoxykupina, etoxykupina, propoxykupina, izopropoxykupina, *n*-butyloxykupina, *sek*-butyloxykupina, izobutyloxykupina, *terc*-butyloxykupina, pentyloxykupina, hexyloxykupina, heptyloxykupina, 2,4,4-trimetyl-pentyloxykupina, 2-etylhexyloxykupina, oktyloxykupina, nonyloxykupina, decyloxykupina a dodecyloxykupina, najmä metoxykupina, etoxykupina, propoxykupina, izopropoxykupina, *n*-butyloxykupina, *sek*-butyloxykupina, izobutyloxykupina, a *terc*-butyloxykupina, výhodne metoxykupina.

Alkoxykupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka a alkoxykupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka sú tiež lineárne alebo rozvetvené skupiny a majú napríklad už uvedené významy v závislosti od zodpovedajúceho počtu atómov uhlíka.

R¹ je napríklad alkoxykupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka, najmä metoxykupina alebo etoxykupina, výhodne etoxykupina.

R³, R⁴ a R⁵ sú napríklad alkoxykupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka, najmä metoxykupina.

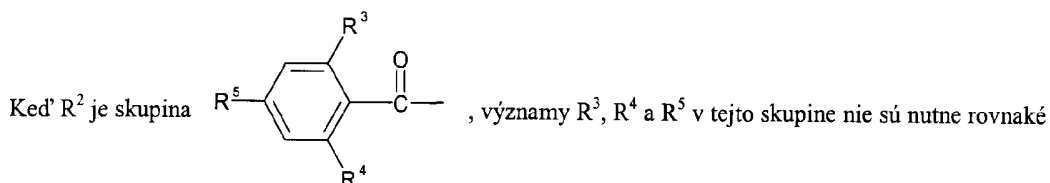
Fenylalkylová skupina obsahujúca v alkylovej časti 1 až 4 atómy uhlíka je alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka substituovaná fenylovou skupinou a je to napríklad benzylová skupina, fenyletylová skupina, α -metylbenzylová skupina, fenylpropylová skupina, alebo α,α -dimetylbenzylová skupina, najmä benzylová skupina. Fenylalkylová skupina obsahujúca v alkylovej časti 1 až 2 atómy uhlíka je výhodná.

Atómom halogénu je atóm fluóru, chlóru, brómu alebo jódu, najmä atóm chlóru alebo brómu, výhodne atóm chlóru.

Alkenylová skupina obsahujúca 2 až 12 atómov uhlíka môže byť mono- alebo polynenasýtená lineárna alebo rozvetvená skupina a je to napríklad alkenylová skupina obsahujúca 2 až 8 atómov uhlíka, 2 až 6 atómov uhlíka alebo 2 až 4 atómy uhlíka. Medzi príklady patrí alylová skupina, metylalylová skupina, 1,1-dimetylalylová skupina, 1-butenylová skupina, 2-butenylová skupina, 1,3-pentadienylová skupina, 1-hexenylová skupina, 1-oktenylová skupina, decenylová skupina a dodecenylová skupina, najmä alylová skupina. R¹ ako alkenylová skupina obsahujúca 2 až 12 atómov uhlíka je napríklad alkenylová skupina obsahujúca 2 až 12 atómov uhlíka je napríklad alkenylová skupina obsahujúca 2 až 8 atómov uhlíka, 2 až 6 atómov uhlíka alebo najmä 2 až 4 atómy uhlíka.

R¹ ako substituovaná fenylová skupina je mono-, di- alebo trisubstituovaná skupina, najmä mono- alebo di- alebo trisubstituovaná skupina, najmä mono- alebo disubstituovaná skupina, na fenylovom kruhu.

Výhodnými substituentmi skupiny R¹ ako substituované fenylové skupiny sú alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka, najmä metylová skupina a alkoxykupina obsahujúca 1 až 6 atómov uhlíka, najmä pentoxykupina a metoxykupina.



ako významy skupín R³, R⁴ a R⁵ v druhej benzoylovej skupine zlúčeniny všeobecného vzorca (I), to znamená, že vhodné zlúčeniny všeobecného vzorca (I) zahrnujú tiež asymetrické bisacylfosfinoxydy.

Termíny „a/alebo“ v súvislosti s definíciou podľa predkladaného vynálezu neznamenajú len jednu z uve-

dených alternatív (substituentov), ale môže byť prítomných niekoľko rôznych definovaných alternatív (substituentov) zároveň, to znamená, že môžu byť prítomné zmesi rôznych alternatív (substituentov).

Výraz „aspoň (najmenej) jeden“ definuje „jeden“ alebo „viac ako jeden“ napríklad jeden dva alebo tri, výhodne jeden alebo dva.

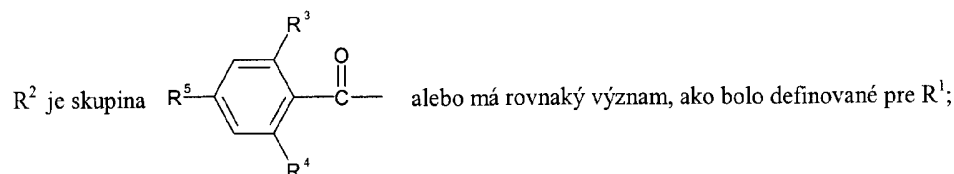
- 5 Spôsob prípravy zlúčenín všeobecného vzorca (I) je odborníkom pracujúcim v tejto oblasti známy a je dobre opísaný v literatúre. Zodpovedajúce spôsoby sú napríklad opísané v nasledujúcich dokumentoch: US 4 737 593, US 4 792 632, US 5 218 009, US 4 298 738, US 5 504 236, US 5 399 770, US 5 767 169.

- 10 Napríklad zlúčeniny všeobecného vzorca (I) obsahujúce dve benzoylové skupiny (bisacylfosfínokidy) sa môžu pripraviť napríklad dvojnásobnou acyláciou primárneho fosfínu pri použití najmenej dvoch ekvivalentov bázy a následnou oxidáciou vznikajúceho diacylfosfínu. Reakčné podmienky sú opísané v uvedených literárnych zdrojoch.

Monoacylfosfínokidy sa môžu získať analogickým spôsobom.

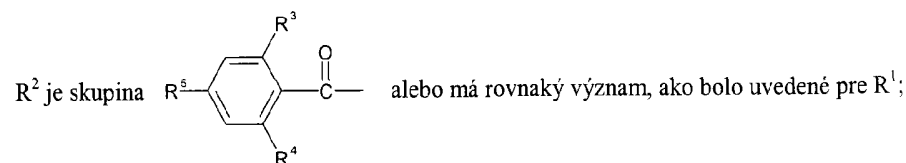
- 15 Niektoré zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sú aj komerčne dostupné, ako napríklad 2,4,6-trimetylbezoyldifenyfosfínokid (^{RTM}Lucirin TPO, BASF); bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfínokid (^{RTM}Irgacure 819, Ciba Spezialitätenchemie) a bis(2,6-dimetoxybenzoyl)-2,4,4-trimetylpentylfosfínokid (ako ^{RTM}Irgacure 1700, ^{RTM}Irgacure 1800 a ^{RTM}Irgacure 1850 v zmesi s α -hydroxyketónmi od Ciba Spezialitätenchemie).

- 20 V suspenziách podľa predkladaného vynálezu sú výhodné zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R¹ je alkylová skupina obsahujúca 1 až 20 atómov uhlíka; alkoxykupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka; alebo fenylová skupina, ktorá je nesubstituovaná alebo substituovaná -alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 12 atómov uhlíka a/alebo atómom halogénu;



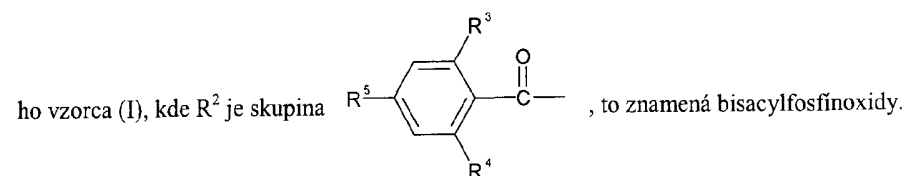
- 25 R³ a R⁴ sú každá nezávisle od seba alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka alebo alkoxykupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka; a R⁵ je atóm vodíka, alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka alebo alkoxykupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka.

- 30 Výhodné sú aj vodné suspenzie obsahujúce ako zložku (a) zlúčeninu všeobecného vzorca (I), kde R¹ je alkylová skupina obsahujúca 1 až 20 atómov uhlíka; alkylová skupina obsahujúca 2 až 20 atómov uhlíka prerušená jedným alebo viacerými atómami kyslíka; benzylová skupina; alebo fenylová skupina, ktorá je nesubstituovaná alebo substituovaná alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 20 atómov uhlíka, alkoxykupinou obsahujúcou 1 až 12 atómov uhlíka, alkoxykupinou obsahujúcou 1 až 12 atómov uhlíka a/alebo atómom halogénu;



- 35 R³ a R⁴ sú nezávisle od seba alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka, alkoxykupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka alebo atóm halogénu; a R⁵ je atóm vodíka, alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, alkoxykupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka alebo atóm halogénu.

Ako fotoiniciátory v suspenziách podľa predkladaného vynálezu sú zvlášť výhodné zlúčeniny všeobecného



Najmä je možné uviesť zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R¹ je fenylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 8 atómov uhlíka.

Zvlášť výhodné sú zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R³ a R⁴ sú alkylové skupiny obsahujúce 1 až 12 atómov uhlíka, najmä alkylové skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka alebo alkoxykupiny obsahujúce 1 až

12 atómov uhlíka, najmä alkoxy skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka.

R^5 v zlúčeninách všeobecného vzorca (I) je zvlášť alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka alebo atóm vodíka.

Výhodné zlúčeniny všeobecného vzorca (I) sú zlúčeniny, kde R^3 , R^4 a R^5 sú alkylové skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka, najmä metylové skupiny. Výhodné sú tiež zlúčeniny všeobecného vzorca (I), kde R^3 a R^4 sú alkoxy skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka, zvlášť metoxy skupiny, a R^5 je atóm vodíka.

Výhodné zlúčeniny všeobecného vzorca (I) na použitie ako fotoiniciátory podľa predkladaného vynálezu sú

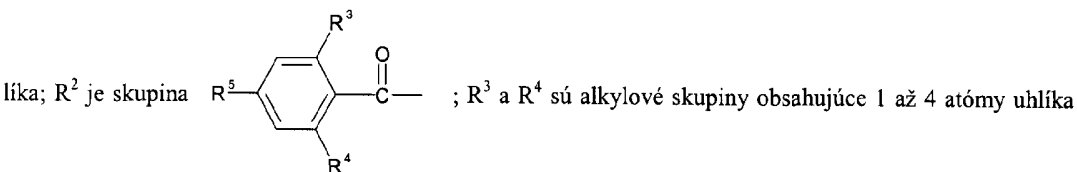
bis(2,6,-dimetoxybenzoyl)-2,4,4-trimetyl-pentylfosfinoxid;
 bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)-2,4,-dipentyl-oxifenylfosfinoxid;
 bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxid; a
 2,4,6-trimetylbenzoyldifenylfosfinoxid.

V suspenziách podľa predkladaného vynálezu sa zvlášť použijú fotoiniciátory v pevnom fyzikálnom skupenstve.

Rozumie sa, že suspenzie podľa predkladaného vynálezu môžu tiež obsahovať niekoľko zlúčenín všeobecného vzorca (I). Napríklad je výhodná suspenzia obsahujúca monoacylfosfinoxid v kombinácii s bisacylfosfinoxidom alebo obsahujúca niekoľko bisacylfosfinoxidov, napríklad zmes 2,4,6-trimetylbenzoyldifenylfosfinoxidu a bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu alebo 2,4,6-trimetylbenzoyldifenylfosfinoxidu a bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetyl-pentylfosfinoxidu alebo bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu a bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetyl-pentylfosfinoxidu alebo bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu a bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,6-trimetyl-pentylfosfinoxidu.

Výhodnými suspenziami podľa predkladaného vynálezu sú suspenzie, kde

(a) je zlúčenina vzorca (I), kde R^1 je fenylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka; R^2 je skupina



alebo alkoxy skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka; a R^5 je atóm vodíka alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka; a

(b) je alkalická soľ polymérnej karboxylovej kyseliny alebo je to polyvinylalkohol alebo modifikovaný polyakrylát.

Vhodnými dispergačnými látkami (b) sú všetky povrchovo aktívne zlúčeniny, výhodne aniónové a neionogénne povrchovo aktívne látky a polymérne dispergačné látky. Príklady dispergačných činidiel, ktoré je možné použiť podľa predkladaného vynálezu, sú nasledujúce triedy zlúčenín:

1. Aniónové povrchovo aktívne látky

1.1 Kondenzačné produkty aromatických sulfónových kyselín s formaldehydom, ako sú kondenzačné produkty formaldehydu a naftalénsulfónovej kyseliny alebo formaldehydu, naftalénsulfónovej kyseliny a benzénsulfónovej kyseliny alebo produkty kondenzácie surového krezolu, formaldehydu a naftalénsulfónovej kyseliny.

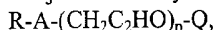
1.2 Lignosulfáty, napríklad tie, ktoré sa získajú sulfitovým alebo sulfátovým procesom. Výhodne sú niektoré z týchto látok hydrolyzované, oxidované alebo desulfonované a frakcionované pomocou známych postupov, napríklad podľa molekulej hmotnosti alebo podľa stupňa sulfonácie. Veľmi účinné sú zmesi sulfit- a sulfát-lignosulfátov.

1.3 Dialkylsulfosukcináty, kde alkylové skupiny sú rozvetvené alebo nerozvetvené, napríklad dipropylsulfosukcinát, diizobutylsulfosukcinát, diamylsulfosukcinát, bis(2-etylhexyl)sulfosukcinát alebo dioctylsulfosukcinát.

1.4 Sulfátované alebo sulfónované mastné kyseliny alebo mastné estery mastných kyselín, napríklad sulfátovaná kyselina olejová, kyselina elaidová alebo kyselina ricínolejová a ich nižšie alkylestery, napríklad etyl, propyl alebo butylestery. Veľmi vhodné sú tiež zodpovedajúce sulfátované oleje, ako je olivový olej, repkový olej a najmä ricínový olej.

1.5 Produkty reakcie etylénoxidu a/alebo propylénoxidu s nasýtenými alebo nenasýtenými mastnými kyselinami, mastnými alkoholmi, mastnými amínmi, alicyklickými alkoholmi alebo alifaticko-aromatickými uhľovodíkmi, ktoré sú na konci esterifikované anorganickou kyselinou obsahujúcou kyslík alebo viacsytnou kar-

boxylovou kyselinou. Týmito zlúčeninami sú najmä zlúčeniny vzorca



kde R je alifatický uhl'ovodík obsahujúci 8 až 22 atómov uhlíka alebo cykloalifatický, alebo alifaticko-aromatický uhl'ovodík obsahujúci 10 až 22 atómov uhlíka; A je -O-, skupina -NH- alebo skupina -CO-O-;

5 Q je kyslý zvyšok anorganickej, polybázickej kyseliny alebo zvyšok polybázickej karboxylovej kyseliny a p je číslo 1 až 20, výhodne 1 až 5. Skupina R-A- je odvodená napríklad od vyššieho alkoholu, ako je decylalkohol, laurylalkohol, tridecylalkohol, myristylalkohol, cetylalkohol, stearylalkohol, oleyalkohol, arachidylalkohol, hydroabietylalkohol alebo behenylalkohol; od mastného amínu, ako je stearylamin, palmitylamin alebo oleylamin; od mastnej kyseliny, ako je napríklad kaprylová kyselina, kaprinová kyselina, laurová kyselina, myristová kyselina, palmitová kyselina, stearová kyselina, arachidová kyselina, behenová kyselina, kokosová mastná kyselina obsahujúca 8 až 18 atómov uhlíka, decénová kyselina, dodecénová kyselina, tetradecénová kyselina, hexadecénová kyselina, olejová kyselina, linolová kyselina, linolénová kyselina, eikozénová kyselina, dokozénová kyselina alebo klupanodonová kyselina; alebo od alkylfenolov, ako je butylfenol, hexylfenol, n-oktylfenol, n-nonylfenol, p-terc-oktylfenol, p-terc-nonylfenol, decylfenol, dodecylfenol, tetradecylfenol alebo hexadecylfenol.

15 Kyselinový zvyšok Q je obvykle odvodený od nízkomolekulových dikarboxylových kyselín, ako sú kyselina maleinová, malónová, jantárová alebo kyselina sulfosukcinová, a je viazaný prostredníctvom asterového mostíka k skupine R-A-(CH₂C₂HO)_p-. Výhodne je však Q odvodený od anorganickej polybázickej kyseliny, ako je ortofosforečná kyselina alebo kyselina sírová. Kyselinový zvyšok Q je výhodne vo forme soli, napríklad vo forme soli alkalického kovu, amóniovej soli alebo amínovej soli. Medzi príklady takýchto solí patria soli sodíka, draslíka, amoniaku, trimetylamínu, etanolamínu, dietanolamínu a trietanolamínu.

20 Aniónové dispergačné činidlá sú obvykle vo forme solí s alkalickými kovmi, amóniových soli alebo vo vode rozpustných amóniových solí. Výhodne sa použijú dispergačné činidlá s nízkym obsahom elektrolytu.

25 2. Neiónové povrchovo aktívne látky

Adukty etylénoxidu z triedy adičných produktov etylénoxidu s vyššími mastnými kyselinami, nasýtenými alebo nenasýtenými mastnými alkoholmi, mastnými aminmi, merkaptánmi, amidmi mastných kyselín, alkyloamidmi mastných kyselín, alebo mastnými aminmi, alebo s alkylfenolmi alebo alkyltiofenolmi, keď tieto adukty obsahujú 5 až 100 mol etylénoxidu na mol uvedenej zlúčeniny, a tiež blokové polyméry etylénoxid-propylénoxid a adukty etyléndiamín-etylénoxid-propylénoxid. Medzi takéto neiónové povrchovo aktívne látky patria:

35 2.1 Produkty reakcie nasýtených kyselín a/alebo nenasýtených mastných alkoholov obsahujúcich 8 až 20 atómov uhlíka obsahujúcich 20 až 100 ml etylénoxidu na mol alkoholu, výhodne nasýtenej lineárnymi alkoholmi obsahujúcimi 16 až 18 atómov uhlíka obsahujúce 25 až 80 ml, výhodne 25 mol, etylénoxidu na mol alkoholu;

40 2.2 Produkty reakcie nasýtených kyselín a/alebo nenasýtených mastných kyselín obsahujúcich 8 až 20 atómov uhlíka obsahujúce 5 až 20 mol etylénoxidu na mol kyseliny;

45 2.3 Produkty reakcie alkylfenolov obsahujúcich 7 až 12 atómov uhlíka obsahujúcich 5 až 25 mol etylénoxidu na mol fenolových hydroxylových skupín, výhodne produkty reakcie mono- alebo dialkylfenolov obsahujúcich 10 až 20 mol etylénoxidu na mol fenolových hydroxylových skupín;

50 2.4 Produkty reakcie nasýtených a/alebo nenasýtených amidov mastných kyselín obsahujúcich až 20 atómov uhlíka obsahujúcich 5 až 20 mol etylénoxidu na mol amidu kyseliny, výhodne oleoylamidov obsahujúcich 8 až 15 mol etylénoxidu na mol amidu kyseliny;

55 2.5 Produkty reakcie nasýtených a/alebo nenasýtených aminov mastných kyselín obsahujúcich 8 až 20 atómov uhlíka obsahujúcich 5 až 20 mol etylénoxidu na mol aminu, výhodne oleoylamínov obsahujúcich 8 až 15 mol etylénoxidu na mol aminu;

2.6 Blokové polyméry etylénoxid-propylénoxid obsahujúce 10 až 80 % etylénoxidu, ktoré majú molovú hmotnosť 1000 až 80 000;

2.7 Adukty etylénoxid-propylénoxidom s etyléndiamínom.

3. Polymérne dispergačné látky a ochranné koloidy

60 Medzi vhodné dispergačné látky patria napríklad amfifilné kopolyméry, blokové kopolyméry a štepené alebo hrebeňové (comb) polyméry, najmä tie, ktoré sú založené na akrylovej kyseline, metakrylovej kyseline alebo ich soliach, hydroxyalkyl(met)akrylovej kyseline, aminoalkyl(met)akrylovej kyseline alebo ich soliach,

2-akrylamido-2-metylpropánsulfónovej kyseliny (AMPS) alebo jej soliach, anhydridu kyseliny maleínovej alebo jeho soliach, (met)akrylamidu alebo substituovaných (met)akrylamidoch, vinylových heterocykloch, ako je napríklad vinylpyrolidon, vinylamidazol a tiež amfifilných polyméroch obsahujúcich segmenty PEO alebo EO/PO kopolymérov.

5 Vhodnými ochrannými koloidmi sú napríklad polyvinylalkohol, polyvinylpyrolidón a ich kopolyméry. Vhodné sú tiež kopolyméry syntetických monomérov, najmä monomérov obsahujúcich karboxylové skupiny, napríklad kopolyméry 2-vinylpyrolidónu s kyselinou 3-vinylpropiónovou alebo kyselinou maleínovou a ich soli.

10 Výhodnými dispergačnými činidlami sú polyméry založené na anhydride kyseliny maleínovej, polyvinylalkohole alebo modifikovaných polyakrylátoch, napríklad alkalické soli, najmä sodné soli kopolymérov karboxylových kyselín alebo polyvinylalkoholu.

Predkladaný vynález sa tiež týka vodných suspenzií obsahujúcich ako zložku (b) polyméry založené na anhydride kyseliny maleínovej, polyvinylalkohole alebo modifikovaných polyakrylátoch, najmä soliach alkalických kovov kopolymérov karboxylových kyselín alebo polyvinylalkoholu.

15 Suspenzie podľa predkladaného vynálezu môžu tiež obsahovať zmesi rôznych dispergačných činidiel. K suspenzii podľa predkladaného vynálezu sa môžu tiež pridať ďalšie prísady (d). Medzi príklady takých prísad patria zahusťovadlá, ktoré stabilizujú disperziu. Medzi príklady vhodných zahusťovadiel patria najmä modifikované polysacharidy, ako je xantán, alginát, guar alebo látky celulózoového typu a polyakrylátové zahusťovadlá. Medzi tieto zahusťovadlá patria napríklad étery celulózy, napríklad metylcelulóza alebo karboxymetylcelulóza a heteropolysacharidy, ktoré obsahujú manózové skupiny glukurónovej kyseliny v postranných reťazcoch. Tieto zahusťovadlá sú komerčne dostupné.

20 Okrem dispergačných činidiel a zahusťovadiel suspenzie podľa predkladaného vynálezu môžu obsahovať ďalšie prísady (d), ako sú hydrotropné činidlá, napríklad močovina alebo xylénsulfonát sodný; činidlá proti zmrznutiu, ako je etylénglykol alebo propylénglykol, dietylénglykol, glycerol alebo sorbitol; zmäčadlá, ako sú polyetylénglykoly alebo glycerol; biocídy, ako je chlóracetamid, formalín alebo 1,2-benzoizotiazolin-3-ón; alebo chelatačné činidlá, ako je nitrilotriacetát sodný.

Zvlášť výhodné je pridanie biocídov, najmä fungicídov, ako zložky (d). Biocídy sa výhodne použijú v množstve 0,05 až 0,5 % hmotnostného vzhľadom na hmotnosť disperzie.

30 Predkladaný vynález sa teda tiež týka vodnej disperzie obsahujúcej zložku (d) najmenej jeden biocíd. Disperzie podľa predkladaného vynálezu môžu tiež obsahovať vhodné svetelné stabilizátory. Obzvlášť vhodné sú zlúčeniny, ktoré nemajú nepriaznivý vplyv na fotoiniciátor v disperzii. Takéto kombinácie fotoiniciátorov a svetelných stabilizátorov sú odborníkom v tejto oblasti známe a sú opísané v mnohých publikáciách. Výhodné sú napríklad zlúčeniny z triedy hydroxyfenyltriazinov alebo benzotriazolov, výhodné sú hydroxyfenyltriazíny. Tieto UV absorbéry (UVA) sa, ak je to výhodné, používajú v kombinácii so stéricky chránenými amínmi (HALS). Príklady UV absorbérov a stéricky chránených amínov sú uvedené ďalej. V suspenzii podľa predkladaného vynálezu sa môžu napríklad použiť kombinácie a) zmesi 2-[4-[(2-hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazínu a 2-[4-[(2-hydroxy-3-tridecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazínu (^{RTM}TINUVIN 400, Ciba Spezialitätenchemie AG) ako UVA a b) bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidiny)sebakátu (^{RTM}TINUVIN 292, Ciba Spezialitätenchemie AG) ako HALS. Výber UVA a/alebo HALS sa riadi absorpčnými vlastnosťami fotoiniciačnej zlúčeniny použitej v koordinácii so spektrom UVA/HALS. Výber vhodných zlúčenín je odborníkom pracujúcim v tejto oblasti jasný a je uvedený v opísaných publikáciách, napríklad v A. Valet, D. Wostratzky, Rad. Technol. Rep. 11/12 (1996) 18, a A. Valet, Progress in Organic Coatings 35 (1999) 223-233.

45 Predkladaný vynález sa teda týka už opísaných suspenzií obsahujúcich ako ďalšiu zložku (d) najmenej jeden UV absorbér a/alebo stéricky chránený amín.

Voda (c), prítomná v suspenziách podľa predkladaného vynálezu, sa výhodne pridá v deionizovanej alebo destilovanej forme, výhodne v deionizovanej forme.

50 Množstvo zložky (a) v suspenzii fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu je napríklad 10 až 80 dielov alebo 20 až 70 dielov, obzvlášť 10 až 50 dielov, napríklad 25 až 45 dielov, výhodne 40 až 50 dielov, napríklad 40 až 45 dielov. Zložka (b) sa pridá k suspenzii napríklad v množstve 0,1 až 40 dielov, 0,1 až 10 dielov, 10 až 40 dielov, 15 až 40 dielov, 1 až 10 dielov, napríklad 3 až 8 dielov, alebo 4 až 5 dielov. V závislosti od množstva zložiek (a) a (b) sa k suspenzii pridá dostatočný počet dielov zložky (c) tak, aby celkové množstvo kompozície bolo 100 dielov. Zložka (c) sa napríklad použije tak, aby sa celkové množstvo zmesi doplnilo na 100 %.

55 Množstvo prípadnej zložky (d) závisí od konkrétne použitej prísady. Množstvo bude obvykle odborníkom pracujúcim v tejto oblasti zrejme a riadi sa konkrétnym zamýšľaným použitím.

Predkladaný vynález sa týka tiež vodnej suspenzie obsahujúcej 10 až 80 dielov zložky (a); 10 až 40 dielov zložky (b); a dostatočné množstvo dielov zložky (c) tak, aby sa získalo konečných 100 dielov.

60 Suspenzia podľa predkladaného vynálezu sa pripraví (1) zmiešaním uvedených zložiek (a), (b) a (c) a prípadne ďalších prísad (d), ako sú napríklad zahusťovadlá, svetelné stabilizátory (vhodné zlúčeniny sú už opi-

sané v súvislosti s fotopolymerizovateľnými prostriedkami) alebo biocídmi. Zmes sa potom najskôr mieša, kým sa pevná látka dokonale nedisperguje vo vodnej fáze. Miešanie sa uskutočňuje v bežnom miešacom zariadení, najmä v miešacom zariadení, v ktorom sa na miešajúci sa materiál vyvíja relatívne silný tlak. Môžu sa použiť napríklad miešačky s miešacím vretenom, kotvové miešadlo, turbínové miešadlá, zubové mlyny, koloidné mlyny alebo závitovkové mixéry.

V závislosti od typu použitého miešadla je čas potrebný na dosiahnutie účinného premiešania zložiek pol hodiny až jedna hodina. Miešanie sa výhodne uskutočňuje pri teplote miestnosti, ale v určitých prípadoch môže byť výhodné zmes mierne chladiť.

Po prvotnom kroku miešania zložiek sa zmes napríklad v ďalšom kroku (2) melie nahrubo. Na tento účel sa zmes zavedie do vhodného mlyna. Vhodné mlyny na krok mletia a na kroky mletia opísané ďalej sú obvykle odborníkom pracujúcim v tejto oblasti známe. Medzi vhodné mlyny na krok (2) patria napríklad zubové koloidné mlyny, napríklad Fryma (Rheinfelden, Switzerland), ktoré fungujú na princípe stator/rotor. „Hrubé mletie“ znamená v tejto súvislosti to, že sa pevná látka pretransformuje pomocou mletia na látku s veľkosťou častíc asi 50 až 150 μm , napríklad 50 až 100 μm , najmä 50 až 60 μm .

Počas operácie mletia sa teplota výhodne udržiava medzi 10 až 30 $^{\circ}\text{C}$, najmä 20 až 25 $^{\circ}\text{C}$, to znamená pri teplote miestnosti. Kyvadlový proces sa zopakuje trikrát, obvykle je treba približne 10 minút na dosiahnutie uvedenej veľkosti častíc. Čas mletia nie je kritický a môže sa meniť v závislosti od množstva mletej zmesi, pričom jediným rozhodujúcim faktorom je dosiahnutie požadovanej veľkosti častíc.

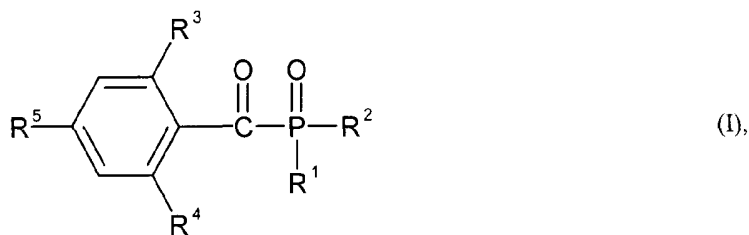
Nakoniec sa požadovaná veľkosť častíc pevnej látky v suspenzii podľa predkladaného vynálezu upraví v kroku jemného mletia (3) na veľkosť približne 0,1 μm až 12 μm , napríklad 0,1 μm až 6 μm , najmä 0,1 μm až 4 μm . Stredná hodnota na konci jemného mletia je výhodne maximálne 2,5 μm , kedy najväčšie častice majú asi 12 μm (pri podiele 0,1 %). Mletie sa výhodne uskutočňuje použitím vhodných mlynov, ktoré sú odborníkom v tejto oblasti známe, napríklad v guľovom mlyne, ako sú kontinuálne pracujúce vibračné guľové mlyny obsahujúce mlecí valec. Guľové mlyny sú obvykle naplnené sklenenými guľôčkami, achátovými guľôčkami alebo vysokokvalitnými legovanými ocelovými guľôčkami s priemerom napríklad 1 mm. Výhodne sa s cieľom dosiahnuť požadovanú distribúciu veľkosti častíc uskutoční niekoľko mlecích operácií, napríklad 2 až 6, ako je 3 až 5 alebo napríklad 3 mlecie operácie, keď každá trvá približne 5 až 10 minút, napríklad 7 až 8 minút, na kg suspenzie. Čas mletia nie je obvykle kritický a môže sa pohybovať v závislosti od množstva mletej zmesi, pričom jediným rozhodujúcim faktorom je dosiahnutie požadovanej distribúcie veľkosti častíc.

Mletie sa vo všeobecnosti uskutočňuje pri teplote miestnosti, napríklad 20 až 30 $^{\circ}\text{C}$, pričom teplota suspenzie obvykle počas mletia mierne narastie, napríklad na 30 až 35 $^{\circ}\text{C}$.

Podľa predkladaného vynálezu sa vodná suspenzia líši tiež veľkosťou častíc pevnej látky alebo pevných látok v suspenzii od 0,1 μm do 12 μm , najmä od 0,1 μm do 4 μm .

Predkladaný vynález sa teda týka spôsobu prípravy nesedimentujúcich vodných suspenzií fotoiniciátora stabilných pri skladovaní, obsahujúcich

(a) najmenej jeden mono- alebo bis-acylfosfínoxid všeobecného vzorca (I)



kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a R^5 sú rovnaké, ako už bolo definované,

(b) najmenej jednu dispergačnú látku,

(c) vodu a prípadne

(d) ďalšie prisady,

kde sa spôsob uskutočňuje pomocou

(1) suspendovanie zložiek (a), (b) a (c) a prípadne (d) prostredníctvom miešania;

(2) hrubého mletia získanej zmesi na veľkosť častíc pevnej látky v suspenzii asi 60 μm ; a

(3) jemného mletia zmesi pomocou jednej alebo viacerých mlecích operácií na veľkosť častíc pevnej látky v suspenzii nižší, než 12 μm .

V závislosti od použitých zložiek môže mať suspenzia požadovanú distribúciu veľkosti častíc alebo stabilitu už po operácii miešania. V takýchto prípadoch sú kroky (2) a (3) pri príprave suspenzie podľa predkladaného vynálezu nadbytočné.

Takto získané suspenzie podľa predkladaného vynálezu sú stabilné pri skladovaní počas dlhého obdobia pri teplote miestnosti a môžu sa veľmi ľahko pridať v tejto forme do vodných prostriedkov, ktoré sa majú polymerizovať. Obsahujú fotoiniciátor v heterogénnej fáze, to znamená, že nie je rozpustený v zložkách pro-

striedku, ale je v pevnej forme.

Na použitie suspenzie vo vodnom médiu je výhodné, že sa s nimi môže manipulovať vo forme kvapalín, napríklad sa môžu čerpať na účely odmerného dávkovania.

Navzdory vodnému médiu v ňom zostávajú prítomné mono- a bis-acylfosfinoxidové zlúčeniny stabilné a reaktívne.

Podľa predkladaného vynálezu sa môžu suspenzie acylfosfinoxidových zlúčenín použiť ako fotoiniciátory pri polymerizáciách zlúčenín obsahujúcich etylénové nenasýtenie alebo zmesi, ktoré obsahujú tieto zlúčeniny.

Takéto použitie sa môže uskutočňovať tiež v kombinácii s iným fotoiniciátorom. Výhodne sa však suspenzia podľa predkladaného vynálezu použije ako jediný fotoiniciátor.

Predkladaný vynález sa teda týka tiež fotopolymerizovateľných kompozícií obsahujúcich

(A) najmenej jednu etylénovo nenasýtenú fotopolymerizovateľnú zlúčeninu a

(B) ako fotoiniciátor už suspenziu vyššie,

pričom je možné, aby kompozícia obsahovala okrem zložky (B) ďalšie prísady (C).

Nenasýtené zlúčeniny (A) môžu obsahovať jednu alebo viac alkénových dvojitých väzieb. Môžu to byť látky s nízkou molekulovou hmotnosťou (monomérene) alebo látky s vysokou molekulovou hmotnosťou (oligomérene). Príklady monomérov obsahujúcich dvojitú väzbu sú alkyl a hydroxyalkylakryláty a metakryláty, napríklad metyl, etyl, butyl, 2-etylhexenyl a 2-hydroxyetylakrylát, izobornylakrylát a metyl a etylmetakrylát. Výhodné sú aj silikónové akryláty. Medzi ďalšie príklady patrí akrylonitril, akrylamid, metakrylamid, N-substituované (met)akrylamidy, vinylestery, ako je vinylacetát, vinylétery, ako je izobutylvinyléter, styrén, alkyl- a halogénstyrény, N-vinylpyrrolidón a vinylidénchlorid.

Príklady monomérov obsahujúcich viac dvojitých väzieb sú etylénglykoldiakrylát, propylénglykoldiakrylát, neopentylglykoldiakrylát, hexametylénglykoldiakrylát a bisfenol-A-diakrylát, 4,4'-bis(2-akryloyloxyetoxy)difenylpropán, trimetylopropántriakrylát, pentaerytritoltriakrylát a pentaerytritoltetraakrylát, vinylakrylát, divinylbenzén, divinylsukcinát, diallylfthalát, triallylfosfát, triallylzokyanurát a tris(2-akryloyletyl)izokyanurát.

Príklady polynenasýtených zlúčenín s vysokou molekulovou hmotnosťou (oligomérnych) sú akrylové polyestery, polyuretány a polyétery obsahujúce vinyléterovú alebo epoxyskupinu. Ďalšími príkladmi nenasýtených oligomérov sú nenasýtené polyesterové živice, ktoré sa obvykle pripravujú z kyseliny maleínovej, kyseliny ftalovej a jedného alebo viac diolov a majú molekulovú hmotnosť 500 až 3000. Okrem toho je tiež možné použiť vinyléterové monoméry a oligoméry a tiež maleátom ukončené oligoméry obsahujúce polyesterový, polyuretánový, polyéterový, polyvinyléterový a epoxidový hlavný reťazec. Zvlášť vhodné sú kombinácie oligomérov a polymérov nesúcich vinyléterovú skupinu, ako je opísané v WO 90/01512, ale do úvahy prichádzajú tiež kopolyméry monomérov funkcionalizovaných vinyléterom a maleínovou kyselinou. Takéto nenasýtené oligoméry môžu byť tiež ukončené prepolyermi.

Zvlášť vhodné sú napríklad estery etylénovo nenasýtených karboxylových kyselín a polyolov alebo epoxidov a polyméry obsahujúce etylénovo nenasýtené skupiny v reťazci alebo v postranných skupinách, napríklad nenasýtené polyestery, polyamidy a polyuretány a ich kopolyméry, alkydové živice, polybutadiénové a butadiénové kopolyméry, polyizoprenové a izoprenové kopolyméry, polyméry a kopolyméry obsahujúce (met)akrylové skupiny v postrannom reťazci a tiež zmesi jedného alebo viac takých polymérov.

Príklady nenasýtených karboxylových kyselín sú akrylová kyselina, metakrylová kyselina, krotónová kyselina, itakónová kyselina, škoricová kyselina a nenasýtené masné kyseliny, ako je kyselina linolénová alebo kyselina olejová. Výhodné sú akrylová kyselina a metakrylová kyselina.

Vhodnými polyolmi sú aromatické a najmä alifatické a cykloalifatické polyoly. Príklady aromatických polyolov sú hydrochinón, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2-di(4-hydroxyfenyl)propán a novolaky a rezoly. Príklady polyepoxidov sú polyepoxydy založené na polyoloch, najmä na aromatických polyoloch a epichlórhýdrine. Ako polyoly sú tiež vhodné polyméry a kopolyméry, ktoré obsahujú hydroxylové skupiny v polymérom reťazci alebo postranných skupinách, napríklad polyvinylalkohol a jeho kopolyméry a hydroxyalkylestery polymetakrylovej kyseliny alebo ich kopolyméry. Ďalšími vhodnými polyolmi sú oligoestery obsahujúce koncové hydroxylové skupiny.

Príklady alifatických a cykloalifatických polyolov sú alkyléndioly obsahujúce výhodne 2 až 12 atómov uhlíka, ako je etylénglykol, 1,2- alebo 1,3-propándiol, 1,2-, 1,3- alebo 1,4-butándiol, pentándiol, hexándiol, oktándiol, dodekándiol, dietylénglykol, trietylénglykol, polyetylénglykoly, ktoré majú molekulovú hmotnosť výhodne 200 až 1500, 1,3-cyklopentándiol, 1,2-, 1,3- alebo 1,4-cyklohexándiol, 1,4-dihydroxymetylcyklohexán, glycerol, tris(β -hydroxyetyl)amín, trimetyloletán, trimetylopropán, pentaerytritol, dipentaerytritol a sorbitol.

Polyoly môžu byť čiastočne alebo úplne esterifikované jednou alebo rôznymi nenasýtenými karboxylovými kyselinami, pričom je možné, aby voľné hydroxylové skupiny v čiastočných esteroch boli modifikované, napríklad éterifikované alebo esterifikované inými karboxylovými kyselinami.

Medzi príklady patrí:

trimetyloľpropántriakrylát, trimetyloľetántriakrylát, trimetolpropántrimetakrylát, trimetyloľetántrimetakrylát, tetrametylenglykoldimetakrylát, trietylenglykoldimetakrylát, tetraetylenglykoldiakrylát, pentaerytritol-diakrylát, pentaerytritoltriakrylát, pentaerytritoltetraakrylát, dipentaerytritol-diakrylát, dipentaerytritoltriakrylát, dipentaerytritoltetraakrylát, dipentaerytritolpentaakrylát, dipentaerytritolhexaakrylát, tripentaerytritoloktaakrylát, pentaerytritol-dimetakrylát, pentaerytritoltrimetakrylát, dipentaerytritol-dimetakrylát, dipentaerytritol-tetrametakrylát, tripentaerytritoloktametakrylát, pentaerytritol-diitakonát, dipentaerytritol-trisitakonát, dipentaerytritol-pentaitakonát, dipentaerytritol-hexaitakonát, etylenglykoldiakrylát, 1,3-butándiol-diakrylát, 1,3-butándiol-dimetakrylát, 1,4-butándiol-diitakonát, sorbitol-diakrylát, sorbitol-tetraakrylát, pentaerytritolom modifikovaný triakrylát, sorbitol-tetrametakrylát, sorbitol-hexaakrylát, oligoester akryláty a metakryláty, glycerol di- a triakrylát, 1,4-cyklohexándiakrylát, bisakryláty a bismetakryláty polyetylenglykolu s molekulovou hmotnosťou 200 až 1500, a ich zmesi.

Ako zložka (A) sú tiež vhodné amidy rovnakých alebo rôznych nenasýtených karboxylových kyselín a aromatických, cykloalifatických a alifatických polyamínov obsahujúcich výhodne 2 až 6, najmä 2 až 4, aminoskupiny. Medzi príklady takých polyamínov patrí etyléndiamín, 1,2- alebo 1,3-propyléndiamín, 1,2-, 1,3- alebo 1,4-butyléndiamín, 1,5-pentyléndiamín, 1,6-hexyléndiamín, oktyléndiamín, dodecyléndiamín, 1,4-di-aminocyklohexán, izoforndiamín, fenyléndiamín, bisfenyléndiamín, di- β -aminoetyléter, dietylén-triamín, trietyléntetraamín a di(β -aminoetoxo)- a di(β -aminopropoxy)-etán. Ďalšími vhodnými polyamínmi sú polyméry a kopolyméry, ktoré môžu obsahovať ďalšie aminoskupiny v postrannom reťazci a oligoamidy obsahujúce terminálnu aminoskupinu. Príklady takýchto nenasýtených amidov sú metylénbisakrylamid, 1,6-hexametylénbisakrylamid, dietylén-triamín-trismetakrylamid, bis(metakrylamidopropoxy)etán, β -metakrylamidoetyl-metakrylát a N-[(β -hydroxyetoxo)etyl]-akrylamid.

Vhodné nenasýtené polyestery a polyamidy sú odvodené napríklad od kyseliny maleínovej a diolov alebo diamínov. Maleínová kyselina môže byť čiastočne nahradená inými dikarboxylovými kyselinami. Môžu sa použiť spoločne s etylénovo nenasýtenými komonomérmi, napríklad styrénom. Polyestery a polyamidy môžu byť tiež odvodené od dikarboxylových kyselín a etylénovo nenasýtených diolov alebo diamínov, najmä od tých, ktoré majú vedľajšie reťazce obsahujúce napríklad 6 až 20 atómov uhlíka. Príklady takých polyuretánov sú nasýtené diizokyanáty a nenasýtené dioly alebo nenasýtené diizokyanáty a nasýtené dioly.

Polybutadién a polyizoprén a ich kopolyméry sú známe. Medzi vhodné komonoméry patria napríklad olefiny, ako je etylén, propén, butén a hexén, (met)akryláty, akrylonitril, styrén a vinylchlorid. Polyméry obsahujúce (met)akrylátové skupiny v postrannom reťazci sú tiež známe. Príklady sú reakčné produkty epoxidových živíc založených na novolaku s (met)akrylovou kyselinou; homo- alebo ko-polyméry vinylalkoholu alebo ich hydroxyalkylové deriváty, ktoré boli esterifikované (met)akrylovou kyselinou; a homo- a kopolyméry (met)akrylátov, ktoré boli esterifikované hydroxyalkyl(met)akrylátmi.

Fotopolymerizovateľné zlúčeniny (A) sa môžu použiť samotné alebo v akejkoľvek vhodnej zmesi. Výhodne sa použijú zmesi polyol(met)akrylátov.

Do kompozícií podľa predkladaného vynálezu sa môžu pridať tiež spojivá a je zvlášť výhodné, keď fotopolymerizovateľné zlúčeniny sú kvapalné alebo viskózne látky. Množstvo spojiva môže byť napríklad 5 až 95 hmotnostných %, výhodne 10 až 90 % hmotn. a najmä 40 až 90 % hmotn., vzhľadom na celkovú hmotnosť pevných látok. Výber spojiva sa uskutočňuje podľa oblasti použitia a požadovaných vlastností, ako je možnosť vyvíjania vo vodných a organických systémoch rozpúšťadiel, príľnavosti k substrátu a citlivosti na kyslík.

Vhodnými spojivami sú napríklad polyméry, ktoré majú molekulovú hmotnosť asi 5 000 až 2 000 000, výhodne 10 000 až 1 000 000. Príklady sú: homo- a kopolyméry akrylátov a metakrylátov, napríklad kopolyméry metylmetakrylát/etylakrylát/metakrylová kyselina, poly(alkylestery metakrylovej kyseliny), poly(alkylestery akrylovej kyseliny); estery a étery celulózy, ako je acetát celulózy, acetát butyrát celulózy, metylcelulóza, etylcelulóza; polyvinylbutyral, polyvinylformal, cyklizovaný kaučuk, polyétery ako je polyetylén-oxid, polypropylén-oxid, polytetrahydrofurán; polystyrén, polykarbonát, polyuretán, chlórované polyolefiny, polyvinylchlorid, kopolyméry vinylchlorid/vinylidénchlorid, kopolyméry vinylidénchloridu s akrylonitrilom, metylmetakrylát a vinylacetát, polyvinylacetát, kopoly(etylén/vinylacetát), polyméry ako je polykaprolaktám a poly(hexametylénadipamid), polyestery, ako je poly(etylenglykoltereftalát) a poly(hexametylenglykolsukcinát).

Nenasýtené zlúčeniny sa môžu tiež použiť v zmesi s nefotopolymerizovateľnými zložkami tvoriacimi film. Môžu to byť napríklad polyméry, ktoré môžu byť fyzikálne vysušené alebo ich roztoky v organických rozpúšťadlách, napríklad nitrocelulóza alebo acetobutyrate celulózy, ale môžu to byť tiež chemicky alebo tepelne vytvrdnuteľné živice, napríklad polyizokyanáty, polyepoxydy alebo melaminové živice. Spoločné použitie tepelne vytvrdnuteľných živíc je dôležité na použitie v takzvaných hybridných systémoch, ktoré sa fotopolymerizujú v prvom kroku a zosieťujú sa tepelne po spracovaní v druhom kroku.

Suspenzie fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu sú tiež vhodné ako iniciátory na vytvrdenie oxidáčne vysušených systémov, ktoré sú opísané napríklad v Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Volume III, 296-328, Verlag W.A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976).

Výhodne sa vodné suspenzie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu použijú ako fotoiniciátory vo vodných prostriedkoch, ktoré sa majú polymerizovať.

Predkladaný vynález sa teda týka najmä kompozícií obsahujúcich ako zložku (A) najmenej jednu etylénovo nenasýtenú fotopolymerizovateľnú zlúčeninu rozpustenú alebo emulgovanú vo vode.

5 Tieto vodné disperzie prepolymerov vytvrdnuteľné žiarením sú komerčne dostupné vo variantoch a sú opísané v literatúre. Rozumie sa, že ide o disperzie pozostávajúce z vody a najmenej jedného prepolymeru, ktorý je v nej dispergovaný. Koncentrácia vody v týchto systémoch je napríklad 5 až 80 % hmotn., najmä 30 až 60 % hmotn. Prepolymer vytvrdnuteľný žiarením alebo zmes prepolymerov je prítomný napríklad v koncentrácii 95 až 20 % hmotn., najmä 70 až 40 % hmotn. V týchto kompozíciách bude súčet percentuálnych
10 hodnôt vody a prepolymeru v každom prípade 100, pričom prísady a aditíva, ktoré budú prítomné v rôznych množstvách v súlade s predpokladaným použitím, budú ďalej pripočítané.

Prepolymermi vytvrdnuteľnými žiarením tvoriacimi film, ktoré sú dispergované, alebo v mnohých prípadoch rozpustené vo vode, sú mono- alebo polyfunkčné etylénovo nenasýtené prepolymerý, ktoré sú napríklad opísané skôr, ktoré môžu byť iniciované voľnými radikálmi a sú pre vodné disperzie prepolymerov odborníkom v tejto oblasti známe a obsahujú napríklad 0,01 až 1,0 mol polymerizovateľných dvojitych väzieb na 100 g prepolymeru a majú priemernú molekulovú hmotnosť napríklad najmenej 400, najmä 500 až 10 000. Vhodné môžu byť tiež prepolymerý s vyššími molekulovými hmotnosťami, záleží však na predpokladanom použití. Používajú sa napríklad polymerizovateľné polyesterý obsahujúce dvojité väzby uhlík-uhlík, ktoré majú číslo kyslosti maximálne 10, polymerizovateľné polyéterý obsahujúce dvojité väzby uhlík-uhlík, produkty reakcie polyepoxidu obsahujúceho najmenej dve epoxyskupiny na molekulu s najmenej jednou α,β -etylénovo nenasýtenou karboxylovou kyselinou, polyuretán(met)akryláty a akrylové kopolyméry obsahujúce α,β -etylénovo nenasýtený zvyšok akrylovej kyseliny, ktoré sú opísané v EP 12 339. Môžu sa použiť tiež zmesi týchto prepolymerov. Vhodné sú tiež polymerizovateľné prepolymerý opísané v EP 33 896, ktoré sú
20 tioéterovými aduktmi polymerizovateľných prepolymerov, ktoré majú priemernú molekulovú hmotnosť najmenej 600, obsah karboxylových skupín 0,2 až 15 % a obsah polymerizovateľných dvojitych väzieb C-C 0,01 až 0,8 mol na 100 g prepolymeru. Ďalšími vhodnými vodnými disperziami založenými na konkrétnych alkylesterových (met)akrylových polymerizačných produktoch sú látky opísané v EP 41 125, a vhodnými prepolymermi uretánakrylátov dispergovateľnými vo vode vytvrdnuteľnými žiarením sú látky opísané v DE 2 936 039. Ďalší opis prostriedkov vytvrdnuteľných žiarením je uvedený napríklad v H. Lange, Farbe +
30 + Lack, 99. Jahrgang, 7/93, strany 597-601 a W. Reich, K. Menzel a W. Schrof, Farbe + Lack, 104. Jahrgang, 12/98, strany 73-80.

Ako ďalšie prísady môžu vodné prepolymerne disperzie vytvrdnuteľné žiarením obsahovať disperzné prísady, emulgátory, antioxidanty, svetelné stabilizátory, farbivá, pigmenty, plnivá, napríklad mastenec, sádro, sadrovec, kyselinu kremičitú, rutil, sadze, oxid zinočnatý, oxidy železa, urýchľovače reakcií, číidlá uľahčujúce tok, klzné číidlá, zmáčadlá, zahusťovadlá, číidlá na zmatňovanie, číidlá proti tvorbe peny a ďalšie prísady, ktoré sa bežne používajú v technológii poťahovania povrchov. Medzi vhodné dispergčné prísady patria vo vode rozpustné vysokomolekulové organické zlúčeniny obsahujúce polárne skupiny, napríklad polyvinylalkoholy, polyvinylpyrolidón a étery celulózy. Ako emulgátory je možné použiť neiónové a, ak je to vhodné, tiež iónové emulgátory.

40 Je potrebné venovať pozornosť skutočnosti, že disperzie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sú práve mimoriadne vhodné ako fotoiniciátory v nevodných poťahovacích systémoch, ktoré boli opísané skôr.

Fotopolymerizovateľné zmesi môžu tiež okrem fotoiniciátora (B) obsahovať prísady (C). Medzi ich príklady patria tepelné inhibitory, ktoré sú určené na prevenciu predčasnej polymerizácie, napríklad hydrochinón, deriváty hydrochinónu, p-metoxifenol, β -naftol alebo stéricky bránené amíny, napríklad 2,6-di(terc-butyl)-p-krezol. Na zvýšenie stability pri skladovaní je možné použiť napríklad zlúčeniny medi, ako je naftenát, stearát alebo oktoát medi, zlúčeniny fosforu, ako je napríklad trifenyfosfín, tributylfosfín, trietylfosfit, trifenyfosfít alebo tribenzylfosfít, kvartérne amóniové zlúčeniny, napríklad tetrametylamóniumchlorid alebo trimetylbenzylamóniumchlorid, alebo deriváty hydroxylamínu, napríklad N-dietylhydroxylamín. Na použitie bez prístupu atmosférického kyslíka počas polymerizácie je možné pridať parafín alebo podobné voskové látky, ktoré bývajú nerozpustné v polyméri, migrujú k povrchu na začiatku polymerizácie a tvoria priehľadnú povrchovú vrstvu, ktorá preventívne pôsobí proti prístupu vzduchu. Rovnako je možné naniesť vrstvu, ktorá neprepúšťa kyslík. Ako svetelné stabilizátory je možné pridať UV absorbéry, napríklad hydroxyfenylbenzotriazolového, hydroxyfenylbenzofenónového typu, typu amidu kyseliny šťaveľovej alebo hydroxyfenyl-s-triazínového typu. Tieto zlúčeniny sa môžu pridať samotné alebo vo forme zmesi, s použitím alebo bez použitia stéricky bránených aminor (HALS).

Ako UV absorbéry a svetelné stabilizátory sa môžu použiť napríklad nasledujúce látky:

1. 2-(2'-Hydroxyfenyl)benzotriazolý, napríklad 2-(2'-hydroxy-5'-metylfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(5'-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-metylfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-sek-butyl-5'-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol,

2-(2'-hydroxy-4'-oktyloxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-*tert*-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, zmes 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenzotriazolu, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-etylhexyloxy)karbonyletyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-metoxycarbonyletyl)fenyl)-5-chlórbenzotriazol, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonyletyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-etylhexyloxy)karbonyletyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-metylfenyl)benzotriazol a 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-izooktyloxykarbonyletyl)fenyl)benzotriazol, 2,2'-metylén-bis[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-fenol]; produkt transesterifikácie 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-metoxycarbonyletyl)-2'-hydroxyfenyl]-benzotriazolu s polyetylénglykolom 300; $\left[R - CH_2CH_2 - COO - CH_2CH_2 \right]_2$, kde R = 3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-2*H*-benzotriazol-2-yl-fenyl.

2. 2-Hydroxybenzofenóny, napríklad, 4-hydroxy-, 4-metoxy-, 4-oktyloxy, 4-decyloxy, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy alebo 2'-hydroxy-4,4'-dimetoxysteriváty.

3. Estery substituovaných a nesubstituovaných bezoových kyselín napríklad, 4-*tert*-butylfenylsalicylát, fenylsalicylát, oktylfenylsalicylát, dibenzoylrezorcínol, bis-(4-*tert*-butylbenzoyl)rezorcínol, benzoylrezorcínol, 2,4-di-*tert*-butylfenylester kyseliny 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoovej, hexadecylester kyseliny 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoovej, oktadecylester kyseliny 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoovej a 2-metyl-4,6-di-*tert*-butylfenylester kyseliny 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoovej.

4. Akryláty, napríklad etylester alebo izooktylester kyseliny α -kyano- β,β -difenylakrylovej, metylester kyseliny α -metoxycarbonylškoricovej, metylester alebo butylester kyseliny α -kyano- β -metyl-*p*-metoxyškoricovej, metylester kyseliny α -metoxycarbonyl-*p*-metoxyškoricovej a *N*-(β -metoxycarbonyl- β -kyanovinyl)-2-metyldiolín.

5. Stéricky chránené aminy, napríklad bis(2,2,6,6-tetrametyl-piperidyl)sebakát, bis(2,2,6,6-tetrametyl-piperidyl)sukcinát, bis(1,2,2,6,6-pentametyl-piperidyl)sebakát, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebakát, bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)-*n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonát, produkt kondenzácie 1-hydroxyetyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej, produkty kondenzácie *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-*tert*-oktylamino-2,6-dichlór-1,3,5-s-triazínu, tris(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)nitrilotriacetát, tetrakis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butántetraoát, 1,1'-(1,2-etándiyl)bis(3,3,5,5-tetrametyl-piperazinón), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín, 4-stearyl-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín, bis(1,2,2,6,6-pentametyl-piperidyl)-2-*n*-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)malonát, 3-*n*-oktyl-7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]dekán-2,4-dión, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-piperidyl)sebakát, bis(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-piperidyl)sukcinát, produkty kondenzácie *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu a 4-morfolino-2,6-dichlór-1,3,5-triazínu, produkt kondenzácie 2-chlór-4,6-bis(4-*n*-butylamino-2,2,6,6-tetrametyl-piperidyl)-1,3,5-triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, produkt kondenzácie 2-chlór-4,6-di-(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentametyl-piperidyl)-1,3,5-triazínu a 1,2-bis(3-aminopropylamino)etánu, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetrametyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]dekán-2,4-dión, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)pyrolidín-2,5-dión.

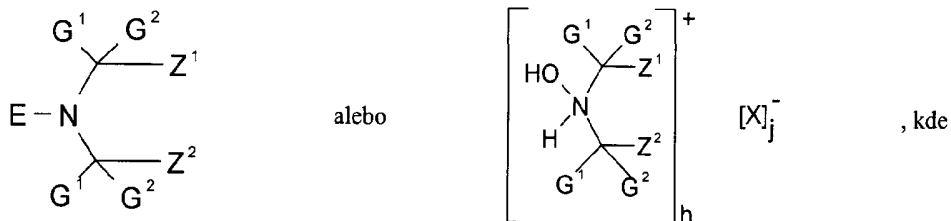
6. Diamidy kyseliny šťaveľovej, napríklad 4,4'-dioktyloxy-oxanilid, 2,2'-dietoxy-oxanilid, 2,2'-dioktyloxy-5,5'-di-*tert*-butyloxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-*tert*-butyloxanilid, 2-etoxy-2'-etyloxanilid, *N,N'*-bis(3-dimetylaminopropyl)-oxalamid, 2-etoxy-5-*tert*-butyl-2'-etyloxanilid a ich zmesi s 2-etoxy-2'-etyl-5,4'-di-*tert*-butyloxanilidom a zmesi s *o*- a *p*-metoxy- a *o*- a *p*-etoxy-disubstituovanými oxanilidmi.

7. 2-(2-Hydroxyfenyl)-1,3,5-triazíny, napríklad 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(4-metylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimetyl)-1,3,5-triazín, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-oktyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimetyl)-1,3,5-triazín a 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-(2-hydroxypropoxyloxy)-2-hydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazín.

8. Fosfity a fosfonity, napríklad trifenylfosfit, difenylalkylfosfity, fenyldialkylfosfity, tris(nonylfenyl)fosfit, triarylfosfit, trioktadecylfosfit, distearyl-pentaerytritoldifosfit, tris(2,4-di-*tert*-butylfenyl)fosfit, diizodecyl-pentaerytritoldifosfit, bis(2,4-di-*tert*-butylfenyl)-pentaerytritoldifosfit, bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenyl)-pentaerytritoldifosfit, bis-izodecyloxy-pentaerytritoldifosfit, bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-metylfenyl)-pentaerytritoldifosfit, bis(2,4,6-tri-*tert*-butylfenyl)-pentaerytritoldifosfit, tristearylsorbitoltrifosfit, tetrakis(2,4-di-*tert*-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit, 6-izooktyloxy-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12*H*-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, 6-fluór-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12-metyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocín, bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-metylfenyl)metylfosfit, bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-metylfenyl)etylfosfit.

V tejto súvislosti sú tiež zvlášť výhodné vo vode rozpustné NOR-HALS stabilizujúce zlúčeniny, ktoré sa môžu pridať ako prísady do suspenzií fotoinicátora podľa predkladaného vynálezu priamo alebo sa môžu pri-

dať ako prísady k polymerizovateľným zmesiam. Príklady takýchto vo vode rozpustných NOR-HALS stabilizujúcich zlúčenín sú deriváty 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín-4-olu a ich soli s hydroxylaminom, napríklad zlúčeniny vzorca



G^1 a G^2 sú každá nezávisle od seba alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka alebo spoločne tvoria pentametylénovú skupinu;

Z^1 a Z^2 sú každá metylová skupina, alebo Z^1 a Z^2 spoločne tvoria mostík, ktorý môže byť ďalej substituovaný esterovou skupinou, éterovou skupinou, hydroxylovou skupinou, oxoskupinou, kyánhydrínovou skupinou, amidovou skupinou, aminoskupinou, karboxylovou skupinou alebo uretánovou skupinou;

E je oxylová skupina; hydroxylová skupina; atóm vodíka; alkylová skupina; alkylová skupina substituovaná hydroxylovou skupinou, oxoskupinou alebo karboxylovou skupinou alebo prerušená atómom kyslíka alebo karboxylovou skupinou; cykloalkylová skupina; cykloalkenylová skupina; bicykloalkylová skupina; alkoxykupina; alkoxykupina substituovaná hydroxylovou skupinou, oxoskupinou alebo karboxylovou skupinou alebo prerušená atómom kyslíka alebo karboxylovou skupinou; cykloalkoxykupina; alkenyloxykupina; cykloalkenyloxykupina; arylalkylová skupina; arylalkoxykupina; acylová skupina; skupina $\text{R}'(\text{C}=\text{O})\text{O}-$; skupina $\text{R}'\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$; skupina $\text{R}'\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ alebo atóm chlóru, kde R' je alifatická alebo aromatická skupina;

X je anorganický alebo organický anión; a

kde celkový náboj katiónu h sa rovná celkovému náboju aniónu j.

Medzi príklady takých zlúčenín patria:

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín-4-yl)sebakát; bis(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín-4-yl)sebakát; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetoxypiperidíniumcitrát; 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetamidopiperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetamidopiperidíniumbisulfát; 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-oxo-piperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-oxo-piperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-oxo-piperidíniumacetát; 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-metoxy-piperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-metoxy-piperidíniumacetát; 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetoxypiperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetoxypiperidín; 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-propoxy-piperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-propoxy-piperidíniumacetát; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-propoxypiperidín; 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-(2-hydroxy-4-oxapentyloxy)piperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-(2-hydroxy-4-oxapentyloxy)piperidíniumacetát; 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidín; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidíniumchlorid; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidíniumacetát; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidíniumbisulfát; 1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidíniumcitrát; bis(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínium)citrát; tris(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínium)citrát; tetra(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínium)etyléndiamíntetraacetát; tetra(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetamidopiperidínium)etyléndiamíntetraacetát; tetra(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidínium)etyléndiamíntetraacetát; penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínium)dietyléntriámín-pentaacetát; penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetamidopiperidínium)dietyléntriámín-pentaacetát; penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidínium)dietyléntriámín-pentaacetát; tri(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínium)nitrilotriacetát; tri(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetamidopiperidínium)nitrilotriacetát; tri(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidínium)nitrilotriacetát; penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínium)dietyléntriámín-pentametylfosfonát; penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetamidopiperidínium)dietyléntriámín-pentametylfosfonát; penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidínium)dietyléntriámín-pentametylfosfonát.

Výhodné je tiež pridať biocídy ako ďalšiu prísadu (C) ku kompozíciám podľa predkladaného vynálezu. Výhodné sú zlúčeniny, ktoré sú známe odborníkom v tejto oblasti. Medzi príklady patrí chlóracetamid, formalín a 1,2-benzoizotiazolín-3-ón alebo tiež fungicídy. Biocídy sa pridávajú napríklad v množstve 0,05 až 0,5 hmotnostných %.

Biocídy sa môžu tiež pridať k disperzii uvedeného fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu a zmiešané s touto disperziou sa pridávajú ku kompozícii, ktorá sa má polymerizovať.

Môžu sa použiť tiež prísady, ktoré sú v tejto oblasti techniky bežné, ako sú napríklad antistatické činidlá, látky uľahčujúce tok a promótoary adhézie.

S cieľom zrýchliť fotopolymerizáciu sa môžu ako ďalšia prísada (C) pridať amíny, ako je napríklad trie-

tanolamín, N-metyldietanolamín, etylester p-dimetylaminoobenzoovej kyseliny alebo Michlerov ketón. Pôsobenie amínov sa môže zlepšiť pridaním aromatických ketónov benzofenónového typu. Amíny vhodné na použitie ako činidlá vychytávajúce kyslík sú napríklad substituované N,N-dialkylanilíny, ktoré sú opísané napríklad v EP 339 841. Ďalšími urýchľovačmi, koiniciátormi a autooxidantmi sú tioly, tiolétery, disulfidy a fosfíny, ktoré sú opísané napríklad v EP 438 123 a GB 2 180 358.

Je tiež možné pridať činidlá na prenos reťazca, ktoré sú bežné v oblasti kompozícií podľa predkladaného vynálezu. Medzi príklady patria merkaptány, amíny a benzotiazol.

Fotopolymerizácia sa môže tiež urýchliť pridaním fotosenzibilizátorov ako ďalšej zložky (C), ktoré posúvajú alebo rozširujú spektrálnu citlivosť. Medzi také látky patria najmä aromatické karbonylové zlúčeniny, napríklad benzofenón, tioxantón, najmä izopropyltioxantón, antrachinón a deriváty 3-acylkumarínu, terfenyly, styrylketóny, a tiež 3-(aroylmetylén)-tiazolíny, gáforchinón, a tiež eoizínové, rodamínové a erytroizínové farby.

Za fotosenzitizéry sa môžu tiež považovať napríklad skôr uvedené amíny.

Proces vytvrdnutia, najmä v prípade pigmentovaných kompozícií (napríklad kompozícií pigmentovaných oxidom titaničitým), môže byť tiež sprevádzaný pridaním (ako ďalšej zložky C) zložky, ktorá tvorí voľné radikály za tepelných podmienok, napríklad azozlúčeniny, ako je 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetyl-valeronitril), triazén, diazofosfíd, pentazadién alebo peroxyzlúčeniny, napríklad hydroperoxidu alebo peroxykarbonátu, napríklad *tert*-butylhydroperoxidu, ako je opísané napríklad v EP 245 639.

Kompozície podľa predkladaného vynálezu môžu tiež obsahovať ako ďalšiu prísadu C fotoreprodukovateľné farbivo, napríklad xanténové, benzoxanténové, benzotioxanténové, tiazínové, pyronínové, porfyrínové alebo akridínové farbivo a/alebo trihalogénmetylovú zlúčeninu štiepateľnú žiarením. Podobné látky sú opísané napríklad v EP 445 624.

Ďalšími obvyklými prísadami C sú v závislosti od predpokladaného použitia optické zjasňovače, plnivá, zahusťovadlá, pigmenty, farbivá, zmäčadlá a látky zlepšujúce tok. Na vytvrdnutie hustých a pigmentovaných potáhov je tiež vhodné pridať sklené mikrogulôčky alebo práškové sklené vlákna, ako je opísané napríklad v US 5 013 768.

Výber prísad závisí od oblasti aplikácie a vlastností požadovaných pre túto oblasť. Uvedené prísady C sú v tejto oblasti techniky bežné a používajú sa teda v bežných množstvách.

Prostriedky môžu tiež obsahovať ako ďalšie prísady C farbivá a/alebo biele alebo farebné pigmenty. V závislosti od predpokladaného použitia sa môžu použiť tak anorganické, ako aj organické pigmenty. Takéto prísady sú odborníkom pracujúcim v tejto oblasti známe a medzi niekoľko príkladov patria: pigmenty na báze oxidu titaničitého, napríklad typu rutilu alebo anatasu, sadze, oxid zinočnatý, ako je zinková bieloba, oxidy železa, ako je žltá na báze oxidu železa, červeň na báze oxidu železa, chrómová žltá, chrómová zelená, nikel titánová žltá, ultramarínová modrá, kobaltová modrá, vanadičnan bizmutitý, kadmiová žltá a kadmiová červeň. Medzi príklady organických pigmentov patria mono- alebo bis-azopigmenty a tiež ich komplexy s kovmi, napríklad ftalocyanínové pigmenty, polycyklické pigmenty, napríklad perylénové, antrachinónové, tioindigové, chinakridónové alebo trifenylmetánové pigmenty a tiež diketo-pyrol-pyrolové, izoindolínové, napríklad tetrachlóroizoindolínové, izoindolínové, dioxazínové, benzimidazolónové a chinofalónové pigmenty.

Pigmenty sa môžu použiť v prostriedkoch samotné alebo v zmesiach.

V závislosti od zamýšľaného použitia sa pigmenty pridávajú k prostriedkom v množstvách, ktoré sú v tejto oblasti bežné, napríklad 0,1 až 60 hmotnostných %, napríklad 1 až 60 hmotnostných %, napríklad 10 až 50 hmotnostných % alebo 10 až 40 hmotnostných %, vzhľadom na celkovú hmotnosť prostriedku.

Prostriedky môžu tiež obsahovať napríklad organické farbivá z mnohých rôznych tried. Medzi príklady patria azofarbivá, metínové farbivá a farbivá na báze komplexov kovov. Bežné koncentrácie sú napríklad 0,1 až 20 %, najmä 1 až 5 hmotnostných % vzhľadom na celkovú hmotnosť prostriedku.

V určitých prípadoch môže byť výhodné použiť ako ďalšie prísady ďalšie známe fotoiniciátory. Medzi príklady takýchto látok patrí benzofenón, deriváty benzofenónu, napríklad 2,4,6-trimetylbenzofenón, 2-metylbenzofenón, 3-metylbenzofenón, 4-metylbenzofenón, 4,4'-bis(chlórmetyl)benzofenón, 4-chlórbenzofenón, 4-fenylbenzofenón, 3,3'-dimetyl-4-metoxybenzofenón, [4-(4-metylfenyltio)fenyl]fenylmetanón, metyl-2-benzoylbenzoát, acetofenón, deriváty acetofenónu, napríklad α -hydroxycykloalkylfenylketón alebo 2-hydroxy-2-metyl-1-fenylpropanón, dialkoxiacetofenón, α -hydroxy- alebo α -aminoacetofenón, napríklad (4-metyltiobenzoyl)-1-metyl-1-morfolinoetán, (4-morfolinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimetylamino-propán, 4-aroyl-1,3-dioxolán, bezoínalkylétery a benzilketál, napríklad benzildimetylketál, fenylglyoxalát a ich deriváty, dimérne fenylglyoxaláty, ďalšie monoacylfosfínoksidy, napríklad (2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfínoksid, (2,4,6-trimetylbenzoyl)-etoxyfosfínoksid, ďalšie bisacylfosfínoksidy, napríklad bis(2,6-dimetoxybenzoyl)-(2,4,4-trimetylbenzoyl)-fosfínoksid, bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfínoksid alebo bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)-(2,4-dipentylloxyfenyl)fosfínoksid, trisacylfosfínoksidy, ferocéniové zlúčeniny alebo titanocény, napríklad di-cyklopentadienyl-bis(2,6-difluór-3-pyrrolofenyl)titan.

Keď sa suspenzia fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu použije v systémoch, ktoré obsahujú tak

voľné radikálovo polymerizovateľné, ako aj kationovo polymerizovateľné zložky, pridajú sa k suspenziám podľa predkladaného vynálezu obsahujúcim voľné radikálové vytvrdzovadlá ďalej kationové fotoiniciátory, napríklad aromatické sulfóniové, fosfóniové alebo jodóniové soli, ktoré sú opísané napríklad v US 4 950 581, odsek 18, riadok 60 až odsek 19, riadok 10, alebo komplexné soli cyklopentadienylarén-železa(II), napríklad

5 (η^6 -izopropylbenzén) (η^5 -cyklopentadienyl)železo(II)hexafluórofosfát. Je tiež možné pridať peroxidy, napríklad benzoylperoxid (ďalšie vhodné peroxidy sú opísané v US 4 950 581, odsek 19, riadky 17 až 25).

Fotopolymerizovateľné kompozície obsahujúce fotoiniciátor (a) výhodne v množstve 0,05 až 15 hmotnostných %, výhodne 0,1 až 5 hmotnostných %, vzhľadom na celkovú hmotnosť kompozície. Je teda nevyhnutné v každom prípade pridať vhodné vypočítané množstvo suspenzie fotoiniciátora podľa predkladaného

10 vynálezu. Výpočet potrebného množstva suspenzie je v každom prípade pre odborníka pracujúceho v tejto oblasti jednoduchý.

Uvedené množstvo fotoiniciátora sa týka v prípade použitia zmesi celkového množstva všetkých pridaných fotoiniciačných zlúčenín, to znamená, ak sa fotoiniciátory pridajú ako ďalšie prísady C, sú zahrnuté v množstve uvedenom skôr.

Fotopolymerizovateľné kompozície podľa predkladaného vynálezu sa môžu použiť na mnoho účelov, napríklad ako tlačové atramenty, napríklad na sieťotlač, ofsetovú tlač a flexografickú tlač, ako číre laky, ako povlakovacie prostriedky s bielym povrchom, napríklad na drevo alebo kovy, ako povlakovacie materiály okrem iného na papier, drevo, kov alebo plasty, ako farby tvrditeľné denným svetlom na značenie konštrukcií a ciest, na fotografické reprodukčné procesy alebo na výrobu tlačových dosiek, ktoré sa môžu vyvíjať použitím

20 organických rozpúšťadiel alebo použitím vodného zásaditého média, ako sú fotorezisty.

Suspenzie fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu sa môžu tiež použiť ako iniciátory pri emulznej polymerizácii, suspenznej polymerizácii alebo ako iniciátory polymerizácie na fixáciu orientácie stavov kvapalných kryštalických monomérov a oligomérov alebo ako iniciátory na fixáciu farieb na anorganických materiáloch. Suspenzie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sa môžu tiež použiť ako iniciátory polymerizácie v roztoku, najmä vo vodnom roztoku, napríklad polymerizácie monomérov rozpustných vo vode, napríklad akrylovej a jej soli. Vznikajú polyméry, ktoré sú schopné absorbovať veľké množstvo vody (superabsorbéry). Tieto polyméry majú široké spektrum možných použití, napríklad v hygienických výrobkoch, napríklad v plienkach, pri čistení a spracovaní vody alebo pri skladovaní vody v zemi, ako je opísané napríklad v Chemische Industrie 11, strana 12, (1996).

25 Nenasýtené polyesterové živice sa všeobecne používajú v dvojzložkových systémoch spoločne s mononenasýteným monomérom, výhodne styrénom. Pre fotorezisty sa často používajú špecifické jednozložkové systémy, napríklad polymaleinimidy, polychalkóny alebo polyimidy, ako je opísané v DE 2 308 830.

Fotovytvrdnuteľné kompozície podľa predkladaného vynálezu sú vhodné napríklad ako poťahovacie (náterové) materiály na všetky druhy substrátov, napríklad na drevo, textil, papier, keramiku, sklo, plasty, ako sú

35 polyestery, polyetyléntereftalát, polyolefíny a acetát celulózy, najmä vo forme filmov a tiež kovov, ako sú Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg alebo Co a GaAs, Si alebo SiO₂, na ktoré sa majú naniesť ochranné vrstvy alebo obraz prostredníctvom obrazovej expozície.

Substráty sa môžu potiahnuť aplikáciou kvapalnej kompozície, roztoku alebo suspenzie na substrát. Výber rozpúšťadla a koncentrácia sa riadi povahou kompozície a spôsobom poťahovania. Rozpúšťadlo by malo byť inertné, to znamená, že by nemalo chemicky reagovať so zložkami a malo by ho byť možné opätovne odstrániť po operácii poťahovania počas sušenia. Medzi vhodné rozpúšťadlá patria napríklad voda, ketóny, étery a estery, ako je metyletylketón, izobutylmetylketón, cyklopentanón, cyklohexanón, N-metylpyrrolidón, dioxán, tetrahydrofurán, 2-metoxyetanol, 2-etoxyetanol, 1-metoxy-2-propanol, 1,2-dimetoxyetán, etylacetát, n-butylacetát a etyl-3-etoxypropionát.

35 Prostriedok sa na substrát aplikuje rovnomerne pomocou známych poťahovacích postupov, napríklad rotačným nanášaním, ponorením, nožovým nanášaním, clonovým liatím, natieraním alebo striekaním, najmä elektrostatickým striekaním a natieraním pomocou zariadenia s proti bežným valcom alebo elektroforetickým nanášaním. Je tiež možné naniesť fotocitlivú vrstvu na prechodný ohybný nosič a potom potiahnuť výsledný substrát, napríklad dosku s tlačným obvodom plátovanú meďou, prenesením vrstvy pomocou laminácie.

Substráty sa môžu potiahnuť aplikáciou kvapalnej kompozície, roztoku alebo suspenzie na substrát. Výber rozpúšťadla a koncentrácia sa riadi povahou kompozície a spôsobom poťahovania. Rozpúšťadlo by malo byť inertné, to znamená, že by nemalo chemicky reagovať so zložkami a malo by ho byť možné opätovne odstrániť po operácii poťahovania počas sušenia. Medzi vhodné rozpúšťadlá patria napríklad voda, ketóny, étery a estery, ako je metyletylketón, izobutylmetylketón, cyklopentanón, cyklohexanón, N-metylpyrrolidón, dioxán, tetrahydrofurán, 2-metoxyetanol, 2-etoxyetanol, 1-metoxy-2-propanol, 1,2-dimetoxyetán, etylacetát, n-butylacetát a etyl-3-etoxypropionát.

40 Aplikované množstvo (hrúbka vrstvy) a povaha substrátu (vrstva substrátu) závisí od požadovanej oblasti použitia. Hrúbka vrstvy sa obvykle pohybuje v rozmedzí napríklad 0,1 μm až viac, než 100 μm , alebo napríklad 0,02 až 2 cm. Výhodne sa suspenzia fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu použije vo vodných prostriedkoch na poťahovanie povrchov. Hrúbka vrstvy sa pri tejto aplikácii pohybuje napríklad medzi

45 0,1 μm až 500 μm , najmä 1 μm až 200 μm .

Ako už bolo povedané, kompozície podľa predkladaného vynálezu sa môžu použiť na prípravu fotorezistov, ktoré sa získajú obrazovou expozíciou, to znamená expozíciou s použitím fotomasky, ktorá má vopred definovaný vzor, napríklad priehľadnosť alebo expozíciou s použitím zväzku laserových lúčov, ktorý sa pohybuje nad povrchom potiahnutého substrátu, napríklad pod kontrolou počítačom, čím sa získa obraz, alebo ožiarením prúdom elektrónov pod kontrolou počítačom a následným vyvinutím a prípadne tepelným spracovaním. Tieto spôsoby sú odborníkom pracujúcim v oblasti známe.

50 Ako už bolo povedané, kompozície podľa predkladaného vynálezu sa môžu použiť na prípravu fotorezistov, ktoré sa získajú obrazovou expozíciou, to znamená expozíciou s použitím fotomasky, ktorá má vopred definovaný vzor, napríklad priehľadnosť alebo expozíciou s použitím zväzku laserových lúčov, ktorý sa pohybuje nad povrchom potiahnutého substrátu, napríklad pod kontrolou počítačom, čím sa získa obraz, alebo ožiarením prúdom elektrónov pod kontrolou počítačom a následným vyvinutím a prípadne tepelným spracovaním. Tieto spôsoby sú odborníkom pracujúcim v oblasti známe.

60

Fotovytvrdenie je najdôležitejšie pri tlačových atramentoch, pretože čas sušenia spojiva je určujúcim faktorom pri rýchlosti výroby grafických produktov a mal by sa pohybovať v rádoch sekúnd. Atramenty vytvrdnuteľné UV žiarením obsahujúce suspenzie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sú dôležité najmä pri sieťotlačí, ofsetovej tlači a flexografickej tlači.

5 Ďalšou oblasťou na použitie fotovytvrdenia je potahovanie kovov, napríklad aplikáciou povrchovej vrstvy na plechy a rúrky, plechovky alebo uzávery fliaš a tiež fotovytvrdenie plastových povlakov, napríklad podlahových krytín alebo náterov (potahov) stien na báze PVC. Príklady fotovytvrdenia náterov papierov zahŕňujú aplikácie bezfarebných povrchov na štítky, obaly záznamníkov alebo povrchy kníh.

10 Suspenzie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sú najvhodnejšie vo vodných prostriedkoch, ako sú povlaky alebo na prípravu povlakov, a najmä tiež na vonkajšie aplikácie (fixované predmety), kde je vytvrdenie denným svetlom (vytvrdenie vonkajším svetlom) tiež obzvlášť významné. V takých prípadoch sú výhodné spojivá, ktoré po odparení vody poskytujú povlaky odolné proti oškretiu, ktoré sú nelepivé. Rozumie sa, že v prípade vonkajších aplikácií sa môžu použiť aj svetelné stabilizátory, ktoré ochraňujú povrchovú vrstvu povlaku a substrát pred fotodegradáciou. Svetelné stabilizátory sa môžu buď priamo pridať do vodnej suspenzie fotoiniciátora pri jej príprave alebo sa môžu primiešať ako ďalšia prísada C s prostriedkom, ktorý sa má fotopolymerizovať.

15 Vodné suspenzie fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu sú tiež výhodné ako iniciátory prostriedkov na vonkajšie použitie, napríklad exteriérové farby alebo nátery striech. Na takéto použitie je dôležité v prípade náteru latexového typu, aby povrch nebol po uplynutí relatívne krátkeho času fotozosieťovania vonkajším svetlom lepkavý a nelepil sa tak častice prachu. Tieto prostriedky môžu tiež obsahovať svetelné stabilizátory typu UV absorbérov alebo stéricky chránených aminor (HALS).

20 Vodné suspenzie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu sú tiež vhodné ako iniciátory pri procesoch „duálneho vytvrdenia“. „Duálne vytvrdenie“ znamená v tejto súvislosti kombináciu dvoch tvrdiacich procesov v systémoch na potahovanie povrchov, ktoré pozostávajú z rôznych chemických mechanizmov. Tieto systémy s „duálnym vytvrdením“ môžu tiež obsahovať svetelné stabilizátory opísaných typov. Týmto spôsobom sa môžu získať relatívne mäkké a pružné nátery, ktoré sú vysoko odolné proti vplyvu počasia.

25 Ďalšou výhodou je to, že ak sa použije suspenzia fotoiniciátora podľa predkladaného vynálezu, fotopolymerizácia monomérov vo vodnom roztoku je možná použitím relatívne jednoduchých zdrojov svetla podobného dennému svetlu. Takéto spôsoby sú napríklad dôležité na prípravu polymérov, ktoré môžu absorbovať veľké množstvo vody (superabsorbéry).

30 Akrylátové disperzie, ktoré sa môžu fyzikálne sušiť, majú vo všeobecnosti nízku odolnosť proti vode a organickým kvapalinám (napríklad etanolu) a podobne bloková odolnosť (sklon k lepeniu, keď sa podrobí tlaku) takých prostriedkov je zvyčajne nízka. Odolnosť a bloková odolnosť sa môže zvýšiť pridaním vodných, UV-tvrditeľných spojivových prostriedkov, ktoré obsahujú vodné suspenzie fotoiniciátorov podľa predkladaného vynálezu. Takéto prostriedky sú takzvanými hybridnými systémami, pretože zahŕňujú dva rôzne procesy zosieťovania, to znamená, že sa kombinuje fyzikálne a chemické zosieťovanie.

35 Fotosenzitivita výhodne vodných fototvrditeľných kompozícií podľa predkladaného vynálezu sa obvykle pohybuje medzi 200 nm až 600 nm (UV oblasť). Medzi vhodné žiarenia patrí napríklad slnečné svetlo alebo svetlo z umelých svetelných zdrojov. Môže sa teda použiť široké spektrum rôznych typov svetelných zdrojov. Sú vhodné tak bodové, ako aj plošné zdroje žiarenia (lampové koberce). Medzi príklady patrí uhlíková oblúková lampa, xenónová oblúková lampa, strednotlaká, vysokotlaká a nízkotlaká ortuťová výbojka, dotovaná, ak je to vhodné, o halogenidy kovov (výbojky na báze halogenidov kovov), mikrovlnami excitované výbojky na báze pár kovov, excimérové výbojky, superaktinické fluorescenčné trubice, fluorescenčné lampy, argónové žiarovky, baterky, fotografické kužeľové lampy, diódy emitujúce svetlo (LED), elektrónové lúče a röntgenové žiarenie. Vzdialenosť medzi lampou a substrátom podľa predkladaného vynálezu, ktorý sa má exponovať, sa môže meniť podľa predpokladaného použitia a typu a sily lampy a môže byť napríklad 2 cm až 150 cm. Vhodné sú tiež napríklad zdroje laserového svetla, napríklad excimérové lasery, ako sú lasery Kryptón-F na expozíciu pri 248 nm. Môžu sa tiež použiť lasery pre viditeľné oblasti. Použitím tohoto spôsobu je možné pripraviť tlačene obvodov pre elektronický priemysel, litografické ofsetové tlačové dosky alebo 45 reliéfne tlačové dosky a tiež fotografické materiály na záznam obrazu.

50 Predkladaný vynález sa teda týka tiež spôsobu fotopolymerizácie neprchavých monomérnych, oligomérnych alebo polymérnych zlúčenín obsahujúcich najmenej jednu etylénovo nenasýtenú dvojitzú väzbu, keď spôsoby zahŕňujú ožiarenie opísanej kompozície svetlom v rozmedzí vlnovej dĺžky 200 až 600 nm.

55 Predkladaný vynález sa tiež týka použitia opísanej kompozície pri výrobe povlakov a náterov povrchov, tlačiarenských atramentov, atramentov na sieťotlač, atramentov na ofsetovú tlač, atramentov na flexografickú tlač, materiálov rezistov alebo materiálov na zaznamenanie obrazu, najmä použitia zodpovedajúcich vodných systémov.

60 Predkladaný vynález sa tiež týka potahovaného substrátu, ktorý je potahovaný na najmenej jednom povrchu opísanou kompozíciou. Vynález bude ďalej ilustrovaný pomocou nasledujúcich príkladov. Ak nie je uvedené inak, diely a percentuálne hodnoty v opise a patentových nárokoch sa týkajú hmotnosti. Ak je uve-

dená alkylová skupina alebo alkoxylová skupina obsahujúca viac, než tri atómy uhlíka bez toho, aby bola uvedená jej izoména forma, týka sa názov zodpovedajúceho *n*-izoméru.

5 Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Príprava vodného prostriedku fotoiniciátora D1

[40 % bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu, ^{RTM}IRGACURE 819, Ciba Spezialitätenchemie AG; 4 % dispergačného činidla, sodná soľ kopolyméru karboxylovej kyseliny, ^{RTM}OROTAN 731 DP, Rohm + Haas Company; 0,1 % baktericídu, 1,2-benzoizotiazol-3-ónu, ^{RTM}PROXEL BD, Novartis AG; 55,9 % vody (deionizovanej)].

1.1 Príprava suspenzie

V sklenej kadičke s miešadlom sa za miešania pri teplote miestnosti rozpustí 0,65 g baktericídu (^{RTM}PROXEL BD) a 26,00 g dispergačného činidla (^{RTM}OROTAN DP 731) v 363,40 g deionizovanej vody. Ku vznikajúcemu roztoku sa pridá 260,0 g bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu a zmes sa mieša asi jednu hodinu pričom sa získa 650 g vodnej suspenzie.

1.2 Prípravné mletie

Pri teplote miestnosti sa suspenzia získaná podľa postupu opísaného v príklade 1.1 predmelie pomocou koloidného mlyna so skříženými zubami (princíp stator-rotor, chladený vodou; Fryma AG Maschinenbau, Rheinfelden, Switzerland) trikrát kyvadlovým spôsobom pri najužšom nastavení mlecích otvorov. V priebehu operácie teplota suspenzie neprekročí 35 °C. Po operácii mletia majú najväčšie častice bisacylfosfinoxidu priemer asi 60 mikrometrov.

1.3 Jemné mletie

Do trepacieho guľového mlyna (typ Bachofen KDL obsahujúceho 0,6-litrový mlecí valec) sa naplní 82 % objemu sklenených guľôčok s priemerom 1 mm (= 500 g sklenených guľôčok na obsah mlecieho valca) a začne sa chladenie mlyna vodou. Pri teplote miestnosti sa predmletá vodná suspenzia podľa príkladu 1.2 jemne melie trikrát pomocou kyvadlového procesu prostredníctvom trepacieho guľového mlyna pri rýchlosti otáčania hriadeľa 2000 otáčok za minútu. Prietok je asi 8 litrov suspenzie za hodinu. Teplota mletej zmesi dosiahne v priebehu postupu maximálne 32 °C. Požadovaný stupeň jemnosti veľkosti častíc sa dosiahne po troch mlecích operáciách. Distribúcia veľkosti častíc bisacylfosfinoxidu v suspenzii sa zistí použitím laserového granulometra. Priemerná veľkosť 50 % častíc je asi 2,5 mikrometra; najväčšie častice majú priemer asi 12 mikrometrov. Výsledkom je homogénny prostriedok, ktorý dobre tečie pri teplote miestnosti, jeho skladovacia stabilita pri 20 až 25 °C je viac než mesiac (to znamená, že nedochádza k žiadnemu usadzovaniu a vzniku kvapaliny).

Príklad 2

Príprava vodného prostriedku fotoiniciátora D2

[40 % bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu, ^{RTM}IRGACURE 819, Ciba Spezialitätenchemie AG; 4 % dispergačného činidla, polyvinylalkohol so stupňom zmydelnenia 88 mol %, ^{RTM}MOWIOL 8-88, Hoechst AG; 0,1 % baktericídu, 1,2-benzoizotiazol-3-ónu, ^{RTM}PROXEL BD, Novartis AG; 55,9 % vody (deionizovanej)].

V banke s rovným dnom vybavenej miešadlom sa za miešania pridá 0,65 g baktericídu, (^{RTM}PROXEL BD) a 26,00 g dispergačného činidla (^{RTM}MOWIOL 8-88) k 363,40 g deionizovanej vody.

Pomocou opatrného miešania, zahrievaním na 65 °C a udržiavaním pri tejto teplote asi 30 minút sa získa roztok. Roztok sa ochladí na 25 °C, pomaly sa mieša a pridá sa 260,0 g bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu. Vznikajúca zmes sa mieša pri teplote miestnosti asi 1 hodinu pričom sa získa 650 g vodnej suspenzie.

Prípravné mletie a jemné mletie sa uskutočňuje podľa postupu opísaného v príklade 1 (1.2 až 1.3).

Príklad 3

Príprava vodného roztoku fotoiniciátora D3

33,0 % bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu (^{RTM}IRGACURE 819, Ciba Spezialitätenchemie), 33,0 % modifikovaného polyakrylátu ako dispergačného činidla (^{RTM}EFKA 4550, efka Chemicals, Netherlands), 33,0 % deionizovanej vody, 0,3 % činidla proti tvorbe peny (^{RTM}BYK 023, Byk Chemie) sa zmieša pretrepávaním so sklenenými guľôčkami v dávkovači. Na tento účel sa zložky zavedú do sklenej nádoby a pridajú sa k nim sklenené guľôčky s priemerom 1 mm (jedno až dvojnásobok celkovej hmotnosti prostriedku).

Objem sklenej nádoby je taký, že asi 30 % celkového objemu nie je zaplnených (objem prostriedku/objem sklenených guľôčok/objem vzduchu = 1:1:1). Táto dávka sa disperguje 1 hodinu na oscilačnom trepacom zariadení podľa ISO 8780-3:1990 (Skandex SM-5, Lau GmbH, Germany).

5 Príklad 4

Príprava vodného prostriedku fotoiniciátora D4

50 % bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu (^{RTM}IRGACURE 819, Ciba Spezialitätenchemie), 25,0 % modifikovaného polyakrylátu ako dispergačného činidla, (^{RTM}EFKA 4550, efka Chemicals, Netherlands), 25,0 % deionizovanej vody, 0,3 % činidla proti tvorbe peny (^{RTM}BYK 023, Byk) sa zmieša podľa postupu opísaného v príklade 3.

Príklad 5

Tvrdenie bieleho vodného náteru povrchu

Biely prostriedok na natieranie povrchu sa pripraví zmiešaním nasledujúcich zložiek pri teplote miestnosti:

55,8 % neutralizovaného polyéteru modifikovaného akrylovou kyselinou alebo uretánom, ktorý neobsahuje monomér ani rozpúšťadlo (^{RTM}VIAKTIN VTE 6155w/50WA, Vianova Resins AG)

3,3 % alkydovej živice vo forme pasty s butylglykolom a rozpúšťadlom nafta 150/180 (^{RTM}ADDITOL XL 280, Vianova Resins AG)

10,2 % vody

27,9 % rutilu, teda oxidu titaničitého (^{RTM}KRONOS 2310, Kronos)

0,4 % činidla uľahčujúceho tok (^{RTM}BYK 307, Byk Chemie)

0,4 % činidla uľahčujúceho tok (^{RTM}BYK 348, Byk Chemie)

2,0 % fotoiniciátora (vzhľadom na prostriedok spojiva s obsahom vody)

2 % fotoiniciátora pozostáva z 1,6 % 1-benzoyl-1-hydroxy-1-metyletánu (^{RTM}DAROCUR 1173, Ciba Spezialitätenchemie) a 0,4 % bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu, (^{RTM}IRGACURE 819, Ciba Spezialitätenchemie) ako zložiek vodného prostriedku uvedeného v príklade 2 a 3.

Vrstvy sa nanesú pomocou noža so štrbinou 100 µm na panely z drevenej lepenky, ktoré boli potiahnuté svetlo sfarbeným prvým náterom a vrstvy sa sušia 10 minút pri 40 °C a tvrdia sa použitím dvoch 80 W/cm strednotlakých ortuťových lúčových pásov pri rýchlosti pásu 10 m/min. v zariadení na expozíciu UV AETEK. Určí sa kyvadlová tvrdosť podľa König (DIN 53157), index žltosti (ASTMD 1925-88) a lesk (ASTMD 532) vytvrdených vrstvy odolnej proti oteru. Hodnota indexu žltosti nepotiahnutého lepenkového panelu je 5,0. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1.

35 Tabuľka 1

2 % fotoiniciátora	kyvadlová tvrdosť [sek]	index žltosti	lesk (20°/60°)
1-benzoyl-1-hydroxy-1-metyletán + iniciátor D2	97	6,0	50/85
1-benzoyl-1-hydroxy-1-metyletán + iniciátor D3	83	5,6	55/87

Príklad 6

Fotopolymerizácia vo vodnom roztoku

1 % bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu (ako zložky vodného prostriedku uvedeného v príkladoch 1 až 4) sa použije pre fotopolymerizáciu 50 % vodného roztoku akrylamidu alebo amóniovej soli kyseliny akrylovej (kyselina akrylová neutralizovaná 25 % roztokom hydroxidu amónneho).

20 g vzorka sa ožiari za miernej rotácie pod fluorescenčnými trubicami TL 40/03 (Philips). Po gélovaní reakčnej hmoty sa zaznamená čas ožarovania. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

45 Tabuľka 2

fotoiniciátor	čas želatinácie[min]	
	50 % roztok akrylamidu	akrylová kyselina/vodný roztok hydroxidu amónneho
D1	1,5	8
D2	1,5	25
D3	1,0	3
D4	1,0	5

Príklad 7

Tvrdnutie náteru vonkajším svetlom

1 % vodný roztok fotoiniciátora prostriedku podľa príkladu 1 (D1) sa zmieša za miešania pri teplote miestnosti s každou z nasledujúcich disperzií UV spojiva A až F:

- 5 A: uretanový oligomér obsahujúci voľnú (^{RTM}NEORAD R-440, ICI Resinels)
 B: vodná disperzia alifatického uretánu (^{RTM}LUX 241 VP, Alberding Boley)
 C: vodná disperzia UV-zosieťovateľných plastov (^{RTM}LUX 242 VP, Alberding Boley)
 D: vodná disperzia UV-zosieťovateľných plastov (^{RTM}LUX 382 VP, Alberding Boley)
 E: vodná disperzia UV-zosieťovateľných plastov (^{RTM}LUX 390 VP, Alberding Boley)
 10 F: disperzia založená na alifatickom polyuretáne zosieťovateľná žiarením, bez rozpúšťadiel (^{RTM}JAGALUX UV 8035 W, E. Jäger Fabrik Chemischer Rohstoffe)

- Vrstvy sa naniesú pomocou noža so štrbinou 100 μm na panely z drevenej lepenky, ktoré boli potiahnuté svetlo sfarbeným prvým náterom a vrstvy sa sušia pri teplote miestnosti cez noc. Lepenkové panely sa skladujú v naklonenej polohe na vonkajšom svetle niekoľko hodín (Basle, máj). Hodnoty kyvadlovej tvrdosti sa určujú podľa König (DIN 53157) pred (0) a po 30 minútach a po 3 hodinách tvrdnutia denným svetlom. Vo všetkých prípadoch je možné zistiť výrazný nárast tvrdosti už po 30 minútach. Výsledky sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

prostriedok	kyvadlová tvrdosť [sek]po		
	0 min.	30 min.	3 h
A	13	84	78
B	32	67	68
C	24	62	73
D	15	36	56
E	18	52	54
F	14	39	42

20

Príklad 8

Tvrdnutie náteru na dreve s prídavkom svetelných stabilizátorov použitím vonkajšieho svetla

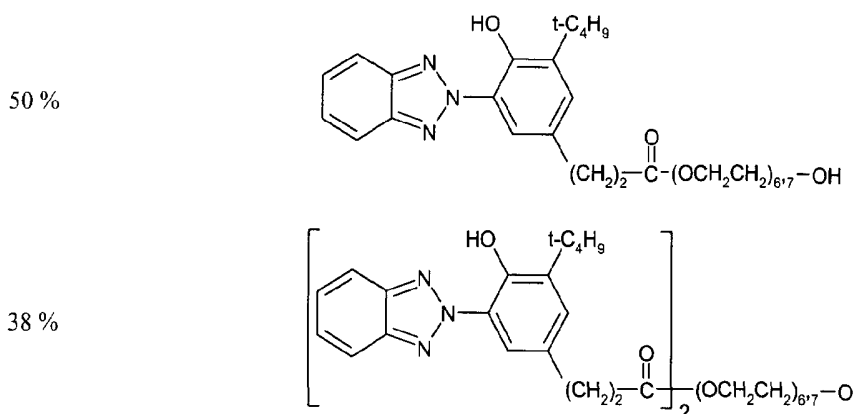
- 1 % prostriedku fotoiniciátora uvedený v príklade 1 (D1) a 1 % UV absorbéru UV-1*¹ (^{RTM}TINUVIN 1130, Ciba Spezialitätenchemie) sa pridávajú k vodnej disperzii spojiva A. Nátery sa naniesú na smrekovú dosku pomocou štetca. V ďalšom teste sa pred nanosením prostriedku A doska vopred ošetrí 1 % vodným roztokom stéricky chráneného amín-N-oxidu.

Po 6 dňoch skladovania na dennom svetle (ako je opísané v príklade 7) sa meria index žltosti.

Ako referencia slúži nenatretá doska (neexponovaná a exponovaná svetlom) a náter obsahujúci vodnú disperziu spojiva A (s prostriedkom fotoiniciátora a bez prostriedku fotoiniciátora uvedeného v príklade 1).

- 30 Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 4.

*¹UV absorbér UV-1 je zmesou

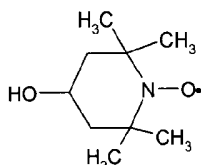


a 12 % polyetylén glykolu 300.

Tabuľka 4

Vzorka	YI
nenatretá a neexponovaná	43,7
nenatretá a exponovaná	64,1
natrená A	64,7
natrená A + 1 % iniciátora z príkladu 1 (D1)	63,0
natrená A + 1 % iniciátora z príkladu 1 (D1) + 1 % UV0 absorbéru	52,2
vopred ošetrená 1 % vodným roztokom amín-N-oxidu* natrená A + 1 % iniciátora z príkladu 1 (D1) + 1 % UV absorbéru	43,9

* použitý amín-N-oxid:



Príklad 9

5 Tvrdenie vodného hybridného systému denným svetlom

Tento príklad sa týka zmesi zložiek, ktoré sa môžu fyzikálne sušiť (vodné emulzie aniónového akrylového kopolyméru, ^{RTM}GLASCOL C36, Ciba Spezialitätenchemie AG) a fototvrditeľné zložky (vodná disperzia spojiva A).

10 Testované prostriedky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 5. V každom prípade sa 1 % vodný prostriedok fotoiniciátora podľa príkladu 1 (D1) zmieša s prostriedkom obsahujúcim fotoiniciátor. Ako referencie sa použijú čisté spojivá s fotoiniciátorom a bez fotoiniciátora.

Tvrdenie denným svetlom sa uskutočňuje tak, ako je to opísané v príklade 8. Po vytvrdnutí sa testuje odolnosť proti rozpúšťadlám použitím kocky plsti naplnenej etanolom. Kocka plsti sa nechá ležať na vrstve poťahujúcej povrch neprikrytá cez noc a potom sa hodnotí stav vrstvy nasledujúcim spôsobom:

- 15 + = žiadne poškodenie
 - = mierne poškodenie
 -- = značné poškodenie
 --- = vrstva sa úplne rozpustila

Výsledky sú uvedené v tabuľke 5.

20

Tabuľka 5

A	zložky zmesi		etanolový test
	^{RTM} GLASCOL C36	iniciátor	
100 %	0	0	---
100 %	0	1 %	+
0	100 %	0	--
0	100 %	1 %	--
25 %	75 %	0	-
25 %	75 %	1 %	+
50 %	50 %	0	-
50 %	50 %	1 %	+

Príklad 10

Tvrdenie vodného „duálne vytvrdnuteľného“ systému

25 Prostriedok sa pripraví z

36,2 dielu polyakrylátu (^{RTM}BAYHYDROL VP LS 2271, Bayer)

0,3 dielu činidla uľahčujúceho tok (^{RTM}BYK 345, Byk Chemie)

0,3 dielu činidla uľahčujúceho tok (^{RTM}BYK 333, Byk Chemie)

16,9 dielu deionizovanej vody

30 52,6 dielu uretánakrylátu obsahujúceho izokyanátovej skupiny (^{RTM}ROSKYDAL FWO 2545 E, Bayer)

8,9 dielu trimetylolpropántriakrylátu (UCB), a

9,3 dielu 1-metoxy-2-propanolu (Fluka).

K prostriedku sa pridajú 2 % zmesi fotoiniciátora. Zmes fotoiniciátora pozostáva z 87,5 % 1-[4-(2-hydroxyetoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-metyl-1-propan-1-ónu (^{RTM}IRGACURE 2959, Ciba Spezialitätenchemie) (PI-

35 -1) a v každom prípade 12,5 % vodného prostriedku fotoiniciátora podľa jedného z príkladov 1 až 4 (D1-D4). Ďalej sa do niektorých zmesí pridá 1 % UV absorbéru UV-2⁵² (^{RTM}TINUVIN 400, Ciba Spezialitäten-

chemie) a 0,6 % stéricky chráneného amínu HALS-1*³ (^{RTM}TINUVIN 292, Ciba Spezialitätenchemie).

Vrstvy sa nanú na kotúč hliníkových plechov použitím špirálového noža 100 μm a vrstvy sa potom sušia 5 minút pri teplote miestnosti a potom 10 minút pri zahrievaní na 80 °C. Expozícia sa uskutoční pri rýchlosti pásu 5 m/min. použitím dvoch W/cm strednotlakých ortufových lúčov.

5 Získa sa vrstva odolná proti oteru a jej kyvadlová tvrdosť (PH) sa meria 45 minút po vytvrdnutí. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 6.

*² Aktívna látka UV absorbéru UV-2 je zmesou 2-[4-[(2-hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazínu a 2-[4-[(2-hydroxy-3-tridecyloxypropyl)-oxy]-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimetylfenyl)-1,3,5-triazínu

10 *² Stéricky chráneným aminom HALS-1 je zmes bis(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidiny)sebakátu (Chem. Abstr. č. 41556-26-7) a metyl(1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidiny)sebakátu (Chem. Abstr. č. 82919-37-7).

Tabuľka 6

fotoiniciátor	UV-2/HALS-1	PH [sek.]
PI-1 + D1	bez	39
PI-1 + D2	bez	39
PI-1 + D3	bez	36
PI-1 + D4	bez	41
PI-1 + D1	s	38
PI-1 + D2	s	31
PI-1 + D3	s	36
PI-1 + D4	s	38

15 Príklad 11

Tvrdnutie bieleho vodného prostriedku na povrchové nátery

Do bieleho vodného prostriedku na nátery povrchov opísaného v príklade 5 sa pridávajú rôzne disperzie fotoiniciátorov a prostriedky sa nanú a tvrdia podľa postupu opísaného v príklade 5. 2 % fotoiniciátory pozostávajú z 1,6 % 1-benzoyl-1-hydroxy-1-metyletánu (^{RTM}DAROCUR 1173, Ciba Spezialitätenchemie) a 0,4 % mono- alebo bis-acylfosfinoxiidu ako zložky vodnej disperzie. Po vytvrdnutí sa určí kyvadlová tvrdosť. Použité disperzie fotoiniciátorov (pripravené analogicky, ako je opísané v spôsobe príkladu 3) sú uvedené v tabuľke 7a a výsledky vytvrdnutia sú uvedené v tabuľke 7b.

20

Tabuľka 7a

Zložky	prostriedok fotoiniciátora [#]		
	D4	D5	D6
bis(2,6-dimetoxibenzoyl)-2,4,4-trimetylpentylfosfinoxid	33	43	-
2,4,6-trimetylbenzoyl-difenylfosfinoxid (^{RTM} LUCIRIN TPO, BASF AG)	-	-	43
modifikovaný polakrylát ako dispergačné činidlo (^{RTM} EFKA 4550, efka Chemicals, Netherlands)	33	14	14
deionizovaná voda	33	43	43
činidlo proti tvorbe peny (^{RTM} BYK 023, Byk Chemie)	0,3	0,4	0,4

25 [#] obrázky v častiach

Tabuľka 7b

fotoiniciátor prostriedku	kyvadlová tvrdosť [s]
D4	105
D5	83
D6	20

Príklad 12

30 Tvrdnutie nevodného bieleho prostriedku na nátery povrchov

Prostriedok sa pripraví z

74,0 dielov nenasýteného polyesteru, obsahujúceho 36 % styrénu (^{RTM}ROSKYDAL S502, Bayer AG)
24,5 dielov oxidu titaničitého (^{RTM}RTC2, Tioxide, France)

0,5 dielu činidla uľahčujúceho tok (^{RTM}BYK 300)

1,0 dielu fotoiniciátora

Fotoiniciátor sa pridá vo forme disperzie D7 pripravenej analogickým spôsobom, ako je opísané v príklade 3 a obsahuje

5 45,0 dielov bis(2,4-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxidu (^{RTM}IRGACURE 819, Ciba Spezialitätenchemie, Switzerland),

4,5 dielu dispergačného činidla (^{RTM}OROTAN DP 731, Rohm & Haas),

0,1 dielu baktericídu: 1,2-benzoizotiazol-3-ón (^{RTM}PROXEL BD, Novartis),

50,4 dielu deionizovanej vody.

10 Prostriedky sa nanesú pomocou noža so štrbinou 150 μm na panely z drevenej lepenky, ktoré boli predtým natreté svetlým prvým náterom. Tvrdenie sa uskutočňuje pod dvomi 80W/cm strednotlakými ortuťovými lampami pri rýchlosti pásu 3m/min. v UV expozičnom zariadení od AETEK. Určí sa kyvadlová tvrdosť podľa König (DIN 53157), index žltosti (ASTMD 1925-88) a lesk (ASTMD 532) vytvrdených vrstiev proti otetu. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 8.

15

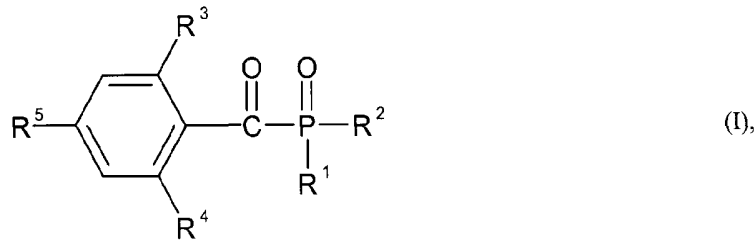
Tabuľka 8

prostriedok fotoiniciátora	kyvadlová tvrdosť[sek]	index žltosti	lesk (20°/60°)
D7	95	3,5	81/94

PATENTOVÉ NÁROKY

20

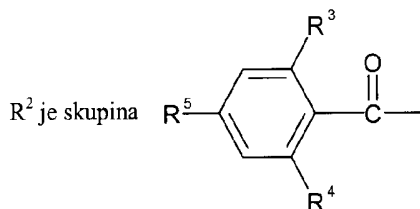
1. Vodná nesedimentujúca suspenzia stabilná pri skladovaní obsahujúca
(a) aspoň jeden mono- alebo bis-acylfosfinoxid všeobecného vzorca (I)



kde

25 R¹ je alkylová skupina obsahujúca 1 až 20 atómov uhlíka; alkylová skupina obsahujúca 2 až 20 atómov uhlíka prerušená jedným alebo viacerými atómami kyslíka; alkoxy skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka; fenylalkylová skupina obsahujúca v alkylovej časti 1 až 4 atómy uhlíka; alebo fenyllová skupina, ktorá je nesubstituovaná alebo substituovaná alkylovou skupinou obsahujúcou 1 až 20 atómov uhlíka, alkoxy skupinou obsahujúcou 1 až 12 atómov uhlíka, atómom halogénu, cyklopentyllovou skupinou, cyklohexyllovou skupinou, alkenyllovou skupinou obsahujúcou 2 až 12 atómov uhlíka, alkylovou skupinou obsahujúcou 2 až 18 atómov uhlíka prerušenou jedným alebo viacerými atómami kyslíka a/alebo fenylalkylovou skupinou obsahujúcou v alkylovej časti 1 až 4 atómy uhlíka; alebo R¹ je bifenylová skupina;

30



alebo má význam uvedený pre R¹;

35 R³ a R⁴ sú každá nezávisle od seba alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, alkoxy skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka alebo atóm halogénu; a

R⁵ je atóm vodíka, alkylová skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka, alkoxy skupina obsahujúca 1 až 12 atómov uhlíka alebo atóm halogénu;

(b) najmenej jednu dispergačnú prísadu;

(c) vodu; a prípadne

40 (d) ďalšie prísady.

2. Vodná suspenzia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ako zložku (a) obsahuje

bis(2,6-dimetoxybenzoyl)-2,4,4-trimetyl-pentylfosfinoxid;
bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)-2,4-dipentyl-oxifyfenylfosfinoxid;
bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)fenylfosfinoxid; alebo
2,4,6-trimetylbenzoyldifenylfosfinoxid.

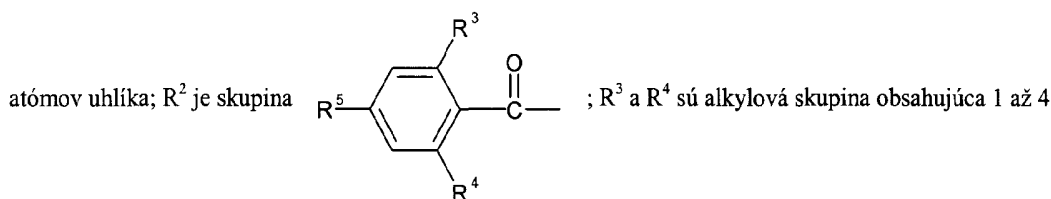
5 3. Vodná suspenzia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že veľkosť častíc pevnej látky alebo pevných látok v suspenzii je 0,1 μm až 12 μm , najmä 0,1 μm až 4 μm .

4. Vodná suspenzia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje 10 až 80 dielov zložky (a);
1 až 40 dielov zložky (b); a

10 dostatočný počet dielov zložky (c), aby bol celkový počet dielov kompozície 100.

5. Vodná suspenzia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ako zložku (b) obsahuje polyméry založené na anhydride kyseliny maleinovej, polyvinylalkohole alebo modifikovaných polyakrylátoch, najmä na alkalických soliach kopolymérov karboxylových kyselín alebo polyvinylalkohole.

15 6. Vodná suspenzia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje (a) zlúčeninu všeobecného vzorca (I), kde R^1 je fenylová skupina alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 12

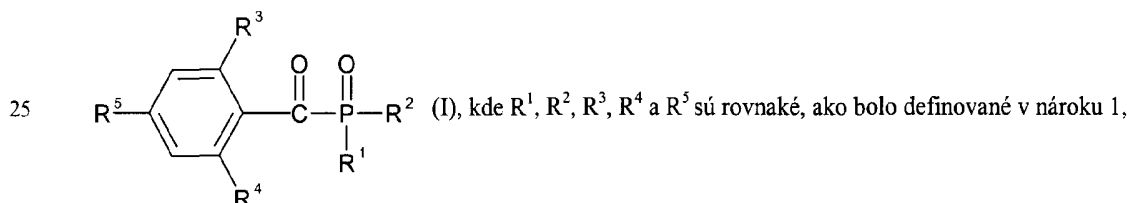


atómy uhlíka alebo alkoxy skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka; a R^5 je atóm vodíka alebo alkylová skupina obsahujúca 1 až 4 atómy uhlíka; a

20 (b) ako dispergačné činidlo alkalickú soľ polyméru karboxylovej kyseliny, polyvinylalkohol alebo modifikovaný polyakrylát.

7. Vodná suspenzia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje ako ďalšiu zložku (d) najmenej jeden UV absorbér a/alebo stéricky chránený amín, a/alebo najmenej jeden biocíd.

8. Spôsob prípravy vodnej nesedimentujúcej suspenzie fotoiniciátora stabilnej pri skladovaní zahŕňajúci (a) najmenej jeden mono- alebo bis-acylfosfinoxid všeobecného vzorca (I)



(b) najmenej jedno dispergačné činidlo,

(c) vodu, a prípadne

(d) ďalšie prísady,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa

30 (1) pomocou miešania suspendujú zložky (a), (b) a (c) a prípadne (d);

(2) uskutoční sa hrubé mletie získanej zmesi na veľkosť častíc pevného materiálu v suspenzii približne 60 μm ; a

(3) uskutoční sa jemné mletie zmesi pomocou jednej alebo viacej operácií mletia na veľkosť častíc pevného materiálu v suspenzii menšiu než 12 μm .

35 9. Fotopolymerizovateľná kompozícia obsahujúca

(A) najmenej jednu etylénovo nenasýtenú fotopolymerizovateľnú zlúčeninu a

(B) ako fotoiniciátor suspenziu podľa nároku 1.

10. Fotopolymerizovateľná kompozícia podľa nároku 9, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zložka (A) obsahuje najmenej jednu etylénovo nenasýtenú fotopolymerizovateľnú zlúčeninu rozpustenú alebo emulgovanú vo vode.

40 11. Fotopolymerizovateľná kompozícia podľa nároku 9, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ďalej okrem zložiek (A) a (B) obsahuje ďalšiu prísadu (C), najmä zo skupiny, ktorú tvoria UV absorbéry, stéricky chránené amíny, biocidy a/alebo pigmenty.

45 12. Spôsob fotopolymerizácie zlúčenín obsahujúcich etylénovo nenasýtené dvojité väzby, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že pozostáva z ožiarenia kompozície podľa nároku 9 svetlom s rozmedzím vlnových dĺžok 200 až 600 nm.

13. Spôsob podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa použije na výrobu povrchových náterov, tlačových atramentov, atramentov na sieťotlač, atramentov na ofsetovú tlač, atramentov na flexografickú tlač, rezistových materiálov alebo obrazových záznamových materiálov, najmä na výrobu zodpovedajúcich vodných systémov.

5 14. Potiahnutý susstrát, ktorý je potiahnutý najmenej na jednom povrchu kompozíciou podľa nároku 9.

Koniec dokumentu