

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-57**
(22) Přihlášeno: **01.07.1997**
(30) Právo přednosti: **12.07.1996 EP 1996/96810459**
(40) Zveřejněno: **14.04.1999**
(Věstník č. 4/1999)
(47) Uděleno: **03.08.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.10.2005**
(Věstník č. 10/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1997/003430**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/002493**

(11) Číslo dokumentu:

295 709

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 09 D 4/00
C 08 G 59/68
C 09 D 163/00

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH

(72) Původce:

Misev Ljubomir, Breitenbach, CH

(74) Zástupce:

Ing. Jan Kubát, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:

Způsob vytvrzování kationtově
vytvrzovatelných pryskyřic

(57) Anotace:

Způsob vytvrzování kationtově polymerovatelných pryskyřic, při němž se směs obsahující (a) alespoň jednu kationtově polymerovatelnou sloučeninu, (b) alespoň jednu jodoniovou sůl obsahující anion SbF₆, PF₆ nebo BF₄ jako fotoiniciátor, (c) jeden pigment a (d) alespoň jeden senzibilizátor pro zvýšení účinnosti fotoiniciátoru, aplikuje na substrát a ozařuje se světlem o vlnové délce 200 až 600 nm a potom se dodatečně ošetří teplem, čímž dochází k bělení formulace.

CZ 295709 B6

Způsob vytvrzování kationtově vytvrzovatelných pryskyřic

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu vytvrzování kationtově polymerovatelných sloučenin.

Dosavadní stav techniky

10

V případě kationtově fotovytvrzovatelných formulací, které v průběhu zpracovávání vyžadují další dodávku tepla, například dodatečně vytvrzování teplem a pod., světlem vytvrzená vrstva žloutne. Toto je nežádoucí, zejména u bíle pigmentovaných formulací.

15

S překvapením bylo zjištěno, že použitím specifických fotoiniciátorů pro kationtově vytvrzování vrstev vytvrzovatelných pomocí UV záření během zahřívání dochází k bělicímu účinku místo ke žloutnutí, čímž se účinně potlačuje nežádoucí odbarvování vytvrzení vrstvy. Kromě toho vrstvy vytvrzené tímto způsobem mají dobré vlastnosti.

20

Diaryljoniové soli jsou známy jako katalysátory pro fotochemicky indukované kationtově polymerace. EP-A 334 056 například popisuje způsob povlákání, při kterém se používají netoxické jodoniové soli jako fotoiniciátory pro kationtově vytvrzovatelný nepigmentovanou směs na bázi epoxidových pryskyřic.

25

EP-A 562 897 používá „oniové“ soli s (pentafluorfenyl)borátovými anionty jako fotovytvrzovatelná činidla u nepigmentovaných směsí.

30

V Radtech Europe 95 A. Carroy popisuje vytvrzování světlem mezi jiným pigmentovaných systémů. Rychlost přenosu řetězce polymerace je závislá na typu aniontu. Tedy jodoniové soli jako iniciátory obsahující specifické anionty, zejména tetrakis(pentafluorfenyl)borátové anionty, na rozdíl od běžných iniciátorů typu sulfoniových solí obsahujících například anionty SbF_6 , jsou vhodné pro vytvrzování pigmentovaných systémů. Účinnost těchto sloučenin dále vzrůstá s přidáním senzibilizačních sloučenin, jako je thioxanthony.

35

V RadTech north America '94 A. Carroy zkoumá kationtově fotovytvrzování směsí s velmi vysokým obsahem TiO_2 za použití sloučenin sulfoniových solí nebo sloučenin jodoniových solí jako iniciátorů. Výsledky ukazují, že bez senzitivace žádné sloučeniny nedávají dostatečné výsledky, zatímco velmi dobrých výsledků se dosáhne dodatečným senzitivováním thioxanthony nebo anthracenovými deriváty za použití jodoniové soli.

40

V RadTech North America '94 E. Donhowe popisuje způsob povlákání aluminiových plechovek. V tomto případě se nejdříve aplikuje na vnější stranu plechovky tiskařská barva a radikálně nebo kationtově polymerovatelný vrchní lak a vytvrdí se UV zářením. Vnitřní strana plechovky se poté povleče povlakem vytvrzujícím se teplem a následně se teplem vytvrdí.

45

EP-A 667 381, EP-A 082 602 a patent US 4 374 963 popisují směsi epoxidových pryskyřic síťovatelných UV zářením.

50

Povlákací substráty, zejména s bílými formulacemi vytvrzovatelnými ozářením, často způsobují tmavnutí nebo žloutnutí povlečených povrchů. Jsou žádány formulace, u kterých jsou tyto účinky co možná nejmenší nebo v nich vůbec nedochází.

Podstata vynálezu

S překvapení bylo nyní zjištěno, že při použití specifických fotoiniciátorů z jodoniových solí obsahujících anionty SbF_6 nebo PF_6 v kombinaci se senzibilizátorovými sloučeninami ve foto-
 5 vytvrzovatelných formulacích, zejména v bílé pigmentovaných formulacích, nevykazují tyto formulace během vytvrzování a následného zahřátí žádné žloutnutí a místo toho dochází k bělení formulace nebo povlaku.

Podstatou vynálezu je způsob vytvrzování kationtově polymerovatelných pryskyřic, při které se
 10 směs zahrnující

- (a) alespoň jednu kationtově polymerovatelnou sloučeninu,
- (b) alespoň jednu jodoniovou sůl obsahující anionty SbF_6 , PF_6 nebo BF_4 jako fotoiniciátor,
- (c) jeden pigment a
- 15 (d) alespoň jeden senzibilizátor pro zvýšení účinnosti fotoiniciátoru,

aplikuje na substrátu a ozařuje se světlem o vlnové délce 200 až 600 nm, spočívající v tom, že se směs po vystavení světlu zařívá, čímž dochází k bělení formulace.

20 Vynález se také týká použití kombinace sestávající z alespoň jedné jodoniové soli obsahující anion SbF_6 , PF_6 nebo BF_4 jako fotoiniciátoru a z alespoň jednoho senzibilizátoru pro vytvrzování a současně bělení pigmentovaných kationtově polymerovatelných směsí.

Směsi pro nový způsob vytvrzování obsahující pryskyřici a sloučeniny (jako složku (a)), které
 25 mohou být kationtově polymerovány za použití kationtů obsahujících alkylové skupiny nebo arylové skupiny nebo protonů. Typickými příklady jsou cyklické ethery, s výhodou epoxidy, jakož i vinylether a sloučeniny obsahující hydroxylovou skupinu.

Jako běžné epoxidy lze použít aromatické, alifatické nebo cykloalifatické epoxidové pryskyřice.
 30 To jsou sloučeniny, které obsahují alespoň jednu, s výhodou alespoň dvě, epoxyskupiny v molekule. Typickými příklady jsou glycidylethery a β -methylglycidylethery alifatických nebo cykloalifatických diolů nebo polyolů, například ethylenglykolu, propan-1,2-diolu, propan-1,3-diolu, butan-1,4-diolu, diethylglykolu, polyethylenglykolu, polypropylenglykolu, glycerolu, trimethylolpropanu nebo 1,4-dimethylolcyklohexanu, nebo 2,2-bis(4-hydroxycyklohexyl)propanu
 35 a N,N-bis(2-hydroxyethyl)anilinu, dále glycidylethery difenolů a polyfenolů, například resorcinolu, 4,4'-dihydroxyfenyl-2,2-propanu, nebo novolaků nebo 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyfenyl)-ethanu. Jako ilustrativní příklady lze uvést fenylglycidylether, p-terc.butylglycidylether, o-ikresylglycidylether, polytetrahydrofuranglycidylether, n-butylglycidylether, 2-ethylhexylglycidylether, alkylglycidylether se 12 až 15 atomy uhlíku v alkylové skupině, cyklohexandimethanoldiglycidylether. Dalšími příkladem jsou N-glycidyllové sloučeniny, například glycidyl-
 40 sloučeniny ethylenmočoviny, 1,3-propylenmočoviny nebo 5-dimethylhydantoinu nebo 4,4'-methalen-5,5'-tetramethyldihydantoinu, nebo například triglycidylisokyanurát.

Dalšími technicky důležitými glycidyllovými sloučeninami jsou glycidylestery karboxylových
 45 kyselin, s výhodou dikarboxylových kyselin a polykarboxylových kyselin. Jako příklady lze uvést glycidylestery kyseliny jantarové, kyselina adipové, kyseliny azelaové, kyseliny sebakové, kyseliny ftalové, kyseliny tereftalové, kyseliny tetrahydroftalové, kyseliny hexahydroftalové, kyseliny izoftalové nebo kyseliny trimelitové, nebo dimerizovaných mastných kyselin.

50 Jako ilustrativní příklady polyepoxidů, které nejsou glycidyllovými sloučeninami, jsou epoxidy vinylcyklohexanu a dicyklopentadienu, 3-(3',4'-epoxycyklohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro-[5,5]undekan, 3',4'-epoxycyklohexylmethylester 3,4-epoxycyklohexankarboxylové kyseliny, butadiendiepoxid nebo izoprendiepoxid, deriváty epoxidované linolové kyseliny nebo epoxidovaný polybutadien.

Dalšími vhodnými epoxidovými pryskyřicemi jsou například epoxypryskyřice bisfenolu A a bisfenolu F, například Araldit^(R) GY 250 (A), Araldit^(R) GA 282 (F), Araldit^(R) GY 285 (F) (dodávané firmou Ciba Specialty Chemicals).

Další vhodné kationtově polymerovatelné složky (a) lze mimo jiné nalézt v patentech US 4 299 938 a 4 339 567.

Obzvláště vhodné ze skupiny alifatických epoxidů jsou epoxidy monofunkčních α -olefinů mající nerozvětvený řetězec s 10, 12, 14 a 16 atomy uhlíku.

Protože nyní je komerčně dostupný velký počet epoxidových pryskyřic, je možno značně měnit vlastnosti pojiva při způsobu vytvrzování podle vynálezu. Další možnost obměny spočívá v použití směsi různých epoxidových pryskyřic a také v přidávání přísad zvyšujících ohebnost a reaktivních ředidel.

K usnadnění jejich aplikace se epoxidové pryskyřice mohou ředit rozpouštědlem, například provádí-li se aplikace postřikováním. Výhodně se však epoxidové pryskyřice používají ve stavu prostém rozpouštědel. Pryskyřice, které jsou viskosní až pevné při teplotě místnosti, lze aplikovat za horka.

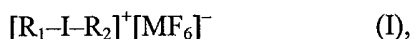
Lze použít všechny obvyklé vinylethery, jako jsou aromatické, alifatické nebo cykloalifatické vinylethery. To jsou sloučeniny, které mají v molekule alespoň jednu, s výhodou alespoň dvě, vinyletherové skupiny. Typickými příklady vinyletherů vhodných pro použití při způsobu vytvrzování podle vynálezu jsou triethylenglykoldivinylether, 1,4-cyklohexandimethanoldivinylether, 4-hydroxybutylvinylether, propenylether, propylenkarbonátu, dodecylvinylether, terc.butylvinylether, terc.amylvinylether, cyklohexylvinylether, 2-ethylhexylvinylether, ethylenglykolmonovinylether, butandiolmonovinylether, hexandiolmonovinylether, 1,4-cyklohexandimethanolmonovinylether, diethylenglykolmonovinylether, ethylenglykoldivinylether, ethylenglykolbutylvinylether, butandiol-1,4-divinylether, hexandioldivinylether, diethylenglykoldivinylether, triethylenglykolmethylvinylether, tetraethylenglykoldivinylether, pluriol-E-200-divinylether, polytetrahydrofuran-290-divinylether, trimethylolpropantrivinylether, dipropylenglykoldivinylether, oktadecylvinylether, methyl-(4-cyklohexylmethylenoxyethen)glutarát a'-(4-butyloxyethen)izoftalát.

Jako příklady sloučenin obsahujících hydroxylovou skupinu lze uvést polyesterpolyoly, jako jsou polykaprolaktony nebo polyesteradipátpolyoly, glykoly a olyetherpolyoly, ricinový olej, vinylové a akrylové pryskyřice obsahující funkční hydroxyskupiny, estery celulózy, jako je acetát celulózy, butyrát celulózy a fenoxypryskyřice.

Další kationtově vytvrzovatelné formulace lze nalézt mezi jiným v EP-A-119 425.

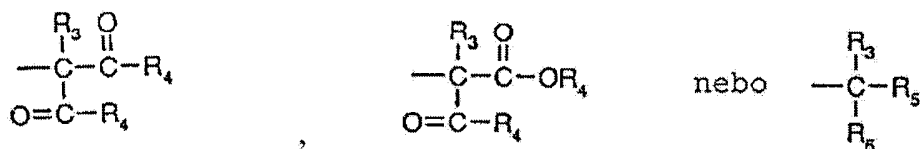
Složka (a) s výhodou sestává z cykloalifatických epoxidů nebo z epoxidů na bázi bisfenolu A.

Vhodný způsob spočívá v to, že fotoiniciátorem (b) je sloučenina obecného vzorce I nebo II

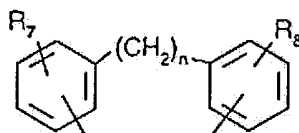


kde

R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě fenylová skupina nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, alkoxyskupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, skupinou NO_2 , Cl, Br, CN, $COOR_3$, SR_3 nebo $-O-CH_2-CH(OH)-R_4$, zbytek obecného vzorce



nebo R_1 a R_2 jsou dohromady zbytek obecného vzorce



n je číslo od 0 do 6,

R_3 je atom vodíku nebo alkylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku,

R_4 je alkylová skupina s 1 až 18 atomy uhlíku nebo fenylová skupina,

R_5 a R_6 jsou CN, nebo R_5 je NO_2 a R_6 je fenylová skupina,

R_7 a R_8 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina s 1 až 24 atomy uhlíku, alkoxy skupina s 1 až 24 atomy uhlíku, NO_2 , Cl, Br, CN, $COOR_3$ nebo SR_3 a

M je P, Sb nebo As.

Alkylová skupina s 1 až 24 atomy uhlíku je lineární nebo rozvětvená a je to například alkylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, alkylová skupina s 1 až 8 atomy uhlíku, alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku. Jako typické příklady lze uvést methyl, ethyl, propyl, izopropyl, n-butyl, sek-butyl, izobutyl, terc-butyl, pentyl, hexal, heptyl, 2,4,4-trimethylpentyl, 2-ethylhexyl, oktyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, oktadecyl, nonadecyl nebo eikosyl. Alkylové skupiny s 1 až 18 atomy uhlíku a alkylové skupiny s 1 až 12 atomy uhlíku jsou také lineární nebo rozvětvené. Významy odpovídají výše citovaným významům až do příslušného počtu atomů uhlíku.

Alkoxy skupina s 1 až 24 atomy uhlíku je lineární nebo rozvětvená a je to například methoxy skupina, ethoxy skupina, propoxy skupina, izopropoxy skupina, n-butyloxy skupina, sek-butyloxy skupina, izobutyloxy skupina, terc-butyloxy skupina, pentyloxy skupina, hexyloxy skupina, heptyloxy skupina, 2,4,4-trimethylpentyloxy skupina, 2-ethylhexyloxy skupina, oktyloxy skupina, nonyloxy skupina, decyloxy skupina, dodecyloxy skupina nebo eiksyloxy skupina, zejména methoxy skupina, ethoxy skupina, propoxy skupina, izopropoxy skupina, n-butyloxy skupina, sek-butyloxy skupina, izobutyloxy skupina, terc-butyloxy skupina, oktyloxy skupina, s výhodou methoxy skupina a oktyloxy skupina.

Substituovaná fenylová skupina je substituována jednou až pětkrát na fenylovém kruhu, například jednou, dvakrát nebo třikrát, zejména jednou nebo dvakrát, s výhodou jednou.

Substituovaná fenylenová skupina je substituována jednou až čtyřikrát na fenylovém kruhu, například jednou, dvakrát nebo třikrát, zejména jednou nebo dvakrát, s výhodou jednou.

Alkylenová skupina s 1 až 30 atomy uhlíku a alkylenová skupina s 1 až 14 atomy uhlíku je lineární nebo rozvětvená. Jako příklady lze uvést methylenovou skupinu, ethylenovou skupinu, propylenovou skupinu, izopropylenovou skupinu, n-butylenovou skupinu, sek-butylenovou skupinu, izobutylenovou skupinu, terc-butylenovou skupinu, pentylenovou skupinu, hexylenovou skupinu, heptylenovou skupinu, 2,4,4-trimethylpentylenovou skupinu, 2-ethylhexylenovou sku-

pinu, oktylenovou skupinu, nonylenovou skupinu, decylenovou skupinu, undecylenovou skupinu, dodecylenovou skupinu, tetradecylenovou skupinu, pentadecylenovou skupinu, hexydecylenovou skupinu, heptadecylenovou skupinu, oktadecylenovou skupinu, nonadecylenovou skupinu nebo eikosylenovou skupinu.

5

Výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I. Také jsou zajímavé ty sloučeniny, kde R_1 a R_2 jsou stejné.

10

Další zajímavé sloučeniny obecného vzorce I jsou ty, které R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, alkoxykupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, skupinami NO_2 , Cl, Br, CN, COOR_3 nebo SR_3 .

15

Rovněž tak výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 jsou alkylovou skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku substituovaná fenylová skupina nebo alkoxykupinou s 1 až 24 atomy uhlíku substituovaná fenylová skupina.

Zejména jsou výhodné sloučeniny obecného vzorce I, kde M je P.

20

Výhodné jsou fotoiniciátory, které obsahují anionty SbF_6 nebo PF_6 , s výhodou anion PF_6 .

20

Jako ilustrativní příklady sloučenin obecných vzorců I a II se uvádějí:

25

bis(4-hexylfenyl)jodoniumhexafluorantimonát,

bis(4-hexylfenyl)jodoniumhexafluorfosfát,

(4-hexylfenyl)fenyljodoniumhexafluorantimonát,

(4-hexylfenyl)fenyljodoniumhexafluorfosfát,

bis(4-oktylfenyl)jodoniumhexafluorantimonát,

[4-(2-hydroxytetradecyloxy)fenyl]fenyljodoniumhexafluorantimonát,

[4-(2-hydroxydodecyloxy)fenyl]fenyljodoniumhexafluorantimonát,

bis(4-oktylfenyl)jodoniumhexafluorfosfát,

30

(4-oktylfenyl)fenyljodoniumhexafluorantimonát,

(4-oktylfenyl)fenyljodoniumhexafluorfosfát,

bis(4-decylfenyl)jodoniumhexafluorantimonát,

bis(4-decylfenyl)jodoniumhexafluorfosfát,

(4-decylfenyl)fenyljodoniumhexafluorantimonát,

35

(4-decylfenyl)fenyljodoniumhexafluorfosfát,

(4-oktyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorantimonát,

(4-oktyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorfosfát,

(2-hydroxydodecyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorantimonát,

(2-hydroxydodecyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorfosfát,

40

bis(4-hexylfenyl)jodoniumtetrafluorborát,

(4-hexylfenyl)fenyljodoniumtetrafluorborát,

bis(4-oktylfenyl)jodoniumtetrafluorborát,

(4-oktylfenyl)fenyljodoniumtetrafluorborát,

bis(4-dodecylfenyl)jodoniumtetrafluorborát,

45

bis(4-(směsná alkyl s 8 až 14 atomy uhlíku)fenyl)jodoniumhexafluorantimonát,

(4-decylfenyl)fenyljodoniumtetrafluorborát,

(4-oktyloxyfenyl)fenyljodoniumtetrafluorborát,

(2-hydroxydodecyloxyfenyl)fenyljodoniumtetrafluorborát,

bifenylenjodoniumtetrafluorborát,
bifenylenjodoniumhexafluorofosfát,
bifenylenjodoniumhexafluorantimonát.

- 5 Příprava fotoiniciátorů obecných vzorců I a II je odborníkům v daném oboru známá a je popsána v literatuře.

Sloučeniny obecného vzorce II jsou mezi jinými popsány v EP-A-0 562 897.

- 10 Sloučeniny obecného vzorce I lze například připravit postupem popsaným v patentech US 4 399 071 a 4 329 300 a v DE-A 27 54 853.

Při způsobu podle vynálezu se fotoiniciátor (b) vhodně používá v množství 0,05 % až 15 %, s výhodou 0,1 % až 5 %, vztaheno na směs.

- 15 Při tomto novém způsobu lze použít organické a anorganické pigmenty. Výhodně se používají bílé pigmenty, s výhodou oxid titaničitý. Obzvláště výhodná je rutilová modifikace oxidu titaničitého.

- 20 V závislosti na jejich předpokládaném konečném použití se pigmenty používají při tomto novém způsobu v množství 5 % až 60 %, například 20 % až 55 %, s výhodou 40 % až 50 %, vztaheno na směs.

- 25 Při tomto novém způsobu se dodatečná tepelná úprava obvykle provádí při teplotě 100 °C až 250 °C, například při teplotě 150 °C až 220 °C, s výhodou při teplotě 170 °C až 210 °C.

Překvapivě má zahřívání polymerovatelné směsi po ozáření za následek bělení formulace. Toto není popsáno v dosavadním stavu techniky a nebylo to možno z něj předvídat.

- 30 Proto tedy tento nový způsob poskytuje vytvrzené formulace s malým žloutnutím. To je obzvláště důležité v případě bíle pigmentovaných formulací. Samozřejmě k bělicímu účinku dochází také u nepigmentovaných světělých systémů.

- Nový způsob lze také použít pro povlékání substrátů po obou stranách. Tento způsob je obzvláště
35 zajímavý, když je například jedna strana substrátu povlečena výše popsanou fotovytvrzovatelnou směsí a druhá strana je povlečena povlakem vytvrzovatelným teplem. Je-li tento povlak vytvrzený teplem, výše popsaný bělicí účinek probíhá následkem zahřátí ve vrstvě vytvrzené UV zářením. Tento postup je zejména zajímavý při povlékání hliníkových plechovek. Proto je
40 tedy podstatou vynálezu také způsob povlékání substrátů po obou stranách, který spočívá v tom, že se nejprve jeden povrch substrátu povleče povlakem vytvrzovatelným UV zářením, který obsahuje

- (a) alespoň jednu kationtově vytvrzovatelnou sloučeninu,
(b) jako fotoiniciátor alespoň jednu jodoniovou sůl obsahující jeden anion SbF_6 , PF_6 nebo BF_4 ,
45 (c) jeden pigment a
(d) alespoň jeden senzibilizátor pro zvýšení účinnosti fotoiniciátoru,

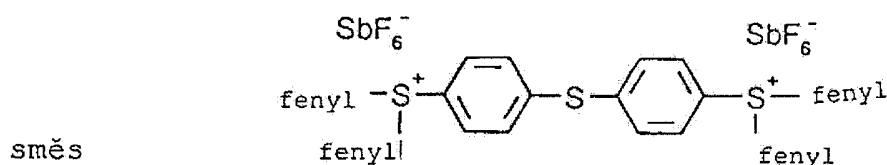
a potom se ozařuje světlem o vlnové délce 200 až 600 nm,

- 50 a potom se na druhý povrch aplikuje teplem vytvrzovatelný povlak, který se pak vytvrdí teplem, přičemž tepelným vytvrzováním současně dochází k bělení zářením vytvrzeného povlaku. Při tomto novém způsobu se působení fotoiniciátoru (b) výhodně zesiluje přidáním senzibilizátoru.

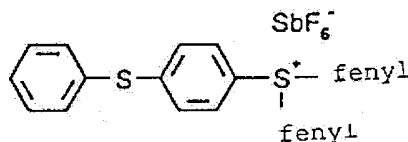
- Vhodnými senzibilizátory jsou například sloučeniny třídy aromatických uhlovodíků, například anthracen a jeho deriváty, skupiny xanthonů, benzofenonů a jejich derivátů, jako jsou Michlerův keton, Mannichovy báze nebo bis(p-N,N-dimethylaminobenzyliden)aceton. Také je vhodný thioxanthon a jeho deriváty, zejména izopropylthioxanthon, nebo barviva, jako jsou akriditiny, triarylmethany, například malachitová zeleň, indoliny, thiaziny, například methylenová modř, oxaziny, fenaziny, například safranin, nebo rhodaminy. Obzvláště vhodné jsou aromatické karbonylové sloučeniny, jako je benzofenon, thioxanthon, anthrachinon a deriváty 3-acylkumarinu a také 3-(aroylmethylen)thiazoliny, jakož i eosinová, rhodaninová a erythrosinová barviva.
- 10 Výhodnými senzibilizátory jsou látky vybrané ze skupiny zahrnující antraceny, xanthony, benzofenony a thioxanthony, s výhodou izopropylthioxanthon.

Jako příklady vhodných senzibilizátorů lze uvést 2,4-diethylthioxanthon,

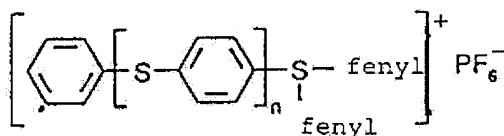
- 15 izopropylthioxanthon,



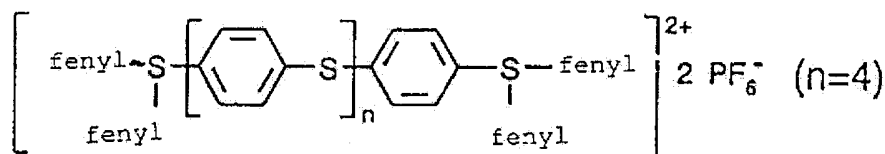
a



směs



a



Senzibilizátor (d) se vhodně přidává k formulaci, která se má vytvrzovat, v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, například 0,3 až 5 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 2 % hmotnostní.

- 20 Kromě toho lze při způsobu podle vynálezu ke složkám (a), (b), (c) a (d) přidávat další aditiva. Tato další aditiva se ke směsím přidávají v běžných množstvích, jak je známo ze stavu techniky. Typickými příklady těchto aditiv jsou světelné stabilizátory, jako jsou UV absorbéry, například typu hydroxyfenylbenzotriazolu, hydroxyfenylbenzofenonu, amidy kyseliny oxalové nebo hydroxyfenyl-s-triazinu. Tyto sloučeniny lze použít jednotlivě nebo ve směsi spolu s přidáním nebo
- 25 bez přidání stericky bráněných aminů (HALS).

Dalšími obvyklými aditivy jsou v závislosti na předpokládaném konečném použití fluorescenční bělicí činidla, plniva, barviva, smáčecí činidla nebo činidla kontrolující tečení.

Tento způsob lze použít v mnoha odvětvích, například pro povlékání materiálů, při potiskování barvami, pro povlékání čirých formulací, pro bílé smaltování například na dřevo nebo kovy, nebo pro barvení, například papíru, dřeva, kovů nebo plastických hmot.

- 5 Tímto novým způsobem lze povlékat substráty všech druhů, například dřevo, textilie, papír, keramiku, sklo, plastické hmoty, jako je polyester, polyethylenetereftalát, polyolefiny nebo acetát celulózy, s výhodou ve formě filmů, jakož i kovy, jako jsou Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg nebo Co a GaAs, Si nebo SiO₂, které mají být povlečeny ochrannou vrstvou.
- 10 Substráty mohou být povlečeny aplikací kapalné formulace, roztoku nebo suspence. Volba rozpouštědla a koncentrace závisí hlavně na typu směsi a na procesu povlékání. Rozpouštědlo by mělo být inertní, to je nemělo by chemicky reagovat se složkami a mělo by se odstranit po povlečení a po vysušení. Vhodnými rozpouštědly jsou například ketony, ethery a estery, jako jsou methylethylketon, izobutylmethylethylketon, cyklopentanon, cyklohexanon, N-methylpyrrolidon,
- 15 dioxan, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethan, ethylacetát, n-butylacetát a ethyl-3-ethoxypropionát.

- Formulace se aplikuje stejnoměrně na substrát známými způsoby povlékání, například rychlým otáčením, ponořením, nožovým natíráním, clonovým nanášením, kartáčováním, rozstříkáváním
- 20 a zejména elektrostatickým rozprašováním a natíráním s protiběžným válcem.

- Aplikované množství (tloušťka vrstvy) a typ použitého substrátu (vrstvený substrát) závislé na požadovaném účelu aplikace. Tloušťka vrstvy je obvykle v rozmezí od asi 0,1 μm až do více než 30 μm, například od 4 μm do 15 μm.
- 25

- Další možností aplikace tohoto nového způsobu je povlékání kovů, například natírání plechů a trubek, plechovek nebo uzávěrů lahví. V tomto případě jsou vhodnými substráty zejména kovy, jako je hliníkový nebo cínový plech. Vynález se tedy také týká způsobu, při kterém se jako substrát použije hliníková plechovka a dále se týká hliníkových plechovek povlečených tímto novým
- 30 způsobem.

- Při tomto novém způsobu se ozařování UV zářením obvykle provádí světlem o vlnové délce v rozmezí 200 až 600 nm. Vhodným zářením je například sluneční světlo nebo světlo z umělého světelného zdroje. Jako zdroje světla se používá velké množství širokého rozmezí typů. Vhodným zdrojem světla jsou bodové zdroje, jakož i soustava reflektorových lamp (lampy s krytem). Jako příklady lze uvést uhlíkové obloukové lampy, xenonové obloukové lampy, rtuťové lampy (střednětlaké, vysokotlaké a nízkotlaké), v případě potřeby lze přidávat halogenidy kovů (lampy s halogenidy kovů), mikrovlnami excitované lampy s parami kovů, excimerové lampy, super-
- 35 aktinické neonové lampy, fluorescenční lampy, vláknové argonové lampy, bleskové žárovky, fotografické kuželové lampy, svazky elektronů a rentgenové paprsky. Vzdálenost mezi lampou a substrátem, který má být ozařován, se může měnit v závislosti na požadavcích pro konečné použití a na typu lampy nebo na intenzitě lampy, například od 2 cm do 150 cm. Laserové zdroje jsou také vhodné, například excimerový laser. Lze také použít laser ve viditelném rozmezí.
- 40

- Předložený vynález je blíže objasněn následujícími příklady provedení. Zde i ve zbylém popisu a v patentových nárocích jsou díly nebo procenta míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.
- 45

Příklady provedení vynálezu

50

Příklad 1

Fotovytvrzovatelná formulace se připraví z

55

40,9 dílů Araldite^(R) CY 179 (cykloalifatický diepoxid, dodávaný firmou Ciba Specialty Chemicals)

5,0 dílů Tone^(R) 0301 (polykaprolaktontriol, činidlo pro přenos řetězce, dodávaný firmou UCC)

5

2,0 dílů dipropylenglykolu

35,0 díl R-TC2^(R) (oxid titaničitý, rutilového typu, dodávaný firmou Tioxide)

10 a do této formulace se přidá 1,5 % (4-oktyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorantimonátu a 0,5 % Quantacure^(R) ITX (izopropylthioxanthon dodávaný firmou Octel Chemicals). Vzorky směsi se aplikují na 300 µm silnou hliníkovou deskou za použití 24 µm spirálového aplikátoru. Vytvrzení se provádí zářením za použití 120W/cm Fusion V lampy, přičemž vzorek prochází pod lampou na pásu rychlostí 10 m/min. Tímto způsobem se získá nelepivý povrch, to je při lehkém dotyku prstu na povrchu nezůstává na prstu žádný otisk. Index žloutnutí vzorku podle ASTM D 1925-70 (YI) je 2,4. Vzorek se potom dodatečně vytvrzuje po dobu 5 minut v cirkulační vzdušné peci při teplotě 180 °C. Index žloutnutí se stanoví znovu a je nyní -1,8, což ukazuje zřetelné vybělení vytvrzeného povrchu.

20

Příklad 2

Fotovytvrzovatelná formulace se připraví z

25 75,0 dílů Araldite^(R) CY 179 (cykloalifatický diepoxid, dodávaný firmou Ciba Specialty Chemicals)

15,00 dílů Araldite^(R) GY 250 (diglycidylether bisfenolu A, dodávaný firmou Ciba Specialty Chemicals)

30

10,00 dílů Tone^(R) 0301 (polykaprolaktontril, činidlo pro přenos řetězce, dodávaný firmou UCC)

0,25 dílů Byk^(R) 307 (činidlo pro zvýšení hladkosti a smáčení povrchu dodávané firmou Byk-Mallinckrodt)

35

72,0 dílů R-TC2^(R) (oxid titaničitý, rutilového typu, dodávaný firmou Tioxide)

40 a do této formulace se přidá 1,5 % (4-oktyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorantimonátu a 0,5 % Quantacure^(R) ITX (izopropylthioxanthon dodávaný firmou Octel Chemicals). Vzorky směsi se aplikují na 300 µm silnou hliníkovou deskou za použití 12 µm spirálového aplikátoru. Vytvrzení se provádí ozářením za použití 120 W/cm Fusion D lampy, přičemž vzorek prochází pod lampou na pásu rychlostí 25 m/min. Tímto způsobem se získá nelepivý povrch, to je při lehkém dotyku prstu na povrchu nezůstává na prstu žádný otisk. Index žloutnutí vzorku podle ASTM D 1925-70 (YI) je 3,0. Vzorek se potom dodatečně vytvrzuje po dobu 5 minut v cirkulační vzdušné peci při teplotě 180 °C. Index žloutnutí se stanoví znovu a je nyní -1,0, což ukazuje zřetelné vybělení vytvrzeného povrchu.

45

Příklad 3

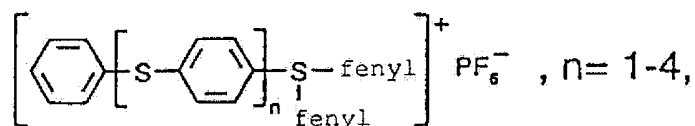
50

Do formulace podle příkladu 2 se přidá 2,0 % (4-oktyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorofosfátu a 6,0 % Cyracure^(R) UVI 6996* (50% směs triarylsulfoniové soli hexafluorofosfátu v propylenkarbonátu, dodávaná firmou UCC). Vzorky se aplikují na 300 µm silnou hliníkovou deskou za použití 12 µm spirálového aplikátoru. Vytvrzení se provádí ozářením za použití 120W/cm Fusion V lampy, přičemž vzorek prochází pod lampou na pásu rychlostí 12,5 m/min. Tímto způsobem se

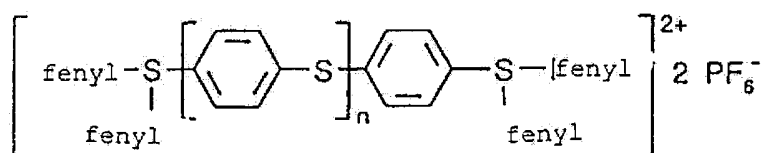
55

získá nelepivý povrch, to je při lehkém dotyku prstu na povrchu nezůstává na prstu žádný otisk. Index žloutnutí vzorku podle ASTM D 1925-70 (YI) je 5,0. Vzorek se potom dodatečně vytvrzuje po dobu 5 minut v cirkulační vzdušné peci při teplotě 180 °C. Index žloutnutí se stanoví znovu a je nyní -2,0, což ukazuje zřetelné vybělení vytvrzeného povrchu.

* směs



a



5

Příklad 4

Fotovytvrzovatelná formulace se připraví z

10

60,00 dílů Araldite^(R) GY 250 (diglycidylether bisfenolu A, dodávaný firmou Ciba Specialt Chemicals)

30,00 dílů fenylglycidyletheru

15

10,00 díl Tone^(R) 0301 (polykaprolaktontriol, činidlo pro přenos řetězce, dodávaný firmou UCC)

0,25 dílů Byk^(R) 307 (činidlo pro zvýšení hladkosti a smáčení povrchu dodávané firmou Byk-Mallinckrodt)

20

72,0 dílů R-TC2^(R) oxid titaničitý, rutilového typu, dodávaný firmou Tioxide)

25

a do této formulace se přidá 1,5 % (4-oktyloxyfenylúfenyljodoniumhexafluorantimonátu a 0,5 % Quantacure^(R) IX (izopropylthioxanthon dodávaný firmou Octel Chemicals). Vzorky směsi se aplikují na 300 µm silnou hliníkovou deskou za použití 12 µm spirálového aplikátoru. Vytvrzení se provádí ozářením za použití 120W/cm Fusion V lampy, přičemž vzorek prochází pod lampou na pásu rychlostí 5 m/min. Tímto způsobem se získá nelepivý povrch, to je při lehkém dotyku prstu na povrchu nezůstává na prstu žádný otisk. Index žloutnutí vzorku podle ASTM D 1925-70 (YI) je -0,3. Vzorek se potom dodatečně vytvrzuje po dobu 5 minut v cirkulační vzdušné peci při teplotě 180 °C. Index žloutnutí se stanoví znovu a je nyní 2,3, což ukazuje zřetelné vybělení vytvrzeného povrchu.

30

Příklad 5

35

Opakuje se postup podle příkladu 4, ale (4-oktyloxyfenyl)fenyljodoniumhexafluorofosfát se nahradí 1,5 % (4-decylfenyl)fenyljodoniumhexafluorofosfátu.

40

Formulace má index žloutnutí -0,3 před vytvrzením teplem v důsledku bělení a její index žloutnutí po vytvrzení teplem je -2,5.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob vytvrzování kationtově polymerovatelných pryskyřic, při kterém se směs zahrnující

(a) alespoň jednu kationtově polymerovatelnou sloučeninu,

(b) alespoň jednu jodoniovou sůl obsahující anionty SbF_6 , PF_6 nebo BF_4 jako fotoiniciátor,

10

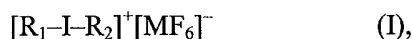
(c) jeden pigment a

(d) alespoň jeden senzibilizátor pro zvýšení účinnosti fotoiniciátoru,

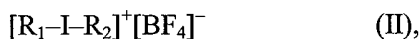
aplikuje na substrát a ozařuje se světlem o vlnové délce 200 až 600 nm, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se směs po vystavení světlu zahřívá, čímž dochází k dělení formulace.

15

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že fotoiniciátorem (b) je sloučenina obecného vzorce I nebo II



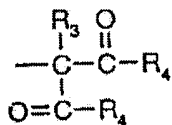
20



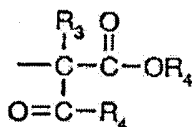
kde

25

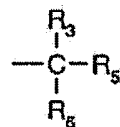
R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, skupinou NO_2 , Cl , Br , CN , COOR_3 , SR_3 nebo $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}_4$, zbytek obecného vzorce



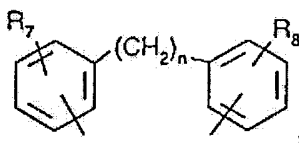
,



nebo



nebo R_1 a R_2 jsou dohromady zbytek obecného vzorce



30

n je číslo od 0 do 6,

R_3 je atom vodíku nebo alkylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku,

35

R_4 je alkylová skupina s 1 až 18 atomy uhlíku nebo fenylová skupina,

R_5 a R_6 jsou CN , nebo R_5 je NO_2 a R_6 je fenylová skupina,

40

R_7 a R_8 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina s 1 až 24 atomy uhlíku, alkoxy skupina s 1 až 24 atomy uhlíku, NO_2 , Cl , Br , CN , COOR_3 nebo SR_3 a

M je P , Sb nebo As .

3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že fotoiniciátorem (b) je sloučenina obecného vzorce I.
- 5 4. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku, skupinou NO_2 , Cl, Br, CN, COOR_3 nebo SR_3 .
- 10 5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že R_1 a R_2 jsou nezávisle na sobě fenylová skupina substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou s 1 až 24 atomy uhlíku.
6. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že M je P.
- 15 7. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ve sloučenině obecného vzorce I jsou skupiny R_1 a R_2 stejné.
8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že senzibilizátorem (d) je sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující anthraceny, xanthony, benzofenony a thioxanthony, s výhodou izopropylthioxanthon.
- 20 9. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že složka (c) ve směsi obsahuje bílý pigment.
- 25 10. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymerovatelná směs obsahuje 5 % až 60 % pigmentu (c).
11. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že fotoiniciátorem (b) je sloučenina obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 jsou fenylová skupina substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 12 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou s 1 až 12 atomy uhlíku, a M je Sb nebo P, pigmentem (c) je bílý pigment a senzibilizátorem (d) je thioxanthon nebo triarylsulfoniová sůl.
- 30 12. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se dostatečné vytvrzování provádí v teplotním rozmezí od 100 °C do 250 °C.
- 35 13. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že složkou (a) je cykloalifatický epoxid nebo epoxid na bázi bisfenolu A.
14. Způsob podle nároku 1, při němž se po obou stranách substrátů aplikují přípravky, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se nejprve jeden povrch substrátu povleče povlakem vytvrzovatelným UV zářením který obsahuje
- 40 (a) alespoň jednu kationtově vytvrzovatelnou sloučeninu,
 (b) jako fotoiniciátor alespoň jednu jodoniovou sůl obsahující jeden anion SbF_6 , PF_6 nebo BF_4 ,
 45 (c) jeden pigment a
 (d) alespoň jeden senzibilizátor pro zvýšení účinnosti fotoiniciátoru,
 a potom se ozařuje světlem o vlnové délce 200 až 600 nm, a potom se na druhý povrch aplikuje teplem vytvrzovatelný povlak, který se pak vytvrdí teplem, přičemž tepelným vytvrzováním současně dochází k bělení zářením vytvrzeného povlaku.
- 50 15. Způsob buď podle nároku 1 nebo podle nároku 14, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že substrátem je hliníková plechovka.

16. Použití směsi sestávající z alespoň jedné jodoniové soli obsahující anion SbF_6 , PF_6 nebo BF_4 jako fotoiniciátoru a alespoň jednoho senzibilizátoru pro zvýšení účinnosti fotoiniciátoru pro vytvrzování a současně bělení kationtově polymerovatelných pigmentovaných směsí pomocí aplikace vedené směsi na substrát, ozáření světlem o vlnové délce 200 až 600 nm a tepelného ošetření směsi po vystavení světlu.
- 5

10

Konec dokumentu
