



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004126445/04, 27.01.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.01.2003

(30) Конвенционный приоритет:
29.01.2002 (пп.1-18) DE 10203245.9

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2005

(45) Опубликовано: 20.06.2007 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 0024527 A, 04.05.2000. US 4466993
A, 21.08.1984. US 4990364 A, 05.02.1991. US
5252403 A, 12.10.1993. US 4199421 A,
22.04.1980. GB 2000788 A, 17.01.1979. US
6099122 A, 08.08.2000. SU 187043 A,
11.10.1966. WO 0158971 A, 16.08.2001.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
30.08.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 03/00780 (27.01.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/064061 (07.08.2003)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

КУНЦ Мартин (DE),
БАУЕР Михаэль (DE),
БАРАНЬИ Андреас (DE),
МАКОР Джорджо (IT)

(73) Патентообладатель(и):

ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКЭЛЗ ХОЛДИНГ ИНК.
(CH)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С СИЛЬНОЙ АДГЕЗИЕЙ

(57) Реферат:

Способ для получения покрытий с сильной адгезией на неорганическом или органическом субстрате, в котором неорганический или органический субстрат подвергают обработке низкотемпературной плазмой, коронным разрядом или газопламенной обработке, при нормальном давлении наносят на неорганический или органический субстрат один или несколько фотоинициаторов, или смеси фотоинициаторов с мономерами и/или олигомерами, содержащими по меньшей мере одну этиленово ненасыщенную группу, или растворы, суспензии или эмульсии указанных выше веществ, используя подходящие методы, указанные выше вещества необязательно

сушат и/или подвергают электромагнитному облучению и либо на предварительно обработанный таким образом субстрат наносят композицию, включающую по меньшей мере один этиленово ненасыщенный мономер или олигомер и покрытие отверждают под действием УФ/видимого излучения или пучка электронов; либо на субстрат с таким предварительным покрытием фотоинициатора наносят покрытие печатной краски и сушат. Способ имеет высокую производительность и позволяет получить покрытие с хорошей адгезией и приспособлен для получения изделий из различных пластмасс и/или металлов, или типов стекла, покрытия с хорошей адгезией. 2 н. и 16 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004126445/04, 27.01.2003**(24) Effective date for property rights: **27.01.2003**(30) Priority:
29.01.2002 (cl.1-18) DE 10203245.9(43) Application published: **10.06.2005**(45) Date of publication: **20.06.2007 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **30.08.2004**(86) PCT application:
EP 03/00780 (27.01.2003)(87) PCT publication:
WO 03/064061 (07.08.2003)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**KUNTs Martin (DE),
BAUER Mikhaehl' (DE),
BARANJal Andreas (DE),
MAKOR Dzhordzho (IT)**

(73) Proprietor(s):

**TsIBA SPESHIALTI KEMIKEhLZ KhOLDING INK.
(CH)**(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF THE COATINGS HAVING THE STRONG ADHESION**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry; methods of production of the coatings with the strong adhesion.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the method of production of the coatings with the strong adhesion on the inorganic or organic substrate, which provides, that one inorganic or organic substrate is subjected to the treatment with the low-temperature plasma, the corona discharge or the treatment with the gaseous flame, at the normal atmospheric pressure deposit on the inorganic or organic substrate one or several photoinitiating agents or the mixtures of the at least one ethylene- unsaturated with the monomers and-or the oligomers containing at least one ethylene- unsaturated group, or the solutions, suspensions or emulsions of the above indicated substances using the suitable methods; the above indicated substances are not necessary subjected to drying and-or to the electromagnetic irradiation; and either on the preliminary so

treated substrate deposit the composition including at least one ethylene- unsaturated monomer or the oligomer and the coating is subjected to hardening under action of the UF/ the visual rays emission or the electron beam; or on the substrate with such a preliminary coating made out of the photoinitiating agent they apply the printing ink coating and dry it. The method has the high efficiency and allows to produce the coating with the good adhesion and is suitable for to production of the products made out of the various plastics materials and-or metals or the glass types with the coatings having the good adhesion.

EFFECT: the invention ensures the high efficiency of the method, production of the highly adhesive coatings suitable for manufacture of the products made out of the various plastics materials, metals or the glass types.

18 cl, 19 ex

Изобретение относится к способу получения покрытий с сильной адгезией на неорганических или органических субстратах, в котором эти субстраты обрабатывают низкотемпературной плазмой, коронным разрядом или огневой обработкой, при нормальном давлении наносят на неорганические или органические субстраты один или несколько фотоинициаторов, и такие субстраты с предварительным покрытием фотоинициатора покрывают композицией, содержащей, по меньшей мере, один этиленово ненасыщенный мономер или олигомер, и покрытие отверждают, используя излучение. Кроме того, изобретение относится к устройству для осуществления способа, к применению фотоинициаторов при получении таких слоев покрытий и к самим покрытиям с сильной адгезией.

Адгезионные свойства покрытий (например, отделки, пигментов, печатной краски или адгезивов) на неорганических или органических субстратах, особенно на неполярных субстратах, таких как полиэтилен, полипропилен или фторсодержащие полиолефины, часто не соответствуют требованиям. По этой причине необходимо проводить дополнительные обработки, для того чтобы получить удовлетворительные результаты. Адгезию можно усилить путем первоначального нанесения специальных грунтовочных покрытий, так называемой грунтовки, и только после этого сверху наносят желаемое покрытие.

Дополнительной возможностью является воздействие на субстраты, которые должны быть покрыты, плазменной обработки или коронного разряда с последующим покрытием субстратов, причем между этими двумя операциями может быть проведен процесс прививки, например, акрилатных мономеров (см. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 1307-1314 (1993)).

Получение низкотемпературной плазмы и стимулированного плазмой осаждения тонких органических или неорганических пленок как в условиях вакуума, так и при нормальном давлении известно с некоторого времени. Основные принципы и области применения описаны, например, в статье A.T. Bell, "Fundamentals of Plasma Chemistry" в сб. "Technology and Application of Plasma Chemistry", под ред. J.R. Holahan и A.T. Bell, Wiley, New York (1974) и в статье H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3 (1), 1, (1983).

Кроме того, в плазме можно проводить полимеризацию, что приводит к осаждению полимерных пленок, которые могут быть использованы в качестве грунтовки. Основные принципы и области применения описаны, например, H. Biederman, Y. Osada "Plasma Polymerization Processes" в "Plasma technology 3" под редакцией L. Holland, Elsevier, Amsterdam 1992.

Также известно, что поверхность пластмасс может быть подвергнута плазменной обработке, и в результате нанесенная в последующем отделка обладает улучшенной адгезией к пластмассовым субстратам. Это описано H. J. Jacobasch и др. в публикации Farbe+Lack 99 (7), 602-607 (1993) для низкотемпературной плазмы в условиях вакуума и J. Friedrich и др. в Surf. Coat. Technol. 59, 371-6 (1993) для плазмы в условиях от вакуума до нормального давления, при этом низкотемпературная плазма переходит в коронный разряд.

Способ, который по типу аналогичен упомянутому выше, известен из документа WO 00/24527. В этом способе описана плазменная обработка субстратов с непосредственным осаждением из паровой фазы и прививкой на фотоинициаторах в вакууме. Однако недостатком способа является то, что для осаждения из паровой фазы требуется применение вакуумной установки и по причине низкой скорости осаждения этот способ недостаточно эффективен и не подходит для промышленного применения, где требуется высокая производительность.

В этой области техники существует потребность в способах предобработки субстратов, которые могут быть легко осуществлены на практике и не слишком дороги в смысле стоимости аппаратуры, с использованием которой улучшается последующее покрытие этих субстратов.

Согласно изобретению установлено, что покрытие фотоотверждаемых композиций,

обладающих особенно хорошей адгезией, может быть получено путем нанесения фотоинициатора на субстрат, подлежащий покрытию, после этого субстрат подвергают плазменной обработке (плазмой низкого давления и/или при нормальном давлении), обработке коронным разрядом или огневой обработке и сушат и/или облучают субстрат, обработанный таким образом. На субстраты с такой предобработкой наносят покрытие, которое отверждается. Образовавшееся покрытие обладает неожиданно хорошей адгезией, которая не ухудшается в заметной степени даже после нескольких суток хранения или воздействия солнечного света.

Следовательно, изобретение относится к способу получения покрытий с сильной адгезией на неорганических или органических субстратах, в котором:

а) неорганический или органический субстрат подвергают обработке

низкотемпературной плазмой, коронным разрядом или газопламенной обработке,

б) при нормальном давлении наносят на неорганический или органический субстрат один или несколько фотоинициаторов или смеси фотоинициаторов с мономерами и/или

олигомерами, содержащими по меньшей мере одну этиленово ненасыщенную группу, или растворы, суспензии или эмульсии указанных выше веществ, и

в) используя подходящие методы, указанные выше вещества необязательно сушат и/или подвергают электромагнитному облучению.

Способ прост в осуществлении и обеспечивает высокую производительность в единицу времени, поскольку отсутствуют длительные стадии нанесения и медленно протекающие процессы сшивки. Этот способ особенно хорошо приспособлен для получения изделий, состоящих из различных пластмасс, и/или металлов, или типов стекла, которые поэтому без предобработки обладали бы различной степенью адгезии на других компонентах или которые в случае традиционной грунтовочной обработки обладают различным сродством к грунтовке.

В способе согласно изобретению после нанесения фотоинициатора (или фотоинициаторов), или их раствора, или дисперсии в растворителе или мономере на субстрат, который предварительно обработан плазмой, коронным разрядом или в пламени, и после любой стадии сушки для выпаривания любого использованного растворителя, проводится стадия закрепления фотоинициатора под действием излучения в ультрафиолетовой (УФ) или видимой области спектра. В контексте настоящего изобретения термин "сушка" включает оба варианта: как удаление растворителя, так и закрепление фотоинициатора.

Поэтому представляет интерес способ получения покрытий с сильной адгезией на неорганических или органических субстратах, в котором:

а) неорганический или органический субстрат подвергают обработке

низкотемпературной плазмой, коронным разрядом или газопламенной обработке,

б) при нормальном давлении наносят на неорганический или органический субстрат один или несколько фотоинициаторов, или смеси фотоинициаторов с мономерами и/или

олигомерами, содержащими по меньшей мере одну этиленово ненасыщенную группу, или растворы, суспензии или эмульсии указанных выше веществ, и

в) используя подходящие методы, указанные выше вещества необязательно сушат и/или подвергают электромагнитному облучению с целью закрепления фотоинициатора.

На стадии в) описанных выше предпочтительных способов оптимальной является

сушка, то есть удаление растворителя. Эта стадия может быть исключена, например, когда растворитель не используется. На стадии в) предпочтительных способов должно быть осуществлено закрепление фотоинициатора под действием электромагнитных волн, особенно излучения в Уф/видимой области спектра. В последующем описаны подходящие устройства для сушки и облучения.

Кроме того, изобретение относится к способу получения покрытий с сильной адгезией на неорганических или органических субстратах, в котором:

а) неорганический или органический субстрат подвергают обработке

низкотемпературной плазмой, коронным разрядом или газопламенной обработке,

б) при нормальном давлении наносят на неорганический или органический субстрат один или несколько фотоинициаторов, или смеси фотоинициаторов с мономерами и/или олигомерами, содержащими по меньшей мере одну этиленово ненасыщенную группу, или растворы, суспензии или эмульсии указанных выше веществ, и

в) используя подходящие методы, указанные выше вещества необязательно сушат и/или подвергают электромагнитному облучению, и либо

г1) на субстрат с таким предварительным покрытием фотоинициатора наносят композицию, включающую по меньшей мере один этиленово ненасыщенный мономер или олигомер, и покрытие отверждают под действием Уф/видимого излучения или пучка

электронов; либо

г2) на субстрат с таким предварительным покрытием фотоинициатора наносят покрытие печатной краски и сушат.

Предпочтение отдается способу получения покрытий с сильной адгезией на неорганическом или органическом субстрате, в котором:

а) неорганический или органический субстрат подвергают обработке низкотемпературной плазмой, коронным разрядом или газопламенной обработке,

б) при нормальном давлении наносят на неорганический или органический субстрат один или несколько фотоинициаторов, или смеси фотоинициаторов с мономерами и/или олигомерами, содержащими по меньшей мере одну этиленово ненасыщенную группу, или растворы, суспензии или эмульсии указанных выше веществ, и

в) используя подходящие методы, указанные выше вещества необязательно сушат и/или подвергают электромагнитному облучению, и либо

г1) на субстрат с таким предварительным покрытием фотоинициатора наносят композицию, включающую по меньшей мере один этиленово ненасыщенный мономер или олигомер, и покрытие отверждают под действием Уф/видимого излучения или пучка электронов; либо

г2) на субстрат с таким предварительным покрытием фотоинициатора наносят покрытие печатной краски и сушат.

Технологическая стадия б) в каждом из описанных выше способов предпочтительно проводится при нормальном давлении.

Если на технологической стадии б) (в каждом из описанных выше способов) используется смесь фотоинициаторов с мономерами или/и олигомерами, применение смеси одного или нескольких фотоинициаторов с мономерами является предпочтительным.

Возможные пути получения плазмы в условиях вакуума хорошо описаны в литературе. Электроэнергия может быть введена индуктивным или емкостным способом. Это может быть постоянный ток или переменный ток, причем частота переменного тока может изменяться от нескольких кГц до интервала МГц. Кроме того, возможно энергоснабжение в микроволновом диапазоне (ГГц).

Основы получения и поддержания плазмы описаны, например, в обзорных статьях А.Т.Велл и Н.Суэр, упомянутых выше.

В качестве основных газов плазмы можно использовать, например, Не, аргон, ксенон, N₂, O₂, H₂, водяной пар или воздух.

Способ согласно изобретению по сути не чувствителен к методу подвода электроэнергии.

Способ может быть осуществлен периодически, например, во вращающемся барабане, или непрерывно в случае получения пленок, волокон или текстильной ткани. Такие методы известны и описаны в уровне техники.

Кроме того, способ может быть осуществлен в условиях коронного разряда. Коронный разряд образуется в условиях нормального давления, причем наиболее часто используемым ионизированным газом является воздух. Однако в принципе также могут быть использованы другие газы и их смеси, как описано, например, в журнале Coating, т.2001, No. 12, 426 (2001). Преимущество использования воздуха в качестве

ионизированного газа в коронных разрядах заключается в том, что процесс может быть поведен в открытом устройстве, и, например, пленка может быть извлечена непрерывно между коронирующими электродами. Такое технологическое оформление известно и описано, например, в журнале J.Adhesion Sci. Technol, T. 7, No. 10, 1105, (1993).

- 5 Трехмерные изделия могут быть обработаны плазменной струей, причем контуры изделия отслеживаются с помощью роботов.

Специалистам в этой области техники известна газопламенная обработка субстратов. Соответствующее промышленное устройство, например, для газопламенной обработки пленок, имеется в продаже. При такой обработке пленка перемещается на охлажденном
10 цилиндрическом ролике после устройства для огневой обработки, которое состоит из системы горелок, расположенных параллельно, обычно вдоль всей длины цилиндрического ролика. Подробности можно найти в брошюрах фирм, производящих устройства для огневой обработки (например, выпуск фирмы CI, Flame treaters, Italy). Выбор параметров определяется конкретным типом обрабатываемого субстрата. Например,
15 температура пламени, его интенсивность, время пребывания, расстояние между субстратом и горелкой, природа горючего газа, давление воздуха и влажность, согласуются с типом рассматриваемого субстрата. В качестве горючих газов могут быть использованы, например, метан, пропан, бутан или смесь из 70% бутана и 30% пропана.

Твердые неорганические или органические субстраты, подлежащие обработке, могут
20 иметь любую форму. Предпочтительно субстрат имеет форму текстильной ткани, волокна, пленки или трехмерного изделия. Например, субстрат может быть термопластичным, эластомерным, внутренне сшитым или сшитым полимером, оксидом металла, керамическим материалом, стеклом, металлом, кожей или тканью.

Предобработка субстрата путем обработки плазмой, коронным разрядом или в пламени
25 может быть осуществлена, например, непосредственно после экструзии волокна или пленки, а также непосредственно после вытягивания пленки.

Предпочтительно неорганический или органический субстрат представляет собой термопластичный, эластомерный, внутренне сшитый или сшитый полимер, оксид металла, керамический материал, стекло или металл, особенно термопластичный, эластомерный,
30 внутренне сшитый или сшитый полимер.

Примеры термопластичных, эластомерных, внутренне сшитых или сшитых полимеров, перечисленных ниже.

1. Полимеры моно- и диолефинов, например полипропилен, полиизобутилен, полибутен-1, поли-4-метилпентен-1, полиизопрен или полибутадиен, а также продукты полимеризации
35 циклоолефинов, например циклопентена или норборнена; а также полиэтилена (который необязательно может быть сшитым), например полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), высокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (ВМ-ПЭВП), сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (СВМ-ПЭВП), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), и линейный полиэтилен
40 низкой, очень низкой и чрезвычайно низкой плотности (ЛПЭНП), (ПЭОНП) и (ПЭЧНП).

Полиолефины, то есть полимеры моно-олефинов, которые в качестве примера упомянуты в предыдущем абзаце, особенно полиэтилен и полипропилен, могут быть получены различными способами, особенно с использованием следующих ниже способов:

а) свободно-радикальная полимеризация (обычно при высоком давлении и высокой
45 температуре);

б) каталитическая полимеризация, причем катализатор обычно содержит один или несколько металлов из групп IVb, Vb, VIb или VIII. Обычно эти металлы имеют один или несколько лигандов, таких как оксиды, галогениды, алкоголяты, сложные эфиры, простые эфиры, амины, алкилы, алкенилы и/или арилы, которые могут иметь либо π -
50 либо σ -координацию. Такие комплексы металлов могут находиться в свободном виде или могут быть закреплены на носителях, например на активированном хлориде магния, хлориде титана (III), оксиде алюминия или оксиде кремния. Такие катализаторы могут быть растворимы или не растворимы в полимеризационной среде. Эти катализаторы могут

быть сами по себе активными в полимеризации или могут использоваться дополнительные активаторы, например, алкилметаллы, гидриды металлов, алкилгалогениды металлов, алкилметаллоксиды или алкилметаллоксаны, причем металлы являются элементами групп Ia, IIa и/или IIIa. Активаторы могут быть дополнительно модифицированы, например, группами: сложный эфир, простой эфир, амин или силсилэфир. Такие каталитические системы обычно называются металлоценовыми или одnocентровыми катализаторами (SSC) фирм Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont).

2. Смеси полимеров, упомянутых в пункте 1, например, смеси полипропилена с полиизобутиленом, полипропилена (ПП) с полиэтиленом (например ПП/ПЭВП, ПП/ПЭНП) и смеси полиэтиленов различных типов (например, ПЭНП/ПЭВП).

3. Сополимеры моно- и диолефинов друг с другом или с другими виниловыми мономерами, например этилен/пропиленовые сополимеры, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и их смеси с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), сополимеры пропилена и бутена-1, пропилен/изобутиленовые сополимеры, сополимеры этилена и бутена-1, этилен/гексеновые сополимеры, этилен/метилпентеновые сополимеры, этилен/гептеновые сополимеры, этилен/октеновые сополимеры, пропилен/бутадиеновые сополимеры, изобутилен/изопреновые сополимеры, этилен/алкилакрилатные сополимеры, этилен/алкилметакрилатные сополимеры, этилен/винилацетатные сополимеры и их сополимеры с монооксидом углерода, или сополимеры этилена и акриловой кислоты и ее солей (иономеры), а также тройные сополимеры (терполимеры) этилена с пропиленом и диеном, таким как гексадиен, дициклопентадиен или этилиденнорборнен; а также смеси таких сополимеров друг с другом или с полимерами, упомянутыми в пункте 1, например, сополимеры полипропилен-этилен/пропилена, сополимеры ПЭНП-этилен/винилацетата, сополимеры ПЭНП-этилен/акриловой кислоты, сополимеры ЛПЭНП-этилен/винилацетата, сополимеры ЛПЭНП-этилен/акриловой кислоты и чередующиеся или статистически структурированные сополимеры полиалкилена с монооксидом углерода и их смеси с другими полимерами, например полиамидами.

4. Углеводородные смолы (например, C₅-C₉), в том числе их гидрированные модификации (например, клеящие смолы) и смеси полиалкиленов и крахмала.

5. Полистирол, поли(п-метилстирол), поли(α-метилстирол).

6. Сополимеры стирола или α-метилстирола с диенами или акриловыми производными, например, стирол/бутадиен, стирол/акрилонитрил, стирол/алкилметакрилат, стирол/бутадиен/алкилакрилат и метакрилат, стирол/малеиновый ангидрид, стирол/акрилонитрил/метилакрилат; смеси с высокой ударной прочностью, состоящие из сополимеров стирола и другого полимера, например, полиакрилата, диенового полимера или этилен/пропилен/диенового терполимера; а также блок-сополимеры стирола, например, стирол/бутадиен/стирол, стирол/изопрен/стирол, стирол/этилен-бутилен/стирол или стирол/этилен-пропилен/стирол.

7. Привитые сополимеры стирола или α-метилстирола, например стирол на полибутадиене, стирол на сополимерах полибутадиен/стирол или полибутадиен/акрилонитрил, стирол и акрилонитрил (или метакрилонитрил) на полибутадиене; стирол, акрилонитрил и метил метакрилат на полибутадиене; стирол и малеиновый ангидрид на полибутадиене; стирол, акрилонитрил и малеиновый ангидрид или имид малеиновой кислоты на полибутадиене; стирол и имид малеиновой кислоты на полибутадиене, стирол и алкилакрилат или алкилметакрилат на полибутадиене, стирол и акрилонитрил на этилен/пропилен/диеновых сополимерах (ЭПДС), стирол и акрилонитрил на полиалкилакрилатах или полиалкилметакрилатах, стирол и акрилонитрил на акрилат/бутадиеновых сополимерах, и их смеси с сополимерами, упомянутыми в пункте 6, такие известные сополимеры, как, например, сополимер акрилонитрила бутадиена и стирола (ABS), тройной сополимер метилметакрилата, бутадиена и стирола (MBS), а также сополимеры ASA и AES.

8. Галогенсодержащие полимеры, например полихлоропрен, хлорированный каучук, хлорированный и бромированный сополимер изобутилен/изопрена (галоидбутил-каучук),

хлорированный или хлорсульфированный полиэтилен, сополимеры этилена и хлорированного этилена, гомо- и сополимеры эпихлоргидрина, особенно полимеры галогенсодержащих виниловых соединений, например поливинилхлорид (ПВХ), поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид; и их сополимеры, такие как винилхлорид/винилиденхлорид, винилхлорид/винилацетат или винилиденхлорид/винилацетат.

9. Полимеры, произведенные из α , β -ненасыщенных кислот и их производных, такие как полиакрилаты и полиметакрилаты, или полиметилметакрилаты, полиакриламиды и ударопрочные полиакрилонитрилы, модифицированные бутилакрилатом.

10. Сопolíмеры мономеров, упомянутых в пункте 9, друг с другом или с другими ненасыщенными мономерами, например, сополимерами акрилонитрил/бутадиена, акрилонитрил/алкилакрилатными сополимерами, акрилонитрил/алкоксиалкилакрилатными сополимерами, сополимерами акрилонитрил/винилгалогенид или терполимерами акрилонитрил/алкилметакрилат/бутадиен.

11. Полимеры, произведенные из ненасыщенных спиртов и аминов или их ацильных производных или ацеталей, такие как поливиниловый спирт, поливинилацетат, стеарат, бензоат или малеат, поливинилбутираль, полиаллилфталат, полиаллилмеламин; и их сополимеры с олефинами, упомянутыми в пункте 1.

12. Гомо- и сополимеры циклических простых эфиров, такие как полиалкиленгликоли, полиэтиленоксид, полипропиленоксид или их сополимеры с бисглицидиловыми простыми эфирами.

13. Полиацетали, такие как полиоксиметилен, а также те полиоксиметилены, которые содержат сомомеры, например этиленоксид; полиацетали, модифицированные термопластичными полиуретанами, акрилатами или MBS.

14. Полифениленоксиды (ПФО) и сульфиды и их смеси с полимерами стирола или полиамидами.

15. Полиуретаны, произведенные из простых полиэфиров, сложных полиэфиров, и полибутадиены, содержащие терминальные гидроксильные группы, с одной стороны, и алифатические или ароматические полиизоцианаты, с другой стороны, и их исходные продукты.

16. Полиамиды (ПА) и сополиамиды, произведенные из диаминов и дикарбоновых кислот и/или из аминокарбоновых кислот или соответствующих лактамов, такие как полиамид 4, полиамид 6, полиамиды 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, полиамид 11, полиамид 12, ароматический полиамид, произведенный из м-ксилола, диамиан и адипиновой кислоты; полиамид, полученный из гексаметилендиамина и изо- и/или терефталевой кислоты и необязательно эластомера в качестве модификатора, например поли-2,4,4-триметилгексаметилен-терефталамид или поли-м-фениленизофталамид. Блочные сополимеры вышеупомянутых полиамидов с полиолефинами, сополимеры олефинов, иономеры или химически связанные или привитые эластомеры; или с простыми полиэфирами, например с полиэтиленгликолем, полипропиленгликолем или политетраметиленгликолем. Кроме того, полиамиды или сополиамиды, модифицированные ЭПДС или ABS; и полиамиды, конденсированные в процессе переработки ("полиамидные системы RIM").

17. Полимочевины, полиимиды, полиамидимиды, простые полиэфиримиды, сложные полиэфиримиды, полигидантоины и полибензимидазолы.

18. Сложные полиэфиры, произведенные из дикарбоновых кислот и гликолей (диспирты) и/или из гидроксикарбоновых кислот или соответствующих лактонов, такие как полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поли-1,4-диметилполциклогексантерефталат, полигидроксibenзоаты, а также блочные полиэфир-эфиры (простые-сложные), произведенные из простых полиэфиров с гидроксильными терминальными группами; а также сложные полиэфиры, модифицированные поликарбонатами или MBS.

19. Поликарбонаты (ПК) и сложные полиэфиркарбонаты.

20. Полисульфоны, простые полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны.

21. Сшитые полимеры, произведенные из альдегидов, с одной стороны, и фенолов, мочевины или меламина, с другой стороны, такие как фенол-формальдегидные, мочевино-формальдегидные и меламин-формальдегидные смолы.

5 22. Сухие и невысушенные алкидные смолы.

23. Ненасыщенные сложные полиэфирные смолы, произведенные из сложных сополиэфиров насыщенных и ненасыщенных дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами, а также виниловых соединений в качестве сшивающих агентов, а также их галогенсодержащих трудно воспламеняемых модификаций.

10 24. Сшиваемые акриловые смолы, произведенные из замещенных акриловых сложных эфиров, например из эпоксиакрилатов, уретанаакрилатов или сложных полиэфиракрилатов.

25. Алкидные смолы, сложные полиэфирные смолы и акрилатные смолы, которые сшиты меламинами, мочевиновыми смолами, изоцианатами, изоциануратами, полиизоцианатами или эпоксидными смолами.

15 26. Сшитые эпоксидные смолы, произведенные из алифатических, циклоалифатических, гетероциклических или ароматических глицидильных соединений, например, продукты: диглицидильные простые эфиры бисфенола-А, диглицидильные простые эфиры бисфенола-Е, которые сшиты с использованием традиционных отвердителей, например, ангидридов или аминов с ускорителями или без них.

20 27. Природные полимеры, такие как целлюлоза, натуральный каучук, желатин, или их полимер-гомологичные химически модифицированные производные, такие как ацетаты, пропионаты и бутираты целлюлозы, и простые эфиры целлюлозы, такие как метилцеллюлоза; а также канифольные смолы и производные.

25 28. Смеси (нескольких компонентов) вышеупомянутых полимеров, например ПП/ЭПДС, ПА/ЭПДС или ABS, ПВХ/ЭВА (этилен-винилацетат), ПВХ/ABS, ПВХ/МБС, ПК/ABS, РВТР/ABS, ПК/АСА, ПК/РВТ, ПВХ/СРЕ, ПВХ/акрилаты, РОМ/термопластичный полиуретан (ПУ), ПК/термопластичный ПУ, РОМ/акрилат, РОМ/МБС, ПФО/НПС, ПФО/ПА-6,6 и сополимеры, ПА/ПЭВП, ПА/ПП, ПА/ПФО, ПБТ/ПК/ABS или ПБТ/ПЭТ/ПК.

30 Субстрат может представлять собой, например, такой, что используется в области печати коммерческой продукции, листовой или рулонной печати, афиш, календарей, бланки, этикетки, упаковочные фольги, пленки, кредитные карточки, шаблоны фурнитуры и др. Применение субстрата не ограничивается непищевым назначением. Например, субстрат также может представлять собой материал пищевого назначения, например, в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов; косметики, лекарственных препаратов, и др.

35 Когда субстраты предварительно обработаны в соответствии со способами изобретения, кроме того, возможно адгезивное связывание друг с другом или ламинирование, например, субстратов, которые обычно обладают плохой взаимной совместимостью.

40 В пределах контекста настоящего изобретения бумагу также следует рассматривать как внутренне сшитый полимер, особенно в виде картона, который может быть дополнительно покрыт, например, тефлоном - Teflon®. Такие субстраты, например, имеются в продаже.

45 Термопластичная, сшитая или внутренне сшитая пластмасса представляет собой предпочтительно полиолефиновое, полиамидное, полиакрилатное, поликарбонатное, полистироловое или акриловое/меламиновое, алкидное или полиуретановое поверхностное покрытие.

Поликарбонат, полиэтилен и полипропилен являются особенно предпочтительными.

Пластмасса может находиться, например, в виде пленки, изделий литьевого формования, штампованных деталей, волокон, нетканых материалов или текстильной ткани.

50 В качестве неорганических субстратов здесь рассматриваются конкретно стекло, керамические материалы, оксиды металлов и металлы. Субстраты могут представлять собой силикаты и оксидные стекла металлоидов или металлов, которые предпочтительно имеют вид пленок или порошков, которые предпочтительно имеют средний размер частиц

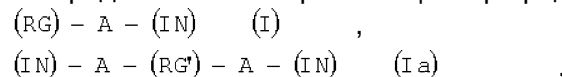
от 10 нм до 2000 мкм. Эти частицы могут быть компактными или пористыми. Примеры оксидов и силикатов представляют собой SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , NiO , WO_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , силикагели, глины и цеолиты. Кроме металлов, предпочтительными неорганическими субстратами являются силикагели, оксид алюминия, оксид титана, и стекло, и их смеси.

В качестве металлических субстратов конкретно рассматриваются Fe, Al, Ti, Ni, Mo, Cr и стальные сплавы.

Фотоинициаторы, подходящие для применения в способе согласно изобретению, в принципе, могут быть любыми соединениями и смесями, которые при облучении электромагнитным излучением образуют один или несколько свободных радикалов. Они включают иницирующие системы, состоящие из множества инициаторов и систем, которые работают независимо друг от друга или синергетически. Кроме коинициаторов, например аминов, тиолов, боратов, енолятов, фосфинов, карбоксилатов и имидазолов, также возможно использование сенсibilизаторов, например акридинов, ксантенов, тиазенов, кумаринов, тиоксантонов, триазинов и красителей. Описание таких соединений и иницирующих систем можно найти, например, в публикациях Crivello J.V., Dietliker K.K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints (Химия и технология УФ и электроннолучевых составов для покрытий, печатных красок и пигментов) и в книге Bradley G. (ред.) том 3: Photoinitiators for Free Radical & Cationic Polymerization (Фотоинициаторы для свободно-радикальной и катионной полимеризации) 2nd Edition, John Wiley & Son Ltd. Фотоинициатор, подходящий для применения в способе согласно изобретению на стадии б), может быть или инициатором, содержащим ненасыщенную группу, или инициатором, не содержащим такую группу.

Такие соединения и производные получают, например, из соединений следующих классов: бензоины, бензилкетали, ацетофеноны, гидроксикалфеноны, аминалкалфеноны, ацилфосфиноксиды, ацилфосфинсульфиды, ацилоксиминокетоны, алкиламинозамещенные кетоны, такие как кетон Михлера, пероксидные соединения, динитрильные соединения, галогенированные ацетофеноны, фенилглиоксидаты, димерные фенилглиоксидаты, бензофеноны, оксимы и оксимы сложных эфиров, тиоксантоны, кумарины, ферроцены, титаноцены, ониевые соли, сульфониевые соли, иодониевые соли, диазониевые соли, бораты, триазины, бисимидазолы, полисиланы и красители. Кроме того, возможно использование сочетаний из соединений упомянутых классов соединений друг с другом и сочетаний с соответствующими коиницирующими системами и/или сенсibilизаторами.

Предпочтительно фотоинициатор представляет собой соединение формулы (I) или (Ia):



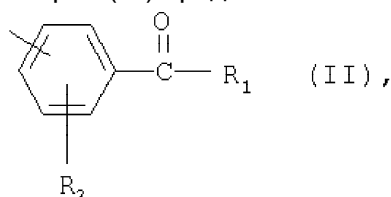
в которых

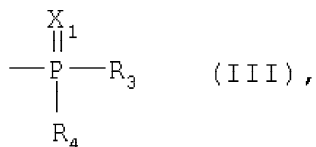
(IN) означает фотоинициатор основной структуры;

A представляет собой спейсворную группу или простую связь;

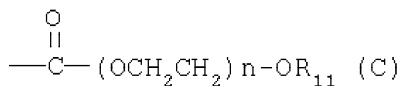
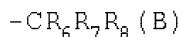
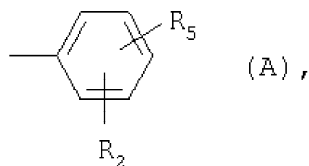
(RG) означает водород или, по меньшей мере, одну функциональную этиленово ненасыщенную группу; и

(RG') представляет собой простую связь или двухвалентный радикал, который содержит, по меньшей мере, одну функциональную этиленово ненасыщенную группу, или означает трехвалентный радикал. Представляют интерес соединения формулы (I) или (Ia), в которой (IN) представляет собой фотоинициатор основной структуры формулы (II) или (III):



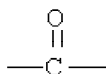


R_1 означает группу (A), (B), (C) или (III)



n означает число от 0 до 6;

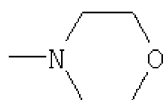
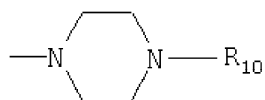
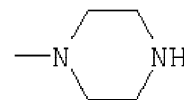
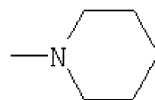
R_2 представляет собой водород, C_1 - C_{12} алкил, галоген, группу (RG)-A- или, когда R_1 означает группу (A), два радикала R_2 в орто-положении к карбонильной группе также могут вместе означать группу -S- или



заместители R_3 и R_4 , каждый независимо от другого, означают C_1 - C_6 алкил, C_1 - C_6 алканоил, фенил или бензоил, причем каждый радикал фенил и бензоил является незамещенным или замещенным галогеном, C_1 - C_6 алкилом, C_1 - C_6 алкилтио- или C_1 - C_6 алкокси-группой;

R_5 означает водород, галоген, C_1 - C_{12} алкил или C_1 - C_{12} алкокси или группу (RG)-A-;

R_6 представляет собой OR_9 или $\text{N}(\text{R}_9)_2$, или



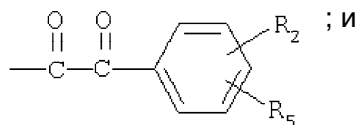
, или SO_2R_9 ;

заместители R_7 и R_8 , каждый независимо от другого, означают водород, C_1 - C_{12} алкил, C_2 - C_{12} алкенил, C_1 - C_{12} алкокси, фенил или бензил или R_7 и R_8 , взятые вместе, означают C_2 - C_6 алкилен;

R_9 представляет собой водород, C_1 - C_6 алкил или C_1 - C_6 алканоил;

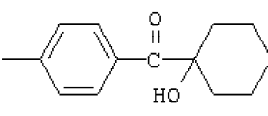
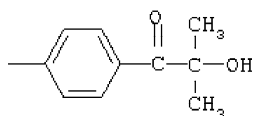
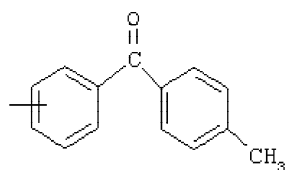
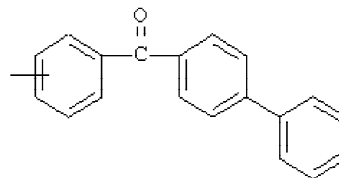
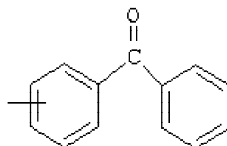
R_{10} означает водород, C_1 - C_{12} алкил или фенил;

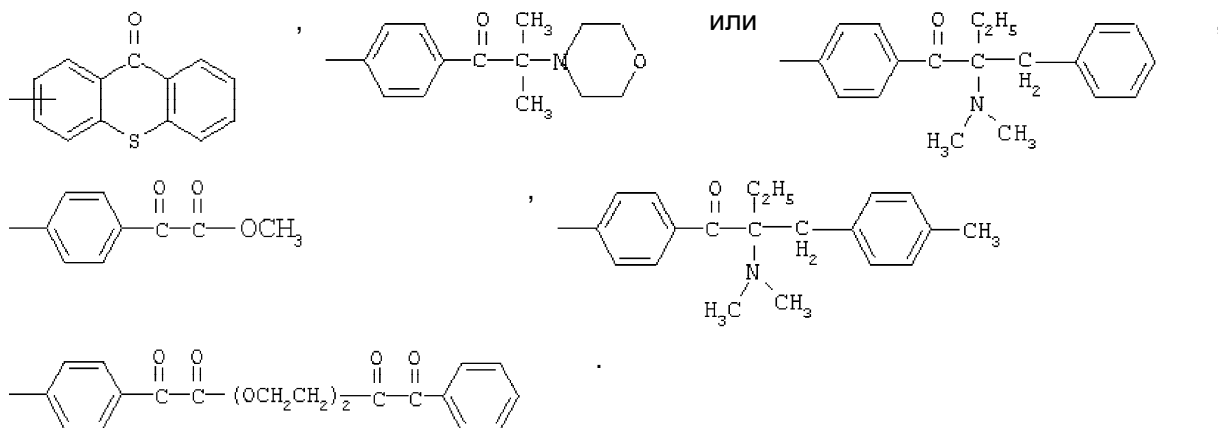
R_{11} представляет собой C_1 - C_4 алкил или



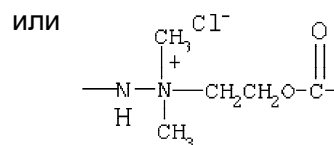
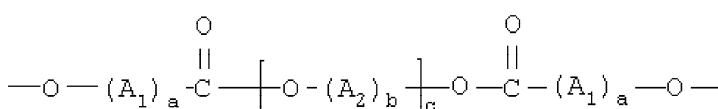
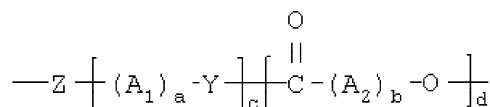
X_1 представляет собой кислород или серу.

(IN) означает, например, группу





Группа А в соединениях формулы (I) или (Ia) представляет собой, например, простую связь, спейсорную группу $-Z-[(A_1)_a-Y]_c-[(A_2)_b-X]_d-$,



Группы X, Y и Z, каждая независимо от других, означают простую связь, $-O-$, $-S-$, $-N(R_{10})-$, $-(CO)-$, $-(CO)O-$, $-(CO)N(R_{10})-$, $-O-(CO)-$, $-N(R_{10})-(CO)-$ или $-N(R_{10})-(CO)O-$.

Группы A_1 и A_2 , каждая независимо от других, представляют собой C_1-C_4 алкилен, C_3-C_{12} циклоалкилен, фенилен, фенилен- C_1-C_4 алкилен или C_1-C_4 алкилен-фенилен- C_1-C_4 алкилен.

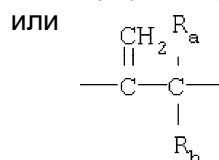
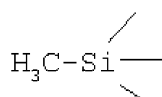
Индексы a, b, c и d, каждый независимо от других, означают число от 0 до 4.

Особое предпочтение отдается соединениям формулы (I) или (Ia), в которой группа А представляет собой разделяющую группу $-Z-[(CH_2)_a-Y]_c-[(CH_2)_b-X]_d-$ и X, Y, Z, a, b, c и d имеют указанные выше значения.

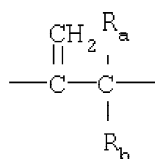
В соединениях формулы (I) или (Ia)

(RG) представляет собой водород или $R_cR_bC=CR_a-$, особенно $R_cR_bC=CR_a-$;

(RG') означает простую связь,



особенно



каждый радикал R_a , R_b , R_c означает H или C_1-C_6 алкил, особенно H или CH_3 .

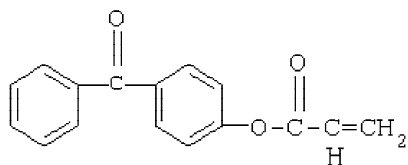
Получение таких фотоиницирующих соединений известно специалистам в этой области техники и уже описано в многочисленных публикациях.

Например, соединения, содержащие ненасыщенные группы, могут быть получены путем взаимодействия 4-[2-гидроксиэтокси]бензоил-1-гидрокси-1-метилэтана (Irgacure® 2959, от фирмы Ciba Spezialitätenchemie) с изоцианатами, содержащими акрилоильные или метакрилоильные группы, или с другими соединениями, содержащими акрилоильные или метакрилоильные группы, см. например, патент US №4922004.

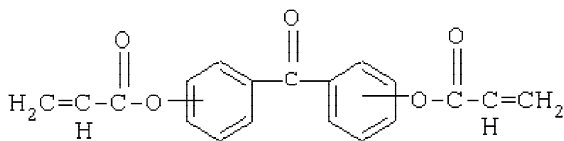
Промышленно доступными ненасыщенными фотоинициаторами являются, например, 4-(13-акрилоил-1,4,7,10,13-пентаоксатридецил)-бензофенон (Uvescyl P36 от фирмы UCB), хлористый 4-бензоил-N, N-диметил-N-[2-(1-оксо-2-пропенил)окси]этилфенилметанаммоний

(Quantacure ABQ от фирмы Great Lakes), и некоторые ненасыщенные третичные амины, способные к сополимеризации (Uvecryl P101, Uvecryl P104, Uvecryl P105, Uvecryl P115 от фирмы UCB Radcure Specialties) или способные к сополимеризации aminoакрилаты (Photomer 4116 и Photomer 4182 от фирмы Ackros; Laromer LR8812 от фирмы BASF; CN381 и CN386 от фирмы Cray Valley).

В приведенных ниже публикациях приведены конкретные примеры целесообразных фотоиницирующих соединений, содержащих этиленово ненасыщенную функциональную группу, и их получение. Ненасыщенные ацето- и бензофеноновые производные описаны, например, в патентах США №№3214492, US 3429852, US 3622848 и US 4304895, например

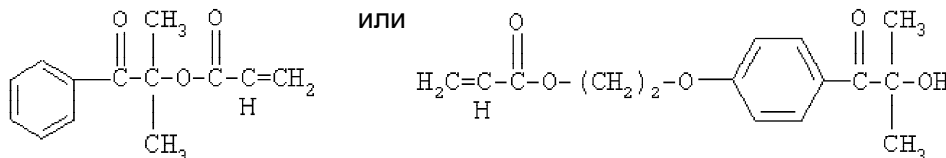


Кроме того, подходящими являются, например,

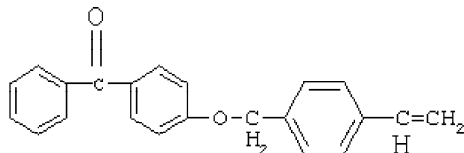


и другие, способные к сополимеризации бензофеноны, например, от фирмы UCB, Ebecryl P36 или в виде Ebecryl P38, разбавленного в 30% диакрилата трипропиленгликоля.

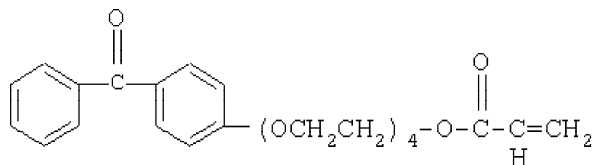
Способные к сополимеризации, этиленово ненасыщенные ацетофеноновые соединения можно найти, например, в патенте US 4922004, например



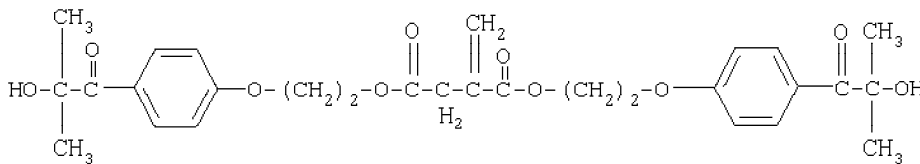
2-Акрилоилтиоксантоны были опубликованы в журнале Eur. Polym. J. 23, 985 (1987). Примеры, такие как , описаны в документе DE



2818763. Кроме того, фотоиницирующие соединения, содержащие ненасыщенные карбонатные группы, могут быть найдены в документе EP 377191. Уже упомянутый выше Uvecryl® P36 (от фирмы UCB) представляет собой бензофенон, связанный с акриловой функциональной группой с помощью звеньев этиленоксида (см. Technical Bulletin 2480/885 (1985) от фирмы UCB или журнал New. Polym. Mat. 1, 63 (1987)):



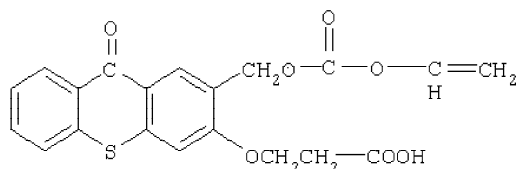
Соединение



опубликовано в журнале Chem. Abstr. т.128, реф. 283649 г.

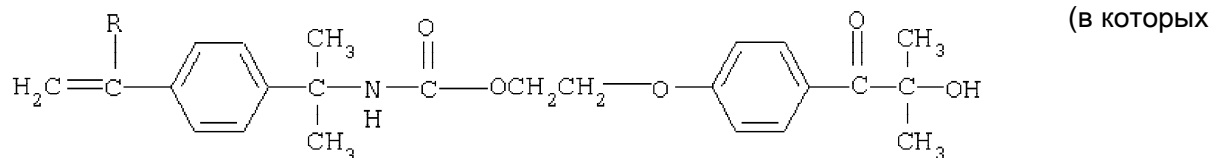
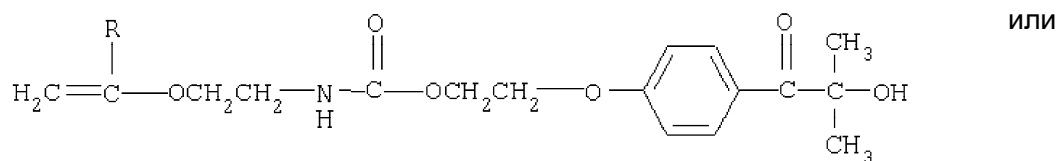
Кроме того, в документе DE 19501025 приведены подходящие этиленово ненасыщенные фотоиницирующие соединения. Примеры представляют собой 4-

винилоксикарбонилоксибензофенон, 4-винилоксикарбонилокси-4'-хлоробензофенон, 4-винилоксикарбонилокси-4'-метоксибензофенон, Н-винилоксикарбонил-4-аминобензофенон, винилоксикарбонилокси-4'-фторбензофенон, 2-винилоксикарбонилокси-4'-метоксибензофенон, 2-винилоксикарбонилокси-5-фтор-4'-хлоробензофенон, 4-винилоксикарбонилоксиацетофенон, 2-винилоксикарбонилоксиацетофенон, Н-винилоксикарбонил-4-аминоацетофенон, 4-винилоксикарбонилоксибензил, 4-винилоксикарбонилокси-4'-метоксибензил, простой винилоксикарбонилбензоиновый эфир, простой 4-метоксибензоинвинилоксикарбониловый эфир, фенил-(2-винилоксикарбонилокси-2-пропил)кетон, (4-изопропилфенил)-(2-винилоксикарбонилокси-2-пропил)кетон, фенил-(1-винилоксикарбонилокси)циклогексилкетон, 2-винилоксикарбонилокси-9-флуоренон, 2-(Н-винилоксикарбонил)-9-аминофлуоренон, 2-винилкарбонилоксиметилантрахинон, 2-(Н-винилоксикарбонил)аминоантрахинон, 2-винилоксикарбонилокситиоксантоны, 3-винилкарбонилокситиоксантоны или



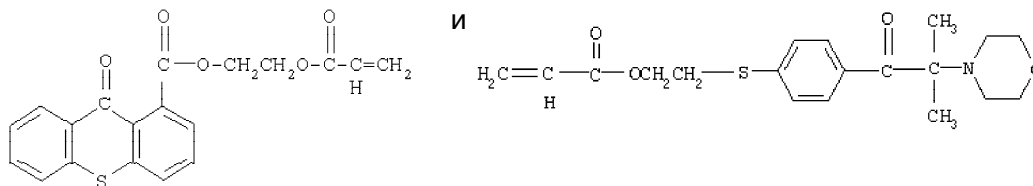
В патенте US 4672079, кроме прочего, раскрыто получение 2-гидрокси-2-метил(4-винилпропиофенон), 2-гидрокси-2-метил-п-(1-метилвинил)пропиофенон, п-винилбензоилциклогексанол, п-(1-метилвинил)бензоилциклогексанол.

Кроме того, подходящими являются описанные в документе JP Kokai Hei 2-292307 продукты взаимодействия 4-[2-гидроксиэтоксид]бензоил-1-гидрокси-1-метилэтана (Irgacure 2959, от фирмы Ciba Spezialitätenchemie) с изоцианатами, содержащими акрилоильные или метакрилоильные группы, например,

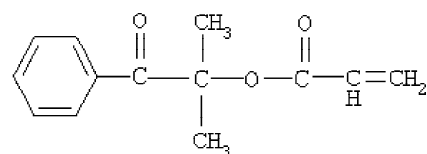
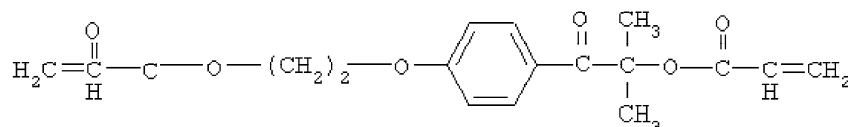


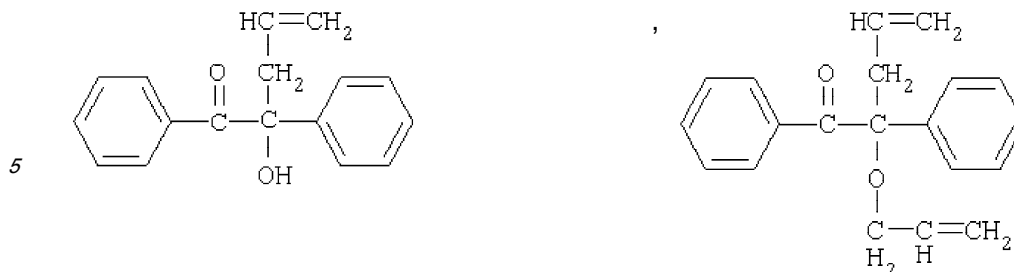
R означает H или CH₃).

Дополнительные примеры подходящих фотоинициаторов представляют собой:

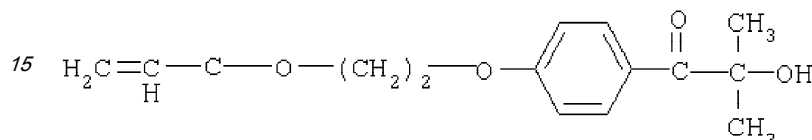


Следующие ниже примеры описаны W.Bäumer и др. в публикации Radcure '86, Conference Proceedings, от 4-43 до 4-54:

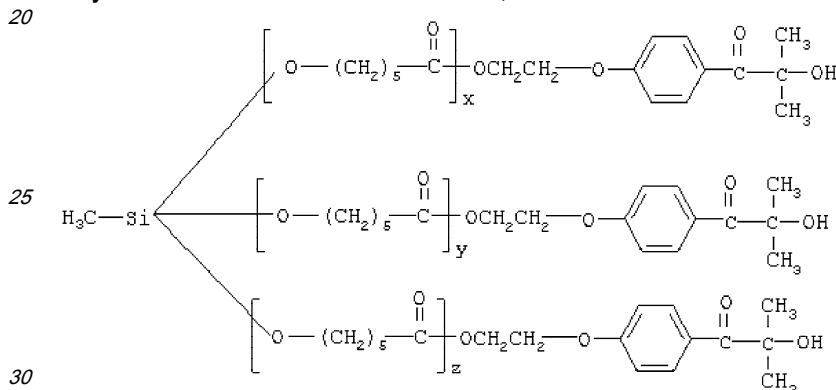




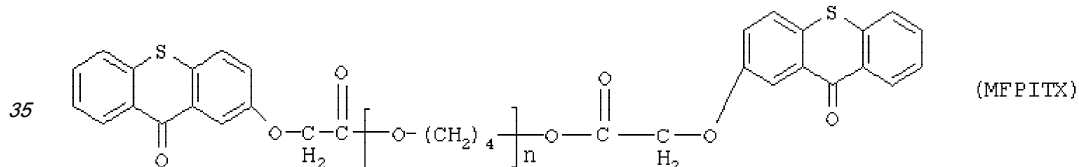
G. Wehner и др. описали в Radtech '90 North America соединение



В способе согласно изобретению также являются целесообразными соединения, опубликованные в RadTech 2002, North America



где x, y и z в среднем представляют собой 3 (SiMFPI2) и



В способе согласно изобретению могут быть использованы или насыщенные, или ненасыщенные фотоинициаторы. Использование ненасыщенных фотоинициатор является предпочтительным. Кроме того, в способе согласно изобретению, конечно, могут быть использованы смеси различных фотоинициаторов, например, смеси насыщенных и ненасыщенных фотоинициаторов.

Специалистам в этой области техники известны фотоинициаторы без ненасыщенных групп, и большое число таких разнообразных фотоинициаторов имеется в продаже. Вообще в этом способе подходящими являются любые фотоинициаторы, которые после обработки плазмой, коронным разрядом или в пламени, закрепляются на поверхности субстрата, обработанного таким образом.

Значения заместителей, которые определены в формулах (I) и (Ia) в других радикалах, объясняются ниже.

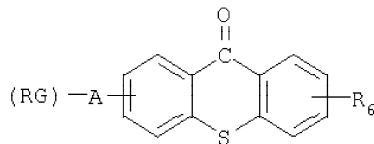
C₁-C₁₂Алkil является линейным или разветвленным и представляет собой, например, C₁-C₈-, C₁-C₆- или C₁-C₄алkil. Примерами являются метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, 2,4,4-триметилпентил, 2-этилгексил, октил, нонил, децил, ундецил и додецил, особенно,

например, метил или бутил.

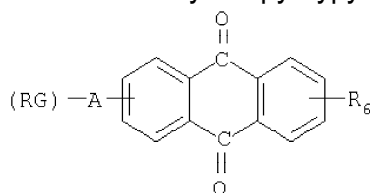
Аналогично C_1 - C_6 алкил и C_1 - C_4 алкил являются линейными или разветвленными и имеют, например, вышеупомянутые значения, вплоть до соответствующего числа атомов углерода. Конкретными C_1 - C_6 алкильными заместителями для бензоила или фенила являются C_1 - C_4 алкилы, например метил или бутил.

Галоген представляет собой фтор, хлор, бром и йод, особенно хлор и бром, предпочтительно хлор.

Когда R_1 означает группу (A) и два радикала R_2 в орто-положении к карбонильной группе также могут вместе означать группу -S- или (C=O)-, образуются, например, структуры, имеющие основную структуру тиоксантона



или основную структуру антрахинона



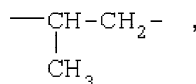
C_1 - C_6 Алкоаноил является линейным или разветвленным и означает, например, C_1 - C_4 алкоаноил. Примерами являются формил, ацетил, пропионил, бутаноил, изобутаноил, пентаноил и гексаноил, предпочтительно ацетил. C_1 - C_4 Алкоаноил имеет вышеупомянутые значения, вплоть до соответствующего числа атомов углерода.

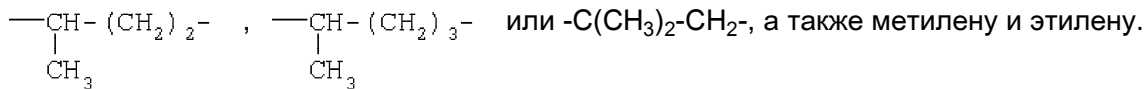
C_1 - C_{12} Алкокси означает линейные или разветвленные радикалы и представляет собой, например, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - или C_2 - C_4 алкокси. Примерами являются метокси, этокси, пропокси, изопропокси, н-бутилокси, втор-бутилокси, изобутилокси, трет-бутилокси, пентилокси, гексилокси, гептилокси, 2,4,4-триметилпентилокси, 2-этилгексилокси, октилокси, нонилокси, децилокси и додецилокси, особенно метокси, этокси, пропокси, изопропокси, н-бутилокси, втор-бутилокси, изобутилокси, трет-бутилокси, предпочтительно метокси. Аналогично радикалы C_1 - C_8 алкокси, C_1 - C_6 алкокси и C_1 - C_4 алкокси являются линейными или разветвленными и имеют, например, вышеупомянутые значения, вплоть до соответствующего числа атомов углерода.

C_1 - C_6 Алкилтио означает линейный или разветвленный радикал и представляет собой, например, C_1 - C_4 алкилтио. Примерами являются метилтио, этилтио, пропилтио, изопропилтио, н-бутилтио, втор-бутилтио, изобутилтио, трет-бутилтио, пентилтио и гексилтио, особенно метилтио, этилтио, пропилтио, изопропилтио, н-бутилтио, втор-бутилтио, изобутилтио, трет-бутилтио, предпочтительно метилтио. Аналогично радикал C_1 - C_4 алкилтио является линейным или разветвленным и имеет, например, вышеупомянутые значения, вплоть до соответствующего числа атомов углерода.

Фенильные или бензоильные радикалы, замещенные галогеном, C_1 - C_6 алкилом, C_1 - C_6 алкилтио- или C_1 - C_6 алкокси-группой, например, имеют от одного до пяти заместителей, например, моно-, ди- или тризамещенные радикалы, особенно ди- или тризамещенные в фенильном кольце. Предпочтение отдается, например, 2,4,6-триметилбензоилу, 2,6-дихлоробензоилу, 2,6-диметилбензоилу или 2,6-диметоксибензоилу.

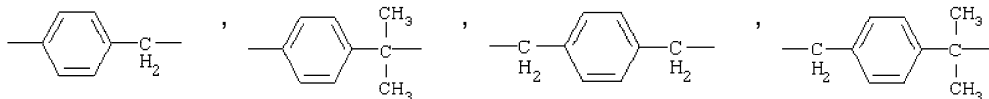
C_1 - C_6 Алкилен и C_2 - C_6 алкилен представляют собой линейные или разветвленные алкилены, например C_2 - C_4 алкилен, например метилен, этилен, пропилен, изопропилен, н-бутилен, втор-бутилен, изобутилен, трет-бутилен, пентилен и гексилен. Предпочтение отдается C_1 - C_4 алкиленам, например, этилену или бутилену,





Фенилен-С₁-С₄алкилен означает фенилен, замещенный С₁-С₄алкиленом в одном положении ароматического кольца, в то время как С₁-С₄алкиленфенилен-С₁-С₄алкилен представляет собой фенилен, который замещен С₁-С₄алкиленом в двух положениях фениленового кольца. Алкиленовые радикалы являются линейными или разветвленными и имеют, например, вышеупомянутые значения, вплоть до соответствующего числа атомов углерода. Примерами являются

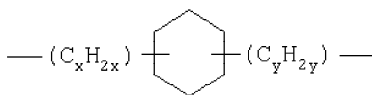
$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---}$, $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---}$, $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---}$, $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---}$ и др.



Однако алкиленовые группы также могут быть расположены на разных сторонах фениленового кольца, например, также в 1,3-положении.

Циклоалкилен представляет собой, например, C₃-C₁₂-, C₃-C₈циклоалкилен, например циклопропилен, цикlopентилen, циклогексилen, циклооктилen, циклододецилен, особенно цикlopентилen и циклогексилen, предпочтительно циклогексилen.

Однако C_3-C_{12} циклоалкилен также означает структурные звенья такие как



Однако алкиленовые группы также могут быть расположены на разных сторонах фениленового кольца, например, также в 1,3-положении.

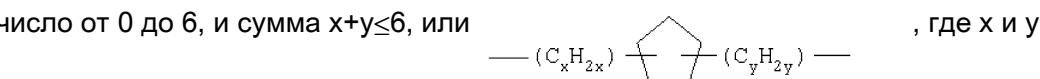
Циклоалкилен представляет собой, например, C₃-C₁₂-, C₃-C₈циклоалкилен, например циклопропилен, цикlopентилen, циклогексилen, циклооктилen, циклододецилен, особенно цикlopентилen и циклогексилen, предпочтительно циклогексилen.

Однако C_3-C_{12} циклоалкилен также означает структурные звенья такие как

и, в которых x и y независимо друг от друга означают

$$\text{---}(\text{C}_6\text{H}_4\text{---})\text{---}\text{---}(\text{C}_6\text{H}_4\text{---})\text{---}$$

$\begin{matrix} \text{X} & \text{Z} & \text{X} \\ \diagdown & & \diagup \\ & \text{X} & \\ \diagup & & \diagdown \\ \text{X} & \text{Z} & \text{X} \end{matrix}$



число от 0 до 6, и сумма $x+y \leq 6$, или



независимо друг от друга означают число от 0 до 7 и сумма $x+y \leq 7$.

C_2 - C_{12} Алкенильные радикалы могут быть моно- или полиненасыщенными и линейными или разветвленными и представляют собой, например, C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - или C_2 - C_4 алкенил. Примерами являются аллил, металил, 1,1-диметилаллил, 1-бутенил, 2-бутенил, 1,3-пентадиенил, 1-гексенил, 1-октенил, деценил и додеценил, особенно аллил.

Когда R₇ и R₈ вместе представляют собой C₂-C₆алкилен, они могут образовать вместе с атомом углерода, с которым они связаны, C₃-C₇циклоалкильное кольцо.

Примером C_3-C_7 циклоалкила является циклопропил, цикlopентил, циклогексил, циклогептил, особенно цикlopентил или циклогексил, предпочтительно циклогексил.

Группа $R_cR_bC=CR_a$ - представляет собой, например, $-CH=CH_2$ или $-C(CH_3)=CH_2$,

предпочтительно $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

После нанесения фотоинициатора изделие можно хранить или сразу обрабатывать далее, причем наносят с использованием известной технологии: или (предпочтительно)

отверждаемое излучением покрытие, содержащее этиленово ненасыщенные связи, или покрытие, которое сушат/отверждают неким другим способом, например, краской для

печати. Нанесение может быть осуществлено с помощью заливания, погружения,

распыления, покрытия, нанесения ножом, нанесения валиком или методом центрифугирования.

Ненасыщенные соединения отверждаемой излучением композиции могут содержать одну или несколько этиленово ненасыщенных двойных связей. Они могут иметь

пониженную молекулярную массу (мономеры) или повышенную молекулярную массу (олигомеры). Примерами мономеров, имеющих двойную связь, являются алкил- и

гидроксиалкилакрилаты и метакрилаты, например, метил-, этил-, бутил-, 2-этилгексил- и 2-гидроксиэтилакрилаты, изоборнилакрилат и метил- и этилметакрилаты. Кроме того,

представляют интерес силиконакрилаты. Дополнительными примерами являются акрилонитрил, акриламид, метакриламид, N-замещенные (мет)акриламиды, сложные

виниловые эфиры, такие как винилацетат, простые виниловые эфиры, такие как изобутилвиниловый эфир, стирол, алкил- и галоид стиролы, N-винилпирролидон,

винилхлорид и винилиденхлорид.

Страница: 17

Примерами мономеров, имеющих больше одной двойной связи, являются этиленгликольдиакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, пропиленгликольдиакрилат, дипропиленгликольдиакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, неопентилгликольдиакрилат, гексаметиленгликольдиакрилат и диакрилат бисфенола-А, 4,4'-бис(2-

5 акрилоилоксиэтокси)дифенилпропан, триметилпропантриакрилат, триакрилат пентаэритрита, тетраакрилат пентаэритрита, винилакрилат, дивинилбензол, дивинилсукцинат, диаллилфталат, триаллилфосфат, триаллилизотиоцианурат, триакрилат трис(гидроксиэтил)изоцианурата (Sartomer 368; от фирмы Cray Valley) и трис(2-акрилоилэтил)изоцианурат.

10 Кроме того, в отверждаемых излучением системах могут быть использованы акриловые сложные эфиры алкоксилированных полиолов, например триакрилат этоксилированного глицерина, триакрилат пропоксилированного глицерина, триакрилат триметилпропанэтоксилата, триакрилат триметилпропанпропоксилата, тетраакрилат пентаэритритэтоксилата, триакрилат пентаэритритпропоксилата, тетраакрилат

15 пентаэритритпропоксилата, диакрилат неопентилгликольэтоксилата или диакрилат неопентилгликольпропоксилата. Степень алкоксилирования применяемых полиолов может варьироваться.

Примерами высокомолекулярных (олигомерных) полиненасыщенных соединений являются акрилатные эпоксидные смолы, полиэфиры с акрилатными группами или

20 содержащие группы простого винилового эфира или эпоксидные группы, полиуретаны и полимерные простые эфиры. Кроме того, примерами ненасыщенных олигомеров являются ненасыщенные сложные полиэфирные смолы, которые обычно получают из малеиновой кислоты, фталевой кислоты и одного или нескольких диолов и которые имеют

25 молекулярную массу приблизительно от 500 до 3000. Кроме того, могут быть также использованы простые винилэфирные мономеры и олигомеры, а также олигомеры с малеатными терминальными группами и основными цепями, которые представляют собой сложные полиэфиры, полиуретаны, простые полиэфиры, простые поливиниловые эфиры и эпоксиды. В частности, особенно целесообразными являются сочетания олигомеров и

30 полимеров, содержащие группы простых поливиниловых эфиров, которые описаны в документе WO 90/01512, однако также могут рассматриваться сополимеры мономеров, функционализированных малеиновой кислотой и простым виниловым эфиром. Такие ненасыщенные олигомеры также могут называться преполимерами.

Особенно подходящими являются, например, эфиры этиленово ненасыщенных карбоновых кислот и полиолов или полиэпоксиды, и полимеры, имеющие этиленово

35 ненасыщенные группы в цепи или в боковых группах, например ненасыщенные сложные полиэфиры, полиамиды и полиуретаны и их сополимеры, алкидные смолы, полибутадииен и сополимеры бутадииена, полиизопрен и сополимеры изопрена, полимеры и сополимеры, имеющие (мет)акриловые группы в боковых цепях, а также смеси одного или более таких полимеров.

40 Примерами ненасыщенных карбоновых кислот являются акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота, итаконовая кислота, коричная кислота и ненасыщенные жирные кислоты, такие как линоленовая кислота или олеиновая кислота. Предпочтительными являются акриловая и метакриловая кислоты.

Подходящие полиолы представляют собой ароматические и особенно алифатические и

45 циклоалифатические полиолы. Примерами ароматических полиолов являются гидрохинон, 4,4'-дигидроксифенил, 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропан и новолаки и резола. Примерами полиэпоксидов являются полиэпоксиды на основе указанных полиолов, особенно ароматических полиолов и эпихлоргидрина. Кроме того, подходящими в качестве полиолов являются полимеры и сополимеры, которые содержат гидроксильные группы в полимерной

50 цепи или в боковых группах, например поливиниловый спирт и его сополимеры, или гидроксиалкиловые эфиры полиметакриловой кислоты или их сополимеры. Кроме того, подходящими полиолами являются сложные олигоэфиры, имеющие гидроксильные терминальные группы.

Примеры алифатических и циклоалифатических полиолов включают алкилендиолы, предпочтительно содержащие от 2 до 12 атомов углерода, такие как этиленгликоль, 1,2- или 1,3-пропандиолы, 1,2-, 1,3- или 1,4-бутандиолы, пентандиол, гександиол, октандиол, додекандиол, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, имеющие молекулярную массу предпочтительно от 200 до 1500, 1,3-циклопентандиол, 1,2-, 1,3- или 1,4-циклогександиолы, 1,4-дигидроксиметилциклогексан, глицерин, трис(β -гидроксиэтил)амин, триметилолэтан, триметилпропан, пентаэритрит, дипентаэритрит и сорбит.

Полиолы могут быть частично или полностью этерифицированы одной или несколькими ненасыщенными карбоновыми кислотами, при этом возможно, что свободные гидроксильные группы в частичных сложных эфирах будут модифицированы, например с образованием простых эфиров, или этерифицированы другими карбоновыми кислотами.

Примерами сложных эфиров являются:

триакрилат триметилпропана, триакрилат триметилэтана, триметакрилат триметилпропана, триметакрилат триметилэтана, диметакрилат тетраметилэтиленгликоля, диметакрилат триэтиленгликоля, диакрилат тетраэтиленгликоля, диакрилат пентаэритрита, триакрилат пентаэритрита, тетраакрилат пентаэритрита, диакрилат дипентаэритрита, триакрилат дипентаэритрита, тетраакрилат дипентаэритрита, пентаакрилат дипентаэритрита, гексаакрилат дипентаэритрита, октаакрилат трипентаэритрита, диметакрилат пентаэритрита, триметакрилат пентаэритрита, диметакрилат дипентаэритрита, тетраметакрилат дипентаэритрита, октаметакрилат трипентаэритрита, диитаконат пентаэритрита, триситаконат дипентаэритрита, пентаитаконат дипентаэритрита, гексаитаконат дипентаэритрита, диакрилат этиленгликоля, диакрилат 1,3-бутандиола, диметакрилат 1,3-бутандиола, диитаконат 1,4-бутандиола, триакрилат сорбита, тетраакрилат сорбита, триакрилат, модифицированный пентаэритритом, тетраметакрилат сорбита, пентаакрилат сорбита, гексаакрилат сорбита, олигоэфиры акриловой и метакриловой кислот, ди- и три-акрилаты глицерина, 1,4-циклогександиакрилаты, бисакрилаты и бисметакрилаты полиэтиленгликоля, имеющего молекулярную массу от 200 до 1500, и их смеси. Кроме того, подходящими в качестве компонентов являются амиды одинаковых или различных ненасыщенных карбоновых кислот и ароматические, циклоалифатические и алифатические полиамины, предпочтительно содержащие от 2 до 6, особенно от 2 до 4, аминогрупп. Примерами таких полиаминов являются этилендиамин, 1,2- или 1,3-пропилендиамины, 1,2-, 1,3- или 1,4-бутилендиамины, 1,5-пентилендиамин, 1,6-гексилендиамин, октилендиамин, додецилендиамин, 1,4-диаминоциклогексан, изофорондиамин, фенилендиамин, бисфенилендиамин, ди- β -аминоэтиловый эфир, диэтилентриамин, триэтилететрамин и ди(β -аминоэтокси)- и ди(β -аминопропокси)этан. Кроме того, подходящими полиаминами являются полимеры и сополимеры, которые могут иметь дополнительные аминогруппы в боковой цепи, и олигоамиды, содержащие терминальные аминогруппы. Примерами таких ненасыщенных амидов являются: метилен-бисакриламид, 1,6-гексаметилен-бисакриламид, диэтилентриамин-трисметакриламид, бис(метакриламидопропокси)этан, β -метакриламидоэтилметакрилат и N-[(β -гидроксиэтокси)этил]акриламид.

Подходящие ненасыщенные сложные полиэфиры и полиамиды получают, например, из малеиновой кислоты и диолов или диаминов. Малеиновая кислота может быть частично заменена другими дикарбоновыми кислотами. Они могут быть использованы вместе с этиленово ненасыщенными сомономерами, например стиролом. Кроме того, сложные полиэфиры и полиамиды могут быть получены из дикарбоновых кислот и этиленово ненасыщенных диолов или диаминов, особенно из таких, которые имеют удлиненные цепи, например, от 6 до 20 атомов углерода. Примерами полиуретанов являются такие, которые произведены из насыщенных диизоцианатов и ненасыщенных диолов или ненасыщенных диизоцианатов и насыщенных диолов.

Полибутадиен и полиизопрен, и их сополимеры являются известными. Подходящие

сомомеры включают, например, олефины, такие как этилен, пропилен, бутен, гексен, (мет)акрилаты, акрилонитрил, стирол и винилхлорид. Полимеры, имеющие (мет)акрилатные группы в боковой цепи, также известны. Примерами являются продукты взаимодействия эпоксидных смол на основе новолака с (мет)акриловой кислотой; гомо- или сополимеры винилового спирта или их гидроксикальких производных, которые этерифицированы (мет)акриловой кислотой; и гомо- и сополимеры (мет)акрилатов, которые этерифицированы гидроксикальк(мет)акрилатами.

В контексте настоящего изобретения термин (мет)акрилат включает акрилаты, а также метакрилаты.

Акрилатное или метакрилатное соединение особенно применяется в качестве моно- или полиэтиленово ненасыщенного соединения. Весьма конкретное предпочтение отдается полиненасыщенным акрилатным соединениям, таким которые уже упомянуты выше. Конкретное предпочтение отдается способу, в котором, по меньшей мере, один этиленово ненасыщенный мономер (мономеры) или олигомер композиции, отверждаемой излучением, представляет собой моно-, ди-, три- или тетра-функционализированный акрилат или метакрилат.

Кроме того что композиция содержит, по меньшей мере, один этиленово ненасыщенный мономер или олигомер, предпочтительно, она также содержит, по меньшей мере, один фотоинициатор или коинициатор для отверждения УФ/видимым излучением.

Следовательно, изобретение также относится к способу, в котором на технологической стадии г1) на предварительно обработанный субстрат наносится фотополимеризуемая композиция, содержащая по меньшей мере, один этиленово ненасыщенный мономер или/и олигомер и, по меньшей мере, один фотоинициатор и/или коинициатор, и отверждается с помощью излучения в УФ/видимой области спектра.

В контексте настоящего изобретения термин излучение в УФ/видимой области спектра следует понимать как электромагнитное излучение в диапазоне длин волн от 150 нм до 700 нм. Предпочтение отдается диапазону от 250 нм до 500 нм. Подходящие лампы известны специалистам в этой области техники, и они имеются в продаже.

Фоточувствительность композиций в соответствии с технологической стадией г1) обычно простирается приблизительно от 150 нм до приблизительно 600 нм (УФ-область). Может быть использовано большое число самых разных типов источников света. Подходящими являются как точечные источники, так и плоскостные излучатели (матрица ламп).

Примерами являются: лампы с угольной дугой, ксеноно-дуговые лампы, дуговые ртутные лампы среднего давления, сверхвысокого давления, высокого давления и низкого

давления, с добавками, когда это целесообразно, галогенидов металлов (металлгалогенидные лампы), лампы с парами металлов и СВЧ-накачкой, эксимерные лампы, трансуроновые флуоресцентные трубки, флуоресцентные лампы, аргонные лампы накаливания, импульсные лампы, фотографические прожекторные лампы, светодиоды (LED), пучки электронов и рентгеновские лучи. Расстояние между лампой и облучаемым субстратом может изменяться в соответствии с предполагаемым использованием и типом и мощностью лампы и может составлять, например, от 2 см до 150 см. Кроме того, подходящими являются лазерные источники, например, эксимерные лазеры, такие как Krypton-F лазеры для излучения с длиной волны 248 нм. Также могут быть использованы лазеры в видимом диапазоне. Этот способ также может быть использован для получения печатных схем в электронной промышленности, литографических печатных плат или плат высокой печати, а также фотографических материалов для записи изображения.

Приведенное выше описание подходящих источников излучения относится как к стадии облучения в) (закрепление фотоинициатора) в способе согласно изобретению, так и к процедуре технологической стадии г) (отверждение фотоотверждаемой композиции). Кроме того, отверждение композиции, нанесенной на технологической стадии г1) или г2), вероятно, может быть проведено дневным светом или источниками света, эквивалентными естественному освещению.

Целесообразно, доза излучения, применяемая в способе в), составляет, например, от 1

до 1000 мДж/см², такая как 1-800 мДж/см², или, например, 1-500 мДж/см², например, от 5 до 300 мДж/см², предпочтительно от 10 до 200 мДж/см².

В качестве фотоинициатора в композициях, отверждаемых излучением согласно технологической стадии г1), возможно использование соединений формулы I или Ia или любых инициаторов и иницирующих систем, известных из уровня техники.

В этих композициях предпочтение отдается применению фотоинициаторов без ненасыщенных групп.

Типичными примерами являются упомянутые ниже соединения, которые могут быть использованы или отдельно, или в смеси друг с другом. Например, бензофеноны, производные бензофенона, ацетофенон, производные ацетофенона, например α -гидроксициклоалкилфенилкетон или 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанон, диалкоксиацетофеноны, α -гидрокси- или α -аминоацетофеноны, например (4-метилтиобензоил)-1-метил-1-морфолиноэтан, (4-морфолинобензоил)-1-бензил-1-диметиламинопропан, (4-метилтиобензоил)-1-метил-1-морфолиноэтан, (4-морфолинобензоил)-1-(4-метилбензил)-1-диметиламинопропан, 4-ароил-1,3-диоксоланы, бензоиналкиловые простые эфиры и бензилкетали, например, бензилдиметилкеталь, фенилглиоксалаты и их производные, димерные фенилглиоксалаты, моноацилфосфиноксиды, например (2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид, бисацилфосфиноксиды, например бис(2,6-диметоксибензоил)-(2,4,4-триметилпент-1-ил)фосфиноксид, бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид или бис(2,4,6-триметилбензоил)-(2,4-дипентилоксифенил)фосфиноксид, трисацилфосфиноксиды, соединения ферроцена или титаноцена, например дициклопентадиенил-бис(2,6-дифтор-3-пирролофенил)титан и боратные соли.

В качестве коинициаторов здесь рассматриваются, например, сенсibilизаторы, которые сдвигают или расширяют область спектральной чувствительности и, таким образом, вызывают ускорение фотополимеризации. Конкретно они представляют собой ароматические карбонильные соединения, например бензофенон, тиоксантон, особенно изопропилтиоксантон, антрахинон и производные 3-ацилкумарина, терфенилы, стирилкетоны, а также 3-(ароилметил)тиазолины, хинон каморы, а также зозиновые, родаминовые и эритрозинные красители. Например, амины также могут рассматриваться в качестве фотосенсибилизаторов, когда слой фотоинициатора, привитый согласно изобретению, содержит бензофенон или производную бензофенона.

Дальнейшими примерами фотосенсибилизаторов являются:

1. Тиоксантоны

Тиоксантон, 2-изопропилтиоксантон, 2-хлоротиоксантон, 2-додецилтиоксантон, 2,4-диэтилтиоксантон, 2,4-диметилтиоксантон, 1-метоксикарбонилтиоксантон, 2-этоксикарбонилтиоксантон, 3-(2-метоксиэтоксикарбонил)тиоксантон, 4-бутоксикарбонилтиоксантон, 3-бутоксикарбонил-7-метилтиоксантон, 1-циано-3-хлоротиоксантон, 1-этоксикарбонил-3-хлоротиоксантон, 1-этоксикарбонил-3-этокситиоксантон, 1-этоксикарбонил-3-аминотиоксантон, 1-этоксикарбонил-3-фенилсульфурилтиоксантон, 3,4-ди[2-(2-метоксиэтокси)этоксикарбонил]тиоксантон, 1-этоксикарбонил-3-(1-метил-1-морфолиноэтил)тиоксантон, 2-метил-6-диметоксиметилтиоксантон, 2-метил-6-(1,1-диметоксибензил)тиоксантон, 2-морфолинометилтиоксантон, 2-метил-6-морфолинометилтиоксантон, N-аллилтиоксантон-3,4-дикарбоксиимид, N-октилтиоксантон-3,4-дикарбоксиимид, N-(1,1,3,3-тетраметилбутил)тиоксантон-3,4-дикарбоксиимид, 1-фенокситиоксантон, 6-этоксикарбонил-2-метокситиоксантон, 6-этоксикарбонил-2-метилтиоксантон, сложные эфиры тиоксантон-2-полиэтиленгликоля, хлористый 2-гидрокси-3-(3,4-диметил-9-оксо-9H-тиоксантон-2-илокси)-N,N,N-триметил-1-пропанаминий;

2. Бензофеноны

Бензофенон, 4-фенилбензофенон, 4-метоксибензофенон, 4,4'-диметоксибензофенон, 4,4'-диметилбензофенон, 4,4'-дихлоробензофенон, 4,4'-диметиламинобензофенон, 4,4'-диэтиламинобензофенон, 4-метилбензофенон, 2,4,6-триметилбензофенон, 4-(4-

метилтиофенил)бензофенон, 3,3'-диметил-4-метоксибензофенон, метил-2-бензоилбензоат, 4-(2-гидроксиэтилтио)бензофенон, 4-(4-толилтио)бензофенон, хлористый 4-бензоил-N,N,N-триметилбензолметанаминий, хлористый 2-гидрокси-3-(4-бензоилфенокси)-N,N,N-триметил-1-пропанаминий, моногидрат, 4-(13-акрилоил-1,4,7,10,13-пентаоксатридецил)бензофенон, хлористый 4-бензоил-N,N-диметил-N-[2-(1-оксо-2-пропенил)окси]этилбензолметанаминий;

3. 3-Ацилкумарины

3-Бензоилкумарин, 3-бензоил-7-метоксикумарин, 3-бензоил-5,7-ди(пропокси)кумарин, 3-бензоил-6,8-дихлоркумарин, 3-бензоил-6-хлоркумарин, 3,3'-карбонил-бис[5,7-ди(пропокси)кумарин], 3,3'-карбонил-бис(7-метоксикумарин), 3,3'-карбонил-бис(7-диэтиламинокумарин), 3-изобутироилкумарин, 3-бензоил-5,7-диметоксикумарин, 3-бензоил-5,7-диэтоксиккумарин, 3-бензоил-5,7-дибутоксиккумарин, 3-бензоил-5,7-ди(метоксиэтокси)кумарин, 3-бензоил-5,7-ди(аллилокси)кумарин, 3-бензоил-7-диметиламинокумарин, 3-бензоил-7-диэтиламинокумарин, 3-изобутироил-7-диметиламинокумарин, 5,7-диметокси-3-(1-нафтоил)кумарин, 5,7-диметокси-3-(1-нафтоил)кумарин, 3-бензоилбензо[f]кумарин, 7-диэтиламино-3-тиеноилкумарин, 3-(4-цианобензоил)-5,7-диметоксикумарин;

4. 3-(Ароилметилен)тиазолины

3-Метил-2-бензоилметилен-β-нафтотиазолин, 3-метил-2-бензоилметилен-бензотиазолин, 3-этил-2-пропионилметилен-β-нафтотиазолин;

5. Другие карбонильные соединения

Ацетофенон, 3-метоксиацетофенон, 4-фенилацетофенон, бензил, 2-ацетилнафталин, 2-нафталъдегид, 9,10-антрахинон, 9-флуоренон, дибензосуберон, ксантоны, 2,5-бис(4-диэтиламинобензилиден)циклопентанон, α-(пара-диметиламинобензилиден)кетоны, такие как 2-(4-диметиламинобензилиден)индан-1-он или 3-(4-диметиламинофенил)-1-индан-5-илпропенон, 3-фенилтиофталимид, N-метил-3,5-ди(этилтио)фталимид, N-метил-3,5-ди(этилтио)фталимид.

Кроме этих добавок, возможно, что отверждаемая излучением композиция также содержит дополнительные добавки, особенно светостабилизаторы. Природа и количество таких дополнительных добавок определяются предполагаемым использованием рассматриваемых покрытий, и это относится к компетенции специалистов в данной области техники.

Кроме того, композиции могут также содержать пигмент, когда выбран подходящий фотоинициатор, причем могут быть использованы, возможно, окрашенные пигменты, а также белые пигменты.

Толщина нанесенного слоя композиции может составлять приблизительно от 0,1 до 1000 мкм, особенно приблизительно от 1 мкм до 100 мкм. При малой толщине слоя, в диапазоне менее 50 мкм, пигментированные композиции также называются печатными красками.

В качестве светостабилизаторов могут быть добавлены УФ-поглотители, например, из класса гидроксифенилбензотриазола, гидроксифенилбензофенона, амида щавелевой кислоты или гидроксифенил-сим-триазина. Такие соединения могут быть использованы индивидуально или в виде смесей с применением стерически затрудненных аминов (ССЗА) или без них.

Примерами таких УФ-поглотителей и светостабилизаторов являются:

1. 2-(2'-Гидроксифенил)бензотриазолы. например, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)-бензотриазол, 2-(3',5'-ди-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(2'-гидрокси-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил)бензотриазол, 2-(3',5'-ди-трет-бутил-2'-гидроксифенил)-5-хлорбензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)-5-хлорбензотриазол, 2-(3'-втор-бутил-5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(2'-гидрокси-4'-октилоксифенил)бензотриазол, 2-(3',5'-ди-трет-амил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(3',5'-бис(α,α-диметилбензил)-2'-гидроксифенил)бензотриазол, смесь 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлорбензотриазолов, 2-(3'-трет-бутил-

5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-2'-гидроксифенил)-5-хлоробензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлоробензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(3'-додецил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол и 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-изооктилоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол, 2,2'-метиле́н-бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-6-бензотриазол-2-илфенол]; продукты трансэтерификации 2-[3'-трет-бутил-5'-(2-метоксикарбонилэтил)-2'-гидроксифенил]бензотриазола с полиэтиленгликолем 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ где R=3'-трет-бутил-4'-гидрокси-5'-2H-бензотриазол-2-илфенил.

2. 2-Гидроксибензофеноны, например, 4-гидрокси, 4-метокси, 4-октилокси, 4-децилокси, 4-додецилокси, 4-бензилокси, 4,2',4'-тригидрокси или 2'-гидрокси-4,4'-диметокси-производные.

3. Сложные эфиры незамещенных или замещенных бензойных кислот, например, 4-трет-бутилфенилсалицилат, фенилсалицилат, октилфенилсалицилат, дибензоилрезорцин, бис(4-трет-бутилбензоил)резорцин, бензоилрезорцин, 2,4-ди-трет-бутилфениловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензойной кислоты, гексадециловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензойной кислоты, октадециловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензойной кислоты, 2-метил-4,6-ди-трет-бутилфениловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензойной кислоты.

4. Акрилаты, например, этиловый эфир или изооктиловый

эфир α -циано- β , β -дифенилакриловой кислоты, метиловый

эфир α -метоксикарбонилкоричной кислоты, метиловый эфир или бутиловый

эфир α -циано- β -метил-п-метоксикоричной кислоты, метиловый эфир α -метоксикарбонил-п-метоксикоричной кислоты, N-(β -метоксикарбонил- β -циановинил)-2-метилиндолин.

5. Стерически затрудненные амины, например, бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)

себацинат, бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)сукцинат, бис(1,2,2,6,6-

пентаметилпиперидил)себацинат, бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)овый эфир н-бутил-

3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилмалоновой кислоты, продукт конденсации 1-

гидроксиэтил-2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-пиперидина и янтарной кислоты, продукт конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и 4-трет-октиламино-2,6-дихлоро-1,3,5-сим-триазина, трис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-

нитрилотриацетат, тетраэфир (2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-

бутантетракарбоновой кислоты, 1,1'-(1,2-этандиил)бис(3,3,5,5-тетраметилпиперазинон),

4-бензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,

бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-2-н-бутил-2-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-

бутилбензил)малонат, 3-н-октил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4.5]декан-2,4-

дион, бис(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)себацинат, бис(1-октилокси-2,2,6,6-

тетраметилпиперидил)сукцинат, продукт конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-

пиперидил)гексаметилендиамина и 4-морфолино-2,6-дихлоро-1,3,5-триазина, продукт

конденсации 2-хлоро-4,6-ди(4-н-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-1,3,5-триазина

и 1,2-бис(3-аминопропиламино)этана, продукт конденсации 2-хлоро-4,6-ди(4-н-бутиламино-

1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-1,3,5-триазина и 1,2-бис(3-аминопропиламино)этана, 8-

ацетил-3-додецил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4.5]декан-2,4-дион, 3-додецил-1-

(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион, 3-додецил-1-(1,2,2,6,6-

пентаметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион.

6. Диамиды щавелевой кислоты, например, 4,4'-диоктилоксианилид щавелевой кислоты,

2,2'-диэтоксиданилид щавелевой кислоты, 2,2'-диоктилокси-5,5'-ди-трет-бутиланилид

щавелевой кислоты, 2,2'-дидодецилокси-5,5'-ди-трет-бутиланилид щавелевой кислоты, 2-

этокси-2'-этиланилид щавелевой кислоты, N,N'-бис(3-диметиламинопропил)амид

щавелевой кислоты, 2-этокси-5-трет-бутил-2'-этиланилид щавелевой кислоты и его смесь

с 2-этокси-2'-этил-5,4'-ди-трет-бутиланилидом щавелевой кислоты, смеси орто- и п-

метокси-, а также орто- и п-этокси-дизамещенных анилидов щавелевой кислоты.

7. 2-(2-Гидроксифенил)-1,3,5-триазины, например, 2,4,6-трис(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2,4-дигидроксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2,4-бис(2-гидрокси-4-пропилоксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(4-метилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-додецилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-бутилоксипропилокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-октилоксипропилокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[4-(додецилокситридецилокси-2-гидроксипропил)окси-2-гидроксифенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин.

Кроме упомянутых выше светостабилизаторов, также являются подходящими другие стабилизаторы, например, такие как фосфиты или фосфониты.

8. Фосфиты и фосфониты. например трифенилфосфит, дифенилалкилфосфиты, фенилдиалкилфосфиты, трис(нонилфенил)фосфит, трилаурилфосфит, триоктадецилфосфит, дифосфит дистеарилпентаэритрита, трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит, дифосфит диизодецилпентаэритрита, дифосфит бис(2,4-ди-трет-бутилфенил)пентаэритрита, дифосфит бис(2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенил)пентаэритрита, дифосфит бис-изодецилокси-пентаэритрита, дифосфит бис(2,4-ди-трет-бутил-6-метилфенил)пентаэритрита, дифосфит бис(2,4,6-три-трет-бутилфенил)пентаэритрита, трифосфит тристеарилсорбита, тетракис(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-дифенилен-дифосфонит, 6-изооктилокси-2,4,8,10-тетра-трет-бутил-12Н-дибензо[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин, 6-фтор-2,4,8,10-тетра-трет-бутил-12-метил-дибензо[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин, бис(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)метилфосфит, бис(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)этилфосфит.

В зависимости от области применения также могут быть использованы традиционные для уровня техники добавки, например антистатика, добавки, повышающие текучесть, и промоторы адгезии.

Композиции, нанесенные на технологической стадии г1) или г2), представляют собой, например, пигментированные или непигментированные поверхностные покрытия, чернила, чернила для струйной печати; печатные краски, например, краски для трафаретной печати, краски для офсетной печати, краски для флексографической печати; или лакировальная олифа; или грунтовки; или печатные формы, формы для офсетной печати; порошковые покрытия, адгезивы или покрытия для ремонта, композиции лаков или мастик для ремонта.

Композиции, применяемые на технологической стадии г1), необязательно должны содержать фотоинициатор - например, они могут представлять собой традиционные композиции, отверждаемые электронным лучом (без фотоинициатора), которые известны специалисту в этой области техники.

Субстраты, предварительно обработанные согласно способу изобретения, на последующей стадии г1) могут быть покрыты традиционно фотоотверждаемыми композициями и отверждены излучением в Уф/видимой области спектра или электронным лучом, или d2) могут быть снабжены традиционным покрытием, причем такие покрытия сушат, например, на воздухе или термически. Кроме того, сушка субстрата может быть осуществлена, например, путем абсорбции, например, за счет проникающей способности излучения.

Покрытие, нанесенное на технологической стадии г2), предпочтительно представляет собой печатную краску.

Такие печатные краски известны специалистам в этой области техники, широко используются в технике печати и описаны в литературе.

Например, они представляют собой пигментированные печатные краски и печатные краски, окрашенные красителями. Например, печатная краска может быть жидкостью или пастообразной дисперсией, которая содержит окрашивающие вещества (пигменты или

красители), связующие вещества, а также необязательно растворители и/или необязательно воду и добавки. В жидкой печатной краске, связующее и, добавки (если они применяются) обычно растворяются в растворителе. Обычно значения вязкости (измерены в вискозиметре Брукфильда) для жидких печатных красок составляют от 20 до 5000 мПа·с, например, от 20 до 1000 мПа·с. Для пастообразных печатных красок значения вязкости изменяются, например, от 1 до 100 Па·с, предпочтительно от 5 до 50 Па·с.

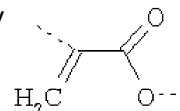
Специалистам в этой области техники известны компоненты и композиции печатных красок.

Подходящие пигменты, такие как традиционные рецептуры печатных красок, обычно известны и подробно описаны в уровне техники.

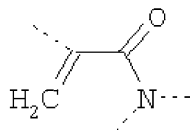
Печатные краски содержат пигменты, целесообразно в концентрации, например, от 0,01 до 40 мас.%, предпочтительно от 1 до 25 мас.%, особенно от 5 до 10 мас.%, в расчете на общую массу печатной краски.

Печатные краски могут быть использованы, например, для металлографии, флексографии, трафаретной печати, офсетной печати, литографии или непрерывной или капельной струйно-чернильной печати на материале, предварительно обработанном в соответствии со способом изобретения, с применением общеизвестных композиций, например, в издательском деле, упаковывании или перевозке грузов, в материально-техническом обеспечении, в рекламном деле, при печати денежных документов или в области оргтехники.

Подходящими печатными красками являются как печатные краски на основе растворителей, так и печатные краски на водной основе. Например, представляют интерес печатные краски на основе водных акрилатов. Подразумевается, что такие печатные краски могут включать полимеры или сополимеры, которые получают путем полимеризации, по меньшей мере, одного мономера, содержащего группу



или



, и которые растворяются в воде или водосодержащих органических

растворителях. Подходящими органическими растворителями являются смешивающиеся с водой растворители, которые традиционно используют специалисты в этой области техники, например спирты, такие как метанол, этанол и изомеры пропанола, бутанола и пентанола, этиленгликоль и его простые эфиры, такие как метиловый эфир этиленгликоля и этиловый эфир этиленгликоля, и кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон или цикло, например, изопропанол. Предпочтительными растворителями являются вода и спирты.

Подходящие печатные краски содержат, например, в качестве связующего, главным образом акрилатный полимер или сополимер, и растворитель выбирают, например, из группы, состоящей из воды, спиртов C₁-C₅, этиленгликоля, 2-(C₁-C₅алкокси)этанола, ацетона, метилэтилкетона и любых их смесей.

Кроме связующего вещества, печатные краски также могут содержать традиционные добавки, известные специалистам в этой области техники, в обычных концентрациях.

Для металлографической или флексографической печати печатную краску обычно готовят путем разбавления концентрата печатной краски, и затем ее можно использовать в соответствии с известными по сути методами. Например, печатные краски также могут содержать алкидные системы, высыхающие за счет окисления.

Печатные краски высыхают известным образом, традиционным для уровня техники, необязательно при нагревании покрытия.

Подходящая композиция водной печатной краски содержит, например, пигмент или сочетание пигментов, диспергатор и связующее вещество.

Рассматриваемые в этом изобретении диспергаторы включают, например, традиционные диспергаторы, такие как водорастворимые диспергаторы на основе одного

или нескольких продуктов конденсации арилсульфоновой кислоты с формальдегидом или одного или нескольких водорастворимых оксиалкилированных фенолов, неионных диспергаторов или полимерных кислот.

5 Продукты конденсации арилсульфоновой кислоты с формальдегидом могут быть получены, например, путем сульфирования ароматических соединений, таких как собственно нафталин или нафталинсодержащие смеси, с последующей конденсацией образовавшихся арилсульфоновых кислот с формальдегидом. Такие диспергаторы известны и описаны, например, в документах США A-5186846 и Германии A-19727767. Подходящие оксиалкилированные фенолы также известны и описаны, например, в 10 документах US-A-4218218 и DE-A-19727767. Подходящими неионными диспергаторами являются, например, аддукты алкиленоксидов, продукты полимеризации винилпирролидона, винилацетата или винилового спирта и сополимеров или тройные сополимеры (терполимеры) винилпирролидона с винилацетатом и/или виниловым спиртом.

15 Кроме того, могут быть использованы, например, полимерные кислоты, которые действуют в качестве диспергаторов, а также связующих веществ.

Примеры подходящих связующих веществ, которые могут быть упомянуты, включают мономеры, преполимеры и полимеры, содержащие акрилатные группы, содержащие виниловые группы и/или содержащие эпоксидные группы, и их смеси. Дополнительными примерами являются меламинакрилаты и силиконакрилаты. Кроме того, акрилатные 20 соединения могут быть неионно модифицированными (например, замещены аминогруппами) или ионно модифицированными (например, снабжены кислотными группами или аммониевыми группами) и могут использоваться в виде водных дисперсий или эмульсий (см. например, документы EP-A-704469, EP-A-12339). Более того, для того чтобы получить желаемый уровень вязкости, не содержащие растворителей акрилатные 25 полимеры могут смешиваться с так называемыми реактивными разбавителями, например, мономерами, содержащими виниловые группы. Кроме того, подходящими связующими веществами являются соединения, содержащие эпоксидные группы.

Композиции печатной краски также могут содержать в качестве дополнительного компонента, например, агент, приводящий к удерживанию воды (увлажнитель), например 30 многоатомные спирты, полиалкиленгликоли, которые приводят композиции в состояние, особенно подходящее для струйно-чернильной печати.

Следует понимать, что печатные краски могут содержать дополнительные вспомогательные вещества, которые являются традиционными, особенно для (водных) чернил для струйной печати, и в печатном деле, и в промышленности покрытий, например, 35 стабилизаторы (такие как диальдегид глутаровой кислоты и/или тетраметиолацетиленмочевина), антиоксиданты, дегазаторы/противопенные агенты, регуляторы вязкости, добавки, улучшающие текучесть, агенты против осаждения, добавки, улучшающие блеск, смазки, промоторы адгезии, вещества, предотвращающие образование поверхностной пленки, матирующие вещества, эмульгаторы, стабилизаторы, гидрофобные 40 агенты, светостабилизаторы, добавки, улучшающие манипулирование, и антистатики. Когда такие агенты присутствуют в композиции, их суммарное содержание обычно составляет ≤ 1 мас.% в расчете на массу продукта.

Печатные краски, подходящие для технологической стадии г2), включают, например, те, что содержат краситель (с суммарным содержанием красителя, например, от 1 до 35 мас.% 45 в расчете на общую массу краски). Красители, подходящие для окрашивания таких печатных красок, известны специалистам в этой области техники, и они широко представлены на рынке, например, от фирмы Ciba Spezialitätenchemie AG, Basel.

Такие печатные краски могут содержать органические растворители, например, органические растворители, смешивающиеся с водой, например, спирты C₁-C₄, амиды, 50 кетоны или кетоспирты, простые эфиры, азотсодержащие гетероциклические соединения, полиалкиленгликоли, C₂-C₆алкиленгликоли и тиогликоли, прочие полиолы, например, глицерин и простые C₁-C₄алкиловые эфиры многоатомных спиртов, обычно в количестве от 2 до 30 мас.% в расчете на суммарную массу печатной краски.

Кроме того, печатные краски могут содержать, например, солибилизаторы, например, ε -капролактамы. С целью регулирования вязкости печатные краски, между прочим, могут содержать загустители натурального или синтетического происхождения. Примеры загустителей включают имеющиеся в продаже альгинатные загустители, простые эфиры крахмала или эфиры муки плодов рожкового дерева. Например, печатные краски содержат такие загустители в количестве от 0,01 до 2 мас.% в расчете на суммарную массу печатной краски.

Кроме того, возможно, что печатные краски содержат буферные вещества, например буру, борат, фосфат, полифосфат или цитрат, в количествах, например, от 0,1 до 3 мас.%, для того чтобы установить значение pH равным, например, от 4 до 9, особенно от 5 до 8,5.

В качестве дополнительных добавок такие печатные краски могут содержать поверхностно-активные вещества или увлажнители. Поверхностно-активные вещества, которые привлекают внимание, включают имеющиеся в продаже анионные и неионные поверхностно-активные вещества. Увлажнители, которые привлекают внимание в печатных красках, включают, например, мочевины или смесь лактата натрия (целесообразно в виде 50-60%-ного водного раствора) и глицерин и/или пропиленгликоль, например, в количестве от 0,1 до 30 мас.%, особенно от 2 до 30 мас.%. Более того, печатные краски также могут содержать традиционные добавки, например противопенные агенты или конкретно вещества, которые подавляют рост грибков и/или бактерий. Такие добавки обычно используются в количестве от 0,01 до 1 мас.% в расчете на суммарную массу печатной краски.

Кроме того, печатные краски могут быть получены традиционным образом, путем совместного смешения отдельных компонентов, например, в заданном количестве воды.

Как уже упомянуто, в зависимости от характера применения может быть необходимо приспособить соответствующим образом, например, вязкость или другие физические свойства печатных красок, особенно те свойства, которые влияют на сродство печатной краски к обсуждаемому субстрату.

Кроме того, печатные краски являются подходящими, например, для использования в системах записи того типа, в которых печатная краска выдавливается из небольшого отверстия в виде капель, которые направляются на субстрат, на котором формируется изображение. Подходящими субстратами являются, например, тканевые волокнистые материалы, бумага, пластмасса или алюминиевая фольга, предварительно обработанные по способу согласно изобретению. Подходящими системами записи являются, например, имеющиеся в продаже устройства струйной печати.

Предпочтение отдается способам печати, в которых применяются водные печатные краски.

Способ согласно изобретению может быть осуществлен в широком диапазоне давлений, причем характеристики разряда сдвигаются по мере увеличения давления от чисто низкотемпературной плазмы в направлении коронного разряда и окончательно сдвигаются к чисто коронному разряду при атмосферном давлении около 1000-1100 мбар (102-112 кПа).

Предпочтительно способ проводится при технологическом давлении от 10^{-6} мбар до атмосферного давления (1013 мбар), особенно в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-2} мбар, в виде плазменного способа и при атмосферном давлении в виде способа с коронным разрядом. Обычно огневую обработку проводят при атмосферном давлении.

Предпочтительно способ осуществляют, используя в качестве плазменного газа инертный газ или смесь инертного газа с реактивным газом.

При использовании коронного разряда предпочтительно в качестве газа применяются воздух, CO_2 и/или азот. Особенно предпочтительно использование воздуха, H_2 , CO_2 , He, Ar, Kr, Xe, N_2 , O_2 или H_2O , порознь или в виде смеси.

Предпочтительно слой осажденного фотоинициатора имеет толщину в интервале, например, от мономолекулярного слоя, вплоть до 500 нм, особенно от 5 нм до 200 нм.

Плазменную обработку неорганических или органических субстратов а) предпочтительно проводят в течение от 1 мс до 300 с, особенно от 10 мс до 200 с.

В принципе является выгодным, когда фотоинициатор наносится как можно быстрее после предобработки плазмой, коронным разрядом или пламенем, но для многих задач также может быть приемлемым проведение стадии взаимодействия б) после временной задержки. Однако предпочтительно технологическую стадию б) проводят сразу после технологической стадии а) или в течение 24 часов после технологической стадии а).

Представляет интерес способ, в котором технологическую стадию в) проводят сразу после технологической стадии б) или в течение 24 часов после технологической стадии б).

Предварительно обработанный и покрытый фотоинициатором субстрат может быть вовлечен в технологическую стадию г) сразу после покрытия и сушки в соответствии с технологическими стадиями а), б) и в), или его можно хранить в предварительно обработанном виде.

Фотоинициатор, или (где это целесообразно) смесь множества фотоинициаторов, и/или коинициаторов, наносится на субстрат, предварительно обработанный коронным разрядом, плазмой или пламенем, например, в чистом виде, то есть без дополнительных добавок, или в сочетании с мономером или олигомером, или в растворе с растворителем. Кроме того, инициатор или смесь инициаторов может находиться, например, в расплавленном состоянии. Кроме того, инициатор или смесь инициаторов может, например, диспергироваться, суспендироваться или эмульгироваться в воде, причем в случае необходимости добавляется диспергирующий агент. Конечно, также можно использовать любую смесь упомянутых выше компонентов, фотоинициатора, мономера, олигомера, растворителя, воды.

Подходящие диспергирующие агенты, например любые поверхностно-активные вещества (ПАВ), предпочтительно анионные и неионные ПАВ, а также полимерные диспергаторы, обычно известны специалистам в этой области техники и описаны, например, в патентах US №№ 4 965 294 и 5 168 087.

Подходящими растворителями, в принципе, являются любые вещества, в которых фотоинициатор (или фотоинициаторы) может быть переведен в состояние, подходящее для нанесения либо в виде раствора, либо в виде суспензии или эмульсии. Подходящими растворителями являются, например, спирты, такие как этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, этиленгликоль и т.д., кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон, ацетонитрил, ароматические углеводороды, такие как толуол и ксилол, сложные эфиры и альдегиды, такие как этилацетат, этилформиат, алифатические углеводороды, например, петролейный эфир, пентан, гексан, циклогексан, галогенированные углеводороды, такие как дихлорометан, хлороформ, или в качестве альтернативы, масла, природные масла, касторовое масло, растительное масло и т.д., а также синтетические масла. Это описание ни в коем случае не является исчерпывающим и дано просто в качестве примера.

Спирты, вода и сложные эфиры являются предпочтительными растворителями.

Подходящими мономерами и олигомерами являются, например, те, которые описаны выше в связи с фотоотверждаемой композицией.

Следовательно, изобретение также относится к способу, в котором фотоинициатор или его смеси с мономерами или олигомерами применяются в сочетании с одной или несколькими жидкостями (такими как растворители или вода) в виде растворов, суспензий и эмульсий.

Кроме того, представляет интерес способ, в котором фотоинициатор, применяемый на технологической стадии б), или смесь фотоинициаторов использовались в расплавленном состоянии.

Следовательно, после предобработки плазмой, коронным разрядом или пламенем на технологической стадии б) возможно нанесение на предварительно обработанный субстрат, например, 0,1-15%, например, 0,1-5%, фотоинициатора, имеющего ненасыщенную группу или, например, 0,1-15%, например, 0,1-5%, фотоинициатора, например, без ненасыщенной группы, и например, 0,5-10% такого мономера, как акрилат,

метакрилат, виниловый эфир и т.д.

Нанесение фотоинициаторов или их смесей друг с другом, или с мономерами, или олигомерами, в виде расплавов, растворов, дисперсий, суспензий или эмульсий, может быть осуществлено различными способами. Нанесение может быть осуществлено путем

5 погружения, распыления, покрытия, нанесения кистью, нанесения ножом, нанесения валиком, печатания, методом центрифугирования и заливки. В случае смеси фотоинициаторов друг с другом и с коинициаторами и сенсibilизаторами могут быть использованы все возможные соотношения смешения. В случае когда будет наноситься только один фотоинициатор или смесь фотоинициатора на предварительно обработанный

10 субстрат, концентрация таких инициаторов составляет, разумеется, 100%.

Когда фотоинициаторы наносятся в виде смеси с мономерами, или/и с растворителями, или/и с водой в виде жидкостей, растворов, эмульсий или суспензий, они используются, например, в концентрациях от 0,01 до 99,9%, или 0,01-80%, например, 0,1-50%, или 10-90%, в расчете на раствор, который будет нанесен. Кроме того, жидкости, включающие в

15 себя фотоинициатор, могут содержать, например, дополнительные вещества, такие как противопенные агенты, эмульгаторы, поверхностно-активные вещества, агенты против обрастания покрытий, смачивающие агенты и другие добавки, которые традиционно применяются в промышленности, особенно в промышленности покрытий и пигментов.

Известно множество возможных способов сушки покрытий, которые все могут быть

20 использованы в способе согласно изобретению. Например, могут быть использованы горячие газы, ИК-излучатели, микроволновые и радиочастотные излучатели, печи и нагретые валики. Кроме того, сушка может быть выполнена, например, путем абсорбции, например, за счет проницаемости субстрата. Это относится особенно к сушке на технологической стадии в), но также применимо для сушки, осуществляемой на

25 технологической стадии г2). Сушка может протекать, например, при температуре от 0 до 300°C, например от 20 до 200°C. Облучение покрытия с целью закрепления фотоинициатора на технологической стадии в) (а также для отверждения композиции на технологической стадии г1)) может быть выполнено, как уже упомянуто выше, с использованием любых источников, которые испускают электромагнитное излучение в

30 таком диапазоне, которое может поглощаться используемым фотоинициатором. Обычно такими источниками являются источники света, которые излучают в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм. Кроме того, могут быть использованы пучки электронов. Кроме традиционных излучателей и ламп, также могут быть использованы лазеры и СИДы (светодиоды). Может быть облучена вся область покрытия или ее часть.

35 Частичное облучение является выгодным, когда только определенные области покрытия должны быть приведены в связывающее состояние. Кроме того, облучение может быть выполнено с использованием пучка электронов.

Сушка и/или облучение могут быть проведены на воздухе или в среде инертного газа. В качестве инертного газа рассматривается газообразный азот, однако также могут быть

40 использованы другие инертные газы, такие как CO₂ или аргон, гелий и др. или их смеси. Подходящие системы и устройства известны специалистам в этой области техники, и они имеются в продаже.

Кроме того, изобретение относится к устройству для осуществления способа согласно изобретению, которое в соответствии с описанным выше способом улучшает адгезию таких

45 покрытий. Эти устройства включают, по меньшей мере, один модуль обработки плазмой, модуль обработки коронным разрядом или модуль обработки пламенем, по меньшей мере, один модуль нанесения, по меньшей мере, один модуль сушки и, по меньшей мере, один модуль облучения.

Кроме того, изобретение относится к применению фотоинициаторов и

50 фотоиницирующих систем в способе согласно изобретению.

Изобретение также относится к сильно связанным покрытиям, которые могут быть получены в соответствии с описанным выше способом.

Такие сильно связанные покрытия являются важными не только в качестве защитных

пленок или покрытий, которые могут быть дополнительно пигментированы, но также используются в покрытиях для формирования изображения, например в технологии резистов и печатных плат. В случае способов формирования изображения облучение может быть выполнено с использованием маски или путем записи с использованием

5 подвижного лазерного луча (непосредственное лазерное изображение - LDI). После такого частичного облучения может последовать стадия проявления или промывки, на которой части нанесенного покрытия удаляются с помощью растворителей, и/или воды, или механически.

Когда способ согласно изобретению применяется для получения покрытий, формирующих изображение (визуализация изображения), например, при получении печатных плат или плат с электронными печатными схемами, стадия формирования изображения может быть осуществлена или на технологической стадии в) или на технологической стадии г).

На стадии г) в зависимости от рецептуры использованного покрытия формирование изображения может представлять собой реакцию сшивки или, альтернативно, реакцию, в которой изменяется растворимость композиции.

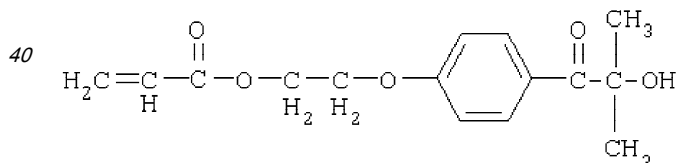
Следовательно, изобретение также относится к способу, в котором части фотоинициаторов, или их смеси с мономерами и/или олигомерами, нанесенные на технологической стадии б), которые оказались несшитыми после облучения на технологической стадии в), удаляются путем обработки растворителем, и/или водой и/или механически, и к способу, в котором после облучения на технологической стадии г1) части покрытия удаляются путем обработки растворителем, и/или водой, и/или механически.

Кроме того, можно использовать способы формирования изображения или на одной из двух технологических стадий в) и г1) или последовательно, на обеих стадиях в) и г1).

Следующие ниже примеры дополнительно иллюстрируют изобретение, но они не предназначены для ограничения изобретения этими примерами. Здесь, как и в остальной части описания, и в формуле изобретения, части и проценты относятся к массе, если не указано иное.

30 Пример 1

Обработку плазмой проводят в плазменном реакторе при частоте 13,56 МГц и переменной излучаемой мощности от 10 до 100 Вт. В качестве субстрата используется пленка полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) толщиной 150 мкм. Такой субстрат подвергается воздействию аргоно-кислородной плазмы (потoki газов: аргон 10 станд. см³/мин, кислород 2,5 станд. см³/мин) при излучаемой мощности 20 Вт в течение 1 с при комнатной температуре и давлении 5 Па. Затем напускают воздух, и образец удаляют. Используя нож толщиной 4 мкм (фирма Erichsen), наносят на обработанную сторону пленки 1% этанольный раствор фотоинициатора А, имеющего следующую структурную формулу:



Образцы хранят, пока спирт не испарится, и в течение короткого времени они становятся сухими. Затем образцы облучают, используя УФ-процессор (фирма Fusion Systems) и ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин.

Отверждаемую излучением эпоксиакрилатную композицию, состоящую из 87,26% эпоксиакрилата бисфенола А с 1,6-гександиолдиакрилатом (ГДОА), Ebecryl® 604 (фирма UCB), 9,80% полиэтиленгликоль диакрилата, SR® 344 (фирма Sartomer), 0,98% акрированного силикона, Ebecryl® 350 (фирма UCB) и 1,96% 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона (Darocur® 1173; фирма Ciba Spezialitätenchemie), наносят ножом, на субстрат с таким предварительным покрытием, получая слой толщиной приблизительно 24

мкм. Покрытые образцы отверждают в УФ-процессоре (фирма Fusion Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15 м/мин.

Прочность прилипания определяется путем поперечной разрезки покрытия и отрыва
5 клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью отрывается. На образцах, предварительно обработанных фотоинициатором, на поперечных разрезах отрываются только очень маленькие фрагменты.

Пример 2

Используют методику примера 1, но этанольный раствор наносят на сетчатую плиту, с
10 которой он распечатывается с помощью вращающегося резинового валика со скоростью 10 м/мин.

На образце, предварительно обработанном фотоинициатором, на поперечных разрезах отрываются только очень маленькие фрагменты; адгезия является превосходной.

Пример 3

Используют методику примера 1, но используют водную суспензию L описанного выше
15 фотоинициатора, которую готовят следующим образом: растворяют 0,2% Tween 40 (полиоксиэтилен-20 - моноэфир сорбита и пальмитиновой кислоты) в дистиллированной воде. В образовавшийся раствор добавляют 0,5% фотоинициатора А, и смесь перемешивают при 60°C в течение 1 часа. Мутную жидкость охлаждают и фильтруют через
20 фильтр с отсосом воздуха (фильтровальная бумага Macherey-Nagel MN615). Сушка проводится с использованием ручной сушилки, причем она завершается через несколько секунд. На образце, предварительно обработанном фотоинициатором, на поперечных разрезах отрываются только очень маленькие фрагменты; адгезия является превосходной.

Пример 4

Используют методику примера 2, но используют водную суспензию L из примера 3. На
25 образце, предварительно обработанном фотоинициатором, на поперечных разрезах отрываются только очень маленькие фрагменты; адгезия является превосходной.

Пример 5

Пленку ПЭНП из примера 1 обрабатывают 4 раза коронным разрядом в воздухе,
30 используя керамический электрод (портативный блок коронного разряда типа CEE 42-0-1 MD, шириной 330 мм, фирма SOFTAL) на расстоянии приблизительно 1-2 мм при излучаемой мощности 400 Вт и скорости обработки 10 см/с. Водную суспензию из примера 3 наносят на обработанную сторону пленки, используя 4 мкм нож (фирма Erichsen). Образцы сушат при 60°C в течение 15 минут.

Отверждаемую излучением эпоксиакрилатную композицию, состоящую из 87,26% эпоксиакрилата бисфенола А с 1,6-гександиолдиакрилатом (ГДОДА), Ebecryl® 604 (фирма UCB), 9,80% полиэтиленгликоль диакрилата, SR® 344 (фирма Sartomer), 0,98% акрированного силикона, Ebecryl® 350 (фирма UCB) и 1,96% 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона (Darocur® 1173; фирма Ciba Spezialitätenchemie), наносят ножом, на
40 субстрат с таким предварительным покрытием, получая слой толщиной приблизительно 24 мкм. Покрытые образцы отверждают в УФ-процессоре (фирма Fusion Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15 м/мин. Прочность прилипания определяется путем поперечной разрезки покрытия и отрыва клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью
45 отрывается. На образцах, предварительно обработанных фотоинициатором, на поперечных разрезах отрываются только очень маленькие фрагменты.

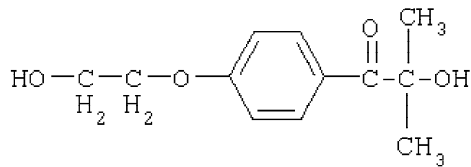
Пример 6

Используют методику примера 5, но после сушки проводят дополнительное облучение. На образце, который был предварительно обработан фотоинициатором, высушен и
50 облучен, на поперечных разрезах отрывались только очень маленькие фрагменты; адгезия была превосходной. На необработанных пленках адгезия не наблюдалась.

Пример 7

Используют методику примера 5, но используют водный 1% раствор инициатора,

имеющего следующую структурную формулу:



На образце, который был предварительно обработан фотоинициатором, высушен и облучен, на поперечных разрезах отрывались только очень маленькие фрагменты; адгезия была превосходной. На необработанных пленках адгезия не наблюдалась.

Пример 8

В непрерывно работающем устройстве обрабатывают пленку из полиэтилена высокой плотности толщиной 40 мкм (Hostalen GF7740 F₂) по ширине 15 см между вальцами при скорости ленты 3 м/мин. В модуле Vetaphone Coronaplus типа TF-415 (имеет 4 электрода с зазором 1-2 мм) пленку подвергают обработке коронным разрядом при излучаемой мощности 27 Вт·мин/м². Затем наносят суспензию L из примера 3, используя роlikовое наносящее устройство (ролик из полированной стали против резинового валика), и затем сушат при 60°C, используя блок сушки, состоящий из горячей воздуходувки и воздушного диффузора длиной 80 см, и пленка наматывается на ролик. Отверждаемую излучением эпоксиакрилатную композицию, состоящую из 87,26% эпоксиакрилата бисфенола А с 1,6-гександиолдиакрилатом (ГДОА), Ebecryl® 604 (фирма UCB), 9,80% полиэтиленгликоль диакрилата, SR® 344 (фирма Sartomer), 0,98% акрированного силикона, Ebecryl® 350 (фирма UCB) и 1,96% 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона (Darocur® 1173; фирма Ciba Spezialitätenchemie), наносят ножом на части пленки, получая слой толщиной приблизительно 24 мкм. Покрытые образцы отверждают в УФ-процессоре (фирма Fusion Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15 м/мин. Прочность прилипания определяется путем испытания на изгиб и путем отрыва клеящей ленты. С этой целью покрытую пленку ровно складывают несколько раз, пока в покрытии не появятся трещины. Затем накладывают и отрывают клеящую ленту. В случае необработанных образцов покрытие полностью отрывается. На образцах, предварительно обработанных фотоинициатором и высушенных, покрытие не удаляется.

Пример 9

Используют методику примера 8, но кроме того, облучение проводят после сушки и до намотки субстрата на ролик. С этой целью УФ лампа (IST-Metz, M 200 U1), имеющая номинальную излучаемую мощность 120 Вт/см, работает на 50% мощности.

Прочность прилипания определяется путем испытания на изгиб и путем отрыва клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью отрывается. На образце, который был предварительно обработан фотоинициатором, высушен и облучен, покрытие не удаляется. Сама пленка не прилипает к ролику.

Пример 10

Кусок пленки ПЭНП обрабатывают таким же образом, как описано в примере 8, путем пропускания с адгезионно связанной пленкой ПЭВП. В случае необработанных образцов покрытие полностью отрывается. На образцах, предварительно обработанных фотоинициатором и высушенных, покрытие не удаляется.

Пример 11

В плазменном реакторе, описанном в примере 1, пленка ПВХ (толщиной 400 мкм) подвергается воздействию аргоно-кислородной плазмы (потoki газов: аргон - 10 станд. см³/мин, кислород - 2,5 станд. см³/мин) при излучаемой мощности 20 Вт в течение 10 с при комнатной температур и давлении 5 Па. Затем напускают воздух и образец удаляют. Используя нож (4 мкм), наносят на обработанную плазмой сторону пленки водную суспензию L из примера 3 и субстрат высушивают в сушильном шкафу при 60°C в течение 15 мин.

Отверждаемую излучением эпоксиакрилатную композицию, состоящую из 87,26%

эпоксиакрилата бисфенола А с 1,6-гександиолдиакрилатом (ГДОДА), Ebecryl® 604 (фирма UCB), 9,80% полиэтиленгликоль диакрилата, SR® 344 (фирма Sartomer), 0,98% акрилированного силикона, Ebecryl® 350 (фирма UCB) и 1,96% 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона (Darocur® 1173; фирма Ciba Spezialitätенchemie), наносят ножом, на

5 субстрат с таким предварительным покрытием, получая слой толщиной приблизительно 24 мкм. Покрытые образцы отверждают в УФ-процессоре (фирма Fusion Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15 м/мин. Прочность прилипания определяется путем поперечной разрезки покрытия и отрыва клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью

10 отрывается. На образцах, предварительно обработанных фотоинициатором и высушенных, ничто не удаляется при отрывании клеящей ленты.

Пример 12

В плазменном реакторе, описанном в примере 1, политетрафторэтиленовая пленка (толщиной 250 мкм) подвергается воздействию аргоно-кислородной плазмы (потoki газов:

15 аргон - 10 станд. см³/мин, кислород - 2,5 станд. см³/мин) при излучаемой мощности 20 Вт в течение 30 с при комнатной температур и давлении 5 Па. Затем напускают воздух, и образец удаляют. Используя нож (4 мкм), наносят на обработанную плазмой сторону пленки водную суспензию L из примера 3 и субстрат высушивают в сушильном шкафу при 60°C в течение 15 мин. Затем образец отверждают в УФ-процессоре (фирма Fusion

20 Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин.

Отверждаемую излучением уретанакрилатную композицию, состоящую из 68,62% диакрилата алифатического уретана с ГДОДА, Ebecryl® 284 (фирма UCB), 14,71% N-винилпирролидона (ISP), 14,71% полиэтиленгликоль диакрилата, SR® 344 (фирма

25 Sartomer), и 1,96% 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона (Darocur® 1173; фирма Ciba Spezialitätенchemie), наносят ножом на субстрат с таким предварительным покрытием, получая слой толщиной приблизительно 24 мкм. Покрытые образцы отверждают в трех циклах прохождения через УФ-процессор (фирма Fusion Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15

30 м/мин.

Прочность прилипания определяется путем отрыва клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью отрывается даже при облучении. На образцах, которые были предварительно обработаны фотоинициатором, высушены и облучены, ничто не удаляется при отрывании клеящей ленты.

Пример 13

Двуосноориентированную полипропиленовую пленку (толщина 15 мкм, Trespaphan) обрабатывают 4 раза коронным разрядом в воздухе, используя керамический электрод (портативный блок коронного разряда типа CEE 42-0-1 MD, шириной 330 мм, фирма SOFTAL) на расстоянии приблизительно 1-2 мм при излучаемой мощности 400 Вт и

40 скорости обработки 10 см/с.

Используя нож толщиной 4 мкм (фирма Erichsen), наносят на обработанную сторону пленки 1% этанольный раствор фотоинициатора из примера 1. После сушки пленку облучают, используя УФ-процессор (фирма Fusion Systems) с ртутной лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин.

Отверждаемую излучением уретанакрилатную композицию, состоящую из 68,62% диакрилата алифатического уретана с ГДОДА, Ebecryl® 284 (фирма UCB), 14,71% N-винилпирролидона (ISP), 14,71% полиэтиленгликоль диакрилата, SR® 344 (фирма

45 Sartomer), и 1,96% 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона (Darocur® 1173; фирма Ciba Spezialitätенchemie), наносят ножом на субстрат с таким предварительным покрытием, получая слой толщиной приблизительно 24 мкм. Покрытые образцы отверждают в УФ

50 процессоре (фирма Fusion Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15 м/мин.

Прочность прилипания определяется путем испытания на изгиб и путем отрыва клеящей

ленты. В случае необработанных образцов пленка недостаточно смачивается покрытием (есть области без покрытия) и покрытие полностью отрывается. На образцах, которые были предварительно обработаны фотоинициатором, высушены и облучены, покрытие не удаляется.

5 Пример 14

Двуосноориентированную полипропиленовую пленку (толщина 20 мкм) обрабатывают в модуле пламенной обработки, при этом пленка передвигается с линейной скоростью 150 м/мин, ролик охлаждается до температуры 24°C, расстояние между пламенем и пленкой равно 3,5 мм и температура пламени («температура» ионов пламени) равна 745°C.

10 На обработанную сторону пленки наносят 1% этанольный раствор фотоинициатора из примера 1 при скорости потока 30 м /ч. После сушки пленку облучают, используя УФ-процессор (фирма Fusion Systems) с ртутной лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин.

15 Отверждаемую излучением уретанакрилатную композицию, состоящую из 68,62% диакрилата алифатического уретана с ГДОДА, Ebecryl® 284 (фирма UCB), 14,71% N-винилпирролидона (ISP), 14,71% полиэтиленгликоль диакрилата, SR® 344 (фирма Sartomer), и 1,96% 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропанона (Darocur® 1173; фирма Ciba Spezialitätenchemie), наносят ножом на субстрат с таким предварительным покрытием, получая слой толщиной приблизительно 24 мкм. Покрытые образцы отверждают в УФ

20 процессоре (фирма Fusion Systems), используя ртутную лампу с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15 м/мин.

Прочность прилипания определяется путем испытания на изгиб и путем отрыва клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью отрывается. На образцах, которые были предварительно обработаны фотоинициатором, высушены и облучены,

25 покрытие не удаляется.

Пример 15

Используют методику, описанную в примере 14, но фотоинициатор А заменяют инициатором, использованным в примере 7. Прочность прилипания определяется путем отрыва клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью

30 отрывается. На образцах, которые были предварительно обработаны фотоинициатором, высушены и облучены, ничто не удаляется при отрывании клеящей ленты.

Пример 16

Двуосноориентированную полипропиленовую пленку (толщина 15 мкм, Tresapahan) обрабатывают 4 раза коронным разрядом в воздухе, используя керамический электрод

35 (портативный блок коронного разряда типа CEE 42-0-1 MD, шириной 330 мм, фирма SOFTAL) на расстоянии приблизительно 1-2 мм, при излучаемой мощности 600 Вт и скорости обработки 10 см/с.

Используя нож толщиной 4 мкм (фирма Erichsen), наносят на обработанную сторону пленки 1% этанольный раствор фотоинициатора из примера 1. После сушки пленку

40 облучают, используя УФ-процессор (фирма Fusion Systems) с ртутной лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин.

Отверждаемую излучением композицию, состоящую из 67,75% эпоксиакрилатного олигомера (Craynor® 152, фирма Sartomer Company), 30% тетрагидрофурфурилакрилата (Sartomer® 285, фирма Sartomer Company), 2% 1-гидроксициклогексилфенилкетона

45 (Irgacure® 184; фирма Ciba Spezialitätenchemie) и 0,25% бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксида (Irgacure® 819; фирма Ciba Spezialitätenchemie) наносят на субстрат с таким предварительным покрытием. Затем наносят вторую, необработанную, двуосно-ориентированную полипропиленовую пленку (толщина 15 мкм, Tresapahan), и ламинат облучают в УФ процессоре (фирма Fusion Systems) с ртутной

50 лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 15 м/мин. И в этом случае связь нельзя разорвать.

Пример 17

Двуосноориентированную полипропиленовую пленку (толщина 15 мкм, Tresapahan)

обрабатывают 4 раза коронным разрядом в воздухе, используя керамический электрод (портативный блок коронного разряда типа CEE 42-0-1 MD, шириной 330 мм, фирма SOFTAL) на расстоянии приблизительно 1-2 мм, при излучаемой мощности 600 Вт и скорости обработки 10 см/с.

- 5 Используя нож толщиной 4 мкм (фирма Erichsen), наносят на обработанную сторону пленки 1% этанольный раствор фотоинициатора из примера 1. После сушки пленку облучают, используя УФ-процессор (фирма Fusion Systems) с ртутной лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин.

- 10 Отверждаемую излучением композицию, состоящую из 67,75% эпоксиакрилатного олигомера (Craynor® 152, фирма Sartomer Company), 30% тетрагидрофурфурилакрилата (Sartomer® 285, фирма Sartomer Company), 2% 1-гидроксикиклогексилфенилкетона (Irgacure® 184; фирма Ciba Spezialitätenchemie) и 0,25% бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксида (Irgacure® 819; фирма Ciba Spezialitätenchemie) наносят на субстрат с таким предварительным покрытием.

- 15 Затем наносят вторую двуосноориентированную полипропиленовую пленку, обработанную коронным разрядом, как указано выше, и ламинат облучают в УФ процессоре (фирма Fusion Systems) с ртутной лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин. И в этом случае связь нельзя разорвать.

- 20 Пример 18

Двуосноориентированную полипропиленовую пленку (толщина 15 мкм, Tresaphan) обрабатывают коронным разрядом и покрывают этанольным раствором фотоинициатора из примера 1, как описано в примере 17.

- 25 Отверждаемую излучением композицию, состоящую из 70% эпоксиакрилатного олигомера (Craynor® 152, фирма Sartomer Company) и 30% тетрагидрофурфурилакрилата (Sartomer® 285, фирма Sartomer Company), наносят на субстрат с таким предварительным покрытием.

- 30 Затем наносят вторую, двуосно-ориентированную полипропиленовую пленку, обработанную коронным разрядом как указано выше, и ламинат облучают в УФ процессоре (фирма Fusion Systems) с ртутной лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин. И в этом случае связь нельзя разорвать.

Пример 19

- 35 Двуосноориентированную полипропиленовую пленку (толщина 20 мкм) обрабатывают 4 раза коронным разрядом в воздухе, используя керамический электрод (портативный блок коронного разряда типа CEE 42-0-1 MD, шириной 330 мм, фирма SOFTAL) на расстоянии приблизительно 1-2 мм при излучаемой мощности 600 Вт и скорости обработки 10 см/с.

- 40 На обработанную сторону пленки наносят 1% этанольный раствор фотоинициатора из примера 1 при скорости заливки 30 м³/час. После сушки пленку облучают, используя УФ-процессор (фирма Fusion Systems) с ртутной лампой с СВЧ-возбуждением при излучаемой мощности 120 Вт/см и скорости ленты 30 м/мин.

- 45 Водную композицию, состоящую из 24,5% водного препарата Cu-фталотиоцианинового (β) пигмента (UNISPERSE® Blue GN-PI; фирма Ciba Spezialitätenchemie), 22,2% водной эмульсии карбоксилированного акрилового сополимера (GLASCOL® LE 530, фирма Ciba Spezialitätenchemie), 5,2% триэтаноламина и 48,1% воды наносят с помощью ножа слоем толщиной примерно 2 мкм на субстрат с предварительным покрытием. Покрытые образцы сушат, используя печь с горячим обдувом при температуре 60°C и скорости ленты 15 м/мин.

- 50 Прочность прилипания определяется путем отрыва клеящей ленты. В случае необработанных образцов покрытие полностью отрывается. На образцах, которые были предварительно обработаны фотоинициатором, высушены и облучены, покрытие не удаляется.

Формула изобретения

1. Способ получения покрытий с сильной адгезией на неорганических или органических субстратах, в котором

а) неорганический или органический субстрат подвергают обработке низкотемпературной плазмой, коронным разрядом или газопламенной обработке,

б) при нормальном давлении наносят на неорганический или органический субстрат один или несколько фотоинициаторов, или смеси фотоинициаторов с мономерами и/или олигомерами, содержащими по меньшей мере одну этиленово ненасыщенную группу, или растворы, суспензии или эмульсии указанных выше веществ, и

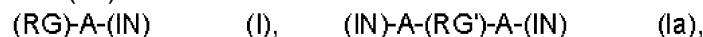
в) используя подходящие методы, указанные выше вещества необязательно сушат и/или подвергают электромагнитному облучению, и либо

г1) на субстрат с таким предварительным покрытием фотоинициатора наносят композицию, включающую по меньшей мере один этиленово ненасыщенный мономер или олигомер, и покрытие отверждают под действием УФ/видимого излучения или пучка электронов; либо

г2) на субстрат с таким предварительным покрытием фотоинициатора наносят покрытие печатной краски и сушат.

2. Способ по п.1, в котором фотоинициатор представляет собой соединения или композицию соединений из классов: бензоины, бензилкетали, ацетофеноны, гидроксикалкилфеноны, аминокислоты, ацилфосфиноксиды, ацилфосфинсульфиды, ацилоксиминокетоны, пероксидные соединения, динитрильные соединения, галогенированные ацетофеноны, фенилглиоксидаты, димерные фенилглиоксидаты, бензофеноны, оксимы и оксимы сложных эфиров, тиоксантоны, тиазолины, ферроцены, кумарины, динитрильные соединения, титаноцены, сульфониевые соли, иодониевые соли, диазониевые соли, ониевые соли, бораты, триазины, бисимидазолы, полисиланы и красители, а также соответствующие соинициаторы и/или сенсibilizаторы.

3. Способ по п.1, в котором фотоинициатор представляет собой соединение формулы (I) или (1a)



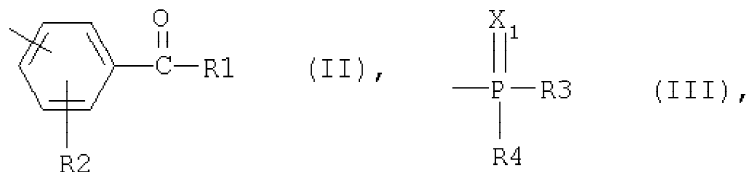
в которых (IN) означает фотоинициатор основной структуры;

A представляет собой спейсворную группу или простую связь;

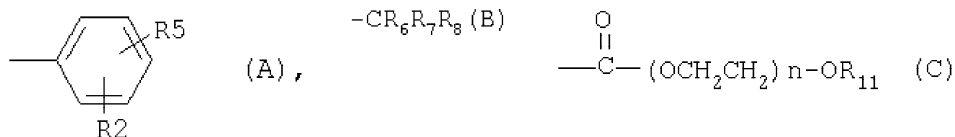
(RG) означает водород или по меньшей мере одну функциональную этиленово ненасыщенную группу; и (RG') представляет собой простую связь или двухвалентный радикал, который содержит по меньшей мере одну функциональную этиленово ненасыщенную группу, или означает трехвалентный радикал.

4. Способ по п.3, в котором фотоинициатор представляет собой соединение формулы (I) или (1a), в которых

(IN) представляет собой фотоинициатор основной структуры формулы (II) или (III)



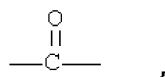
R₁ означает группу (A), (B), (C) или (III)



n означает число от 0 до 6;

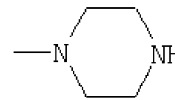
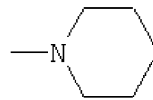
R₂ представляет собой водород, C₁-C₁₂алкил, галоген, группу (RG)-A- или, когда

R₁ означает группу (A), два радикала R₂ в ортоположении к карбонильной группе также могут вместе означать группу -S- или



заместители R_3 и R_4 , каждый независимо от другого, означают C_1 - C_6 алкил, C_1 - C_6 алканоил, фенил или бензоил, причем каждый радикал фенил и бензоил является незамещенным или замещенным галогеном, C_1 - C_6 алкилом, C_1 - C_6 алкилтио- или C_1 - C_6 алкоксигруппой;

5 R_5 означает водород, галоген, C_1 - C_{12} алкил или C_1 - C_{12} алкокси или группу (RG)-A;
 R_6 представляет собой OR_9 или $N(R_9)_2$, или



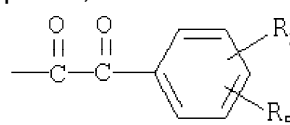
10 или SO_2R_9 ;

заместители R_7 и R_8 , каждый независимо от другого, означают водород, C_1 - C_{12} алкил, C_2 - C_{12} алкенил, C_1 - C_{12} алкокси, фенил или бензил или R_7 и R_8 , взятые вместе, означают C_2 - C_6 алкилен;

R_9 представляет собой водород, C_1 - C_6 алкил или C_1 - C_6 алканоил;

R_{10} означает водород, C_1 - C_{12} алкил или фенил;

R_{11} представляет собой C_1 - C_4 алкил или

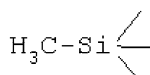


и

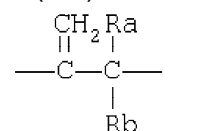
X_1 представляет собой кислород или серу.

5. Способ по п.4, в котором в соединении формулы I или Ia (RG) означает $R_cR_bC=CR_a$;

(RG') представляет собой



или



и

заместители R_a , R_b и R_c , каждый независимо от другого, означают водород или C_1 - C_6 алкил, особенно водород или метил.

6. Способ по п.1, в котором фотоинициатор (фотоинициаторы) или их смеси с мономерами или олигомерами применяются в сочетании с одной или несколькими жидкостями (такие как растворители или вода), в виде растворов, суспензий и эмульсий.

7. Способ по п.1, в котором на технологической стадии г1) на предварительно обработанный субстрат наносят фотополимеризующую композицию, которая включает в себя по меньшей мере один этиленово ненасыщенный мономер или/и олигомер и, по меньшей мере, один фотоинициатор и/или соинициатор, и проводят отверждение с использованием излучения в Уф/видимой области спектра.

8. Способ по п.1, в котором в качестве плазменного газа применяется инертный газ или смесь инертного газа с реактивным газом.

9. Способ по п.8, в котором воздух, H_2 , CO_2 , He, Ar, Kr, Xe, N_2 , O_2 или H_2O , применяют порознь или в виде смеси.

10. Способ по п.1, в котором слой осажденного фотоинициатора имеет толщину до 500 нм, предпочтительно в интервале от мономолекурного слоя до слоя толщиной 200 нм.

11. Способ по п.1, в котором технологическую стадию б) проводят сразу после технологической стадии а) или в течение 24 ч после технологической стадии а).

12. Способ по п.1, в котором концентрация фотоинициатора или фотоинициаторов на технологической стадии б) составляет от 0,01 до 99,5%, предпочтительно от 0,1 до 80%.

13. Способ по п.1, в котором технологическую стадию в) проводят сразу после технологической стадии б) или в течение 24 ч после технологической стадии б).

14. Способ по п.1, в котором сушку на технологической стадии в) осуществляют в печи, горячими газами, нагретыми вальцами, или ИК- или СВЧ-излучателями, или путем абсорбции.

15. Способ по п.1, в котором облучение на технологической стадии в) осуществляется источником, который испускает электромагнитное излучение в диапазоне длин волн от 200

нм до 700 нм, или пучком электронов.

16. Способ по п.1, в котором фотоинициаторы или их смеси с мономерами и/или олигомерами, которые были нанесены на технологической стадии б) и оказались несшитыми после облучения на технологической стадии в), удаляют путем обработки
5 растворителем, и/или водой, и/или механически.

17. Способ по п.1, в котором после облучения на технологической стадии г1) часть покрытия удаляют путем обработки растворителем, и/или водой, и/или механически.

18. Покрытие с сильной адгезией, полученное способом по одному из предшествующих пп.1-17.

10

15

20

25

30

35

40

45

50