SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

2905-92

(22) Dátum podania prihlášky: **22. 9. 1992**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **02 809/91-8**
03 322/91-7

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **23. 9. 1991**
14. 11. 1991

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **CH, CH**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **10. 5. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **05/2001**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:

C07F 9/53
C08F 2/50
C09D165/00
C09J 11/06

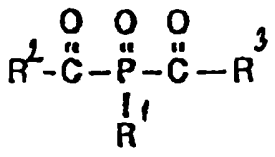
(71) Prihlasovateľ: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH;**

(72) Pôvodca: **Leppard David G., Dr., Marly, CH;**
Köhler Manfred, Dr., Freiburg, DE;
Misev Ljubomir, Dr., Allschwil, CH;

(74) Zástupca: **Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Alkylbisacylfosfínoxidy, zmesi s ich obsahom a ich použitie ako fotoiniciátorov**

(57) Anotácia:
Opisujú sa alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca (I), v ktorom R^1 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, cyklopentylovú skupinu alebo cyklohexylovú skupinu, R^2 a R^3 predstavujú nezávisle od seba fenylovú skupinu, ktorá nie je substituovaná alebo je jeden až štyrikrát substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, zmesí s ich obsahom a ich použitia ako fotoiniciátorov.



(I)

SK 2905-92 A3

PV 2905-92

Alkylbisacylfosfínoxidy, zmesi s ich obsahom a ich použitie ako fotoiniciátory

Oblasť techniky

Vynález sa týka alkylbisacylfosfínoxidov, zmesí s ich obsahom a ich použitia ako fotoiniciátory.

Doterajší stav techniky

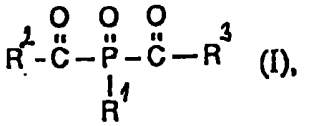
Mono- a bisacylfosfínoxidy sú ako fotoiniciátory známe. V EP-A-184 095 (= US 4,737,593 a US 4,792,632) sú bisacylfosfínoxidy opísané v generickej forme. Opísané zlúčeniny obsahujú napr. alkylové, cykloalkylové, fenylové, naftylové, bifenylylové alebo heterocyklické substituenty na karbonylovej skupine a zodpovedajúce substituenty na P=O skupine. Skutočne zverejnených je však len niekoľko aryl-bisacylfosfínoxidov a iba jediná alkyl-bisacylfosfínoxidová zlúčenina, t. j. bis(2,6-dichlórbenzoyl)-decyl-fosfínoxid. Zlúčeniny opísané v EP-A-184 095 sa používajú v dentálnych hmotách. Tiež v EP-A-262 629 boli opísané bisacylfosfínoxidové zlúčeniny v generickej forme v rovnakom rozsahu ako v EP-A-184 095. Žiadna jednotlivá alkyl-bisacylfosfínoxidová zlúčenina tu nie je špecificky zverejnená. Opísané zlúčeniny sa použili v pripravených vodno-alkalických zmesiach na výrobu tlačiarenských platní a reliéfových foriem. Ďalšie mono- a bisacylfosfínoxidové fotoiniciátory sú v širšej generickej forme zverejnené v EP-A-413 657. Konkrétne sú opísané len niektoré aryl-bisacylfosfínoxidy a cykloalkylbisacylfosfínoxidy.

Pre širokú oblasť použitia fotoiniciátorov je ďalšia potreba účinných, dobre vyrobiteľných fotoiniciátorov.

Podstata vynálezu

Teraz bolo zistené, že určité bisacylfosfínoxidové zlúčeniny s alkylovými zvyškami viazanými na fosfor sú účinné fotoiniciátory.

Predmetom vynálezu sú alkylbisacylfosfínoxidové zlúčeniny všeobecného vzorca I



(I),

v ktorom

R^1 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, cyklopentylovú skupinu alebo cyklohexylovú skupinu a

R^2 a R^3 prestavujú nezávisle na sebe fenylovú skupinu, ktorá nie je substituovaná alebo je jeden až štyrikrát substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka.

R^1 ako alkylová skupina obsahujúca 1 až 18 atómov uhlíka môže mať priamy alebo rozvetvený reťazec a znamená napríklad metylovú skupinu, etylovú skupinu, n-propylovú skupinu, izopropylovú skupinu, butylovú skupinu, izobutylovú skupinu, sek. -butylovú skupinu, terc. -butylovú skupinu, pentylovú skupinu, hexylovú skupinu, heptylovú skupinu, oktylovú skupinu, 2,4,4-trimetyl-1-pentylovú skupinu, 2-etylhexylovú skupinu, nonylovú skupinu, decylovú skupinu, dodecylovú skupinu alebo oktadecylovú skupinu.

R^2 a R^3, ako fenylová skupina jeden až štyrikrát substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, znamená napríklad chlórfenylovú skupinu, dichlófenylovú skupinu, tetrachlórfenylovú skupinu, tolylovú skupinu, dimetylfenylovú skupinu, mesitylovú skupinu, tetrametylfenylovú skupinu, etylfenylovú skupinu, dietylfenylovú skupinu, trietylfenylovú skupinu, dimetyletylfenylovú skupinu, metoxyfenylovú skupinu, dimetoxyfenylovú skupinu, trimetoxyfenylovú skupinu, dimetoxymetylfenylovú skupinu, metoxymetylfenylovú skupinu, dimetylmetoxyfenylovú skupinu, etoxyfenylovú skupinu, dietoxyfenylovú skupinu, dietoxymetylfenylovú skupinu, propoxyfenylovú skupinu, butoxyfenylovú skupinu, dibutoxyfenylovú skupinu, butoxymetoxyfenylovú skupinu, etoxymetoxyfenylovú skupinu, butoxyetoxyfenylovú skupinu, pričom výhodná je mesitylová skupina a dimetoxyfenylová skupina.

R^2 a R^3 znamenajú jeden až štyrikrát substituovanú fenylovú skupinu, výhodne jeden až trikrát substituovanú fenylovou skupinou, predovšetkým

fenylovou skupinou subtituovanou alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkoxy skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka.

Výhodné sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom substituenty R^2 a R^3 sú rovnaké.

Zaujímavé zlúčeniny všeobecného vzorca I sú také zlúčeniny, kde R^1 znamená alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, napríklad alkylovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka, predovšetkým alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka alebo cyklohexylovú skupinu a R^2 a R^3 znamenajú fenylovú skupinu substituovanú atómom chlóru, alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka.

Dôležité sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R^1 predstavuje cyklopentylovú skupinu, cyklohexylovú skupinu, alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka alebo alkylovú skupinu s 12 až 18 atómami uhlíka a R^2 a R^3 znamenajú fenylovú skupinu.

Ďalej sú zaujímavé zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R^1 znamená alkylovú skupinu so 4 až 8 atómami uhlíka alebo cyklohexylovú skupinu.

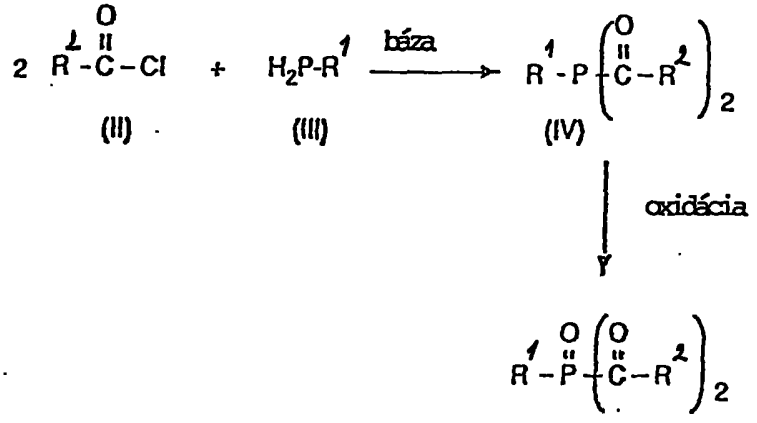
Iné výhodné zlúčeniny všeobecného vzorca I sú také zlúčeniny, kde R^2 a R^3 znamenajú fenylovú skupinu substituovanú v polohách 2 a 6 alebo 2, 4 a 6.

Výhodné sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R^2 a R^3 predstavujú fenylovú skupinu, ktorá je substituovaná alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, predovšetkým metoxy skupinou, a/alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, predovšetkým metylovou skupinou..

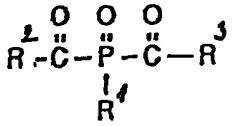
Iné zaujímavé zlúčeniny všeobecného vzorca I sú také zlúčeniny, kde R^2 a R^3 predstavujú fenylovú skupinu, ktorá je substituovaná alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, predovšetkým metoxy skupinou.

Zlúčeniny podľa tohoto vynálezu sa môžu napríklad vyrobiť dvojitou acyláciou primárneho fosfínu všeobecného vzorca III aspoň 2 ekvivalenty chloridu kyseliny všeobecného vzorca II v prítomnosti najmenej 2 ekvivalentov bázy a

nasledujúcou oxidáciou získaného diacylfosfínu všeobecného vzorca IV na fosfínoxid podľa reakčnej schémy:



Asymetrické zlúčeniny všeobecného vzorca I

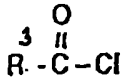


(I)

v ktorom

R^1, R^2 a R^3 majú významy uvedené vyššie,

sa získajú, keď sa použije jeden ekvivalent chloridu kyseliny všeobecného vzorca II a jeden ekvivalent zlúčeniny všeobecného vzorca IIa



(IIa)

v ktorom

R^3 má vyššie uvedený význam.

Ako báza sú vhodné napríklad terciálne amíny, alkalické kovy, lítiumdiizopropylamid, alkoxidy alkalických kovov alebo hybridy alkalických kovov. Prvý reakčný stupeň sa výhodne realizuje v rozpúšťadle. Ako rozpúšťadlá sú predovšetkým vhodné uhľovodíky, ako napríklad alkány, benzén, toluén alebo xylén. Po oddelení vzniknutého chloridu kyseliny sa môže fosfín všeobecného vzorca IV izolovať odparením alebo sa druhý reakčný stupeň realizuje bez izolácie

zlúčeniny všeobecného vzorca IV s roztokom surového produktu. Ako oxidačné činidlo sa pre druhý stupeň hodí predovšetkým peroxid vodíka a organické peroxy zlúčeniny, napríklad kyselina peroctová alebo vzduch.

Primárne fosfíny všeobecného vzorca III, potrebné ako východiskové látky, sú známe, z časti komerčne dostupné zlúčeniny alebo sa môžu vyrobiť analogicky ako známe zlúčeniny (bližšie viď Houben - Weyl, Methoden der organische Chemie, sv. XII/1, str. 60 až 63 /1963/, vyd. G. Thieme, Stuttgart). Tiež výroba chloridu kyselín všeobecného vzorca II alebo IIa sa realizuje podľa spôsobov, ktoré sú známe zo stavu techniky.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa podľa tohoto vynálezu môžu používať ako fotoiniciátory pre fotopolymerizáciu etylenicky nenasýtených zlúčenín alebo zmesí, ktoré takéto zlúčeniny obsahujú. Nenasýtené zlúčeniny môžu obsahovať jeden alebo väčší počet olefinických dvojitých väzieb. Tieto zlúčeniny môžu byť nízko molekulárne (monoméme) alebo vysoko molekulárne (oligomérne). Príkladom monomérov s jednou dvojitou väzbou sú alkylakryláty, alkylmetakryláty, hydroxyalkylakryláty alebo hydroxyalkylmetakryláty, ako napríklad metylakrylát, etylakrylát, butylakrylát, 2-etylhexylakrylát, 2-hydroxyetylakrylát, izobornylakrylát, metylmetakrylát alebo etylmetakrylát. Ďalšími príkladmi takýchto zlúčenín sú akrylnitril, akrylamid, metakrylamid, N-substituovaný akrylamid, N-substituovaný metakrylamid, vinylestery, ako vinylacetát, vinylétery, ako izobutylvinyléter, ďalej styrén, alkylstyrény, halogénstyrény, N-vinylpyrolidon, vinylchlorid alebo vinylidenchlorid.

Príkladom monomérov s veľkým počtom dvojitých väzieb sú etylénglykoldiakrylát, propylénglykoldiakrylát, neopentylglykoldiakrylát, hexametylénglykoldiakrylát alebo bisfenol-A-diakrylát, 4,4'-bis-(2-akryloyloxyetoxy)-difenylpropan, trimetylolpropan-triakrylát, pentaerytritol-trialkylát, pentaerytritol-tetraalkylát, pentaerytritol-divinyléter, vinylakrylát divinylbenzén, divinylsukcinát, diallylftalát, triallylfosfát, triallylizokyanurát, tris-(2-akryloyletyl)izokyanurát alebo divinylétery, napríklad trietylénglykoldivinyléter.

Príkladom vysoko molekulárnych (oligomérnych) niekoľkonásobne nenasýtených zlúčenín sú akrylované epoxidové živice, akrylované polyétery,

akrylované polyuretány alebo akrylované polyestery. Ďalšími príkladmi nenasýtených oligomérov sú nenasýtené polyesterové živice, ktoré sa najčastejšie vyrábajú z kyseliny maleínovej alebo kyseliny ftalovej a jedného alebo väčšieho počtu diolov, a ktoré majú molekulovú hmotnosť približne od 500 do 3000. Také nenasýtené oligoméry sa môžu tiež označiť ako prepolyméry.

Často sa používajú dvojzložkové zmesi prepolyméru s jedným niekoľkonásobne nenasýteným monomérom alebo trojzložkové zmesi, ktoré ešte okrem vyššie uvedených zložiek obsahujú jednoducho nenasýtený monomér. Prepolyméry sú pritom v prvej rade smerodajné pre vlastnosti lakového filmu a odborník môže ich zmenou ovplyvniť vlastnosti vytvrdeného filmu. Niekoľkonásobne nenasýtené monoméry fungujú ako zosieťovacie prostriedky, ktoré spôsobujú nerozpustnosť lakového filmu. Jednoducho nenasýtený monomér pôsobí ako reaktívne riedidlo, s ktorého pomocou sa znižuje viskozita, bez toho, aby sa muselo použiť rozpúšťadlo.

Také dvojzložkové a trojzložkové systémy na báze prepolymérov sa používajú ako pre tlačiarenské farby, tak aj pre laky, fotorezistorov alebo iné fotovytvrditeľné hmoty.

Nenasýtené polyesterové živice sa používajú najčastejšie v dvojzložkovom systéme spoločne s jednoducho nenasýteným monomérom, výhodne so styrénom. Pre fotorezistory sa používajú zvláštne jednozložkové systémy, ako napríklad polymaleínimidy, polychalkony, polyimidy, ako sú popísané v nemeckom zverejňovacom spise č. 23 08 830.

Nenasýtené zlúčeniny sa môžu tiež používať v zmesi s nefotopolymerovateľnou zložkou vytvárajúcou film. Takou látkou môže byť napríklad látka fyzikálne vysušujúca polymér alebo jej roztoky v organických rozpúšťadlách, ako je nitrocelulóza alebo acetobutyrát celulózy. Takou látkou však tiež môže byť chemicky alebo tepelne vytvrditeľná živica, ako je polyizokyanát, polyepoxid alebo melamínová živica. Spoločné použitie tepelne vytvrditeľných živíc je dôležité pre použitie v takzvaných hybridných systémoch, ktoré sa v prvom stupni fotopolymerizujú a v druhom stupni zosieťujú dodatočným tepelným spracovaním.

Fotopolymerizovateľné zmesi môžu okrem fotoiniciátorov obsahovať rôzne prísady. Ich príkladom sú tepelné inhibítory, ktoré zabraňujú predčasnej polymerizácii, ako napríklad hydrochinón alebo stericky bránené fenoly. Na zvýšenie stálosti pri skladovaní v tme sa môžu použiť napríklad zlúčeniny medi, zlúčeniny fosforu, kvarterné amóniové zlúčeniny alebo hydroxylaminoderiváty. Za účelom vylúčenia vzdušného kyslíka počas polymerizácie sa môže pridávať parafín alebo podobné voskovité látky, ktoré sa na začiatku polymerizácie dostanú na povrch. Ako prostriedky proti pôsobeniu svetla sa môžu pridávať malé množstvá absorbéra ultrafialového žiarenia, ako napríklad benzotriazolového, benzofenolového, hydroxyfenyl-sym.-triazínového alebo oxalanilidového typu. Ešte lepšie je pridanie prostriedku zabraňujúceho pôsobeniu svetla, ktorý neabsorbuje ultrafialové žiarenie, ako napríklad stericky bránené amíny (HALS).

Na urýchlenie fotopolymerizácie sa môžu pridávať amíny, ako napríklad trietanolamín, N-metyldietanolamín, etylester kyseliny p-dimetylaminobenzoovej alebo Michlersov ketón. Účinok amínu sa môže zosilniť pridaním aromatických ketónov typu benzofenónu.

Urýchlenie fotopolymerizácie sa môže ďalej dosiahnuť pridaním fotosenzibilizátorov, ktoré posúvajú alebo rozširujú spektrálnu citlivosť. Takýmito zlúčeninami sú predovšetkým aromatické karbonylové zlúčeniny, ako sú deriváty benzofenónu, deriváty tioxantónu, deriváty antrachinónu a deriváty 3-akrylkumarínu, rovnaké ako 3-(aroylmetylén)-tiazolíny.

Ďalšími zvyčajnými prísadami sú, vždy podľa účelu použitia, optické zjasňujúce prostriedky, plnivá, pigmenty, farbivá, povrchovo aktívne látky alebo prostriedky uľahčujúce rozlievanie.

Fotoiniciátory všeobecného vzorca I podľa tohoto vynálezu sa hodia predovšetkým na vytvrdzovanie polymerizovateľných hmôt, ktoré obsahujú látky, ktoré zamedzujú presvitaniu svetla.

Na vytrvdenie priameho alebo pigmentovaného povrstvenia sa hodí prísada sklenených mikro guličiek alebo sklenených vlákien v práškovej forme, ako je popísané v US patente č. 5 013 768A.

Vynález sa teda tiež týka fotopolymerizovateľných zmesí, ktoré obsahujú

a) aspoň jednu etylenicky nenasýtený fotopolymerizovateľnú zlúčeninu a

b) ako fotoiniciátor aspoň jednu zlúčeninu všeobecného vzorca I.

Fotopolymerizovateľné zmesi obsahujú fotoiniciátor b) účelne v množstvách od 0.05 do 15 % hmotn. , výhodne od 0.2 do 5 % hmotn., vzťahujúce sa na celú tuhú látku.

Predmetom tohoto vynálezu sú tiež zmesi obsahujúce ako zložku a) aspoň jednu fotopolymerizovateľnú etylenicky nenasýtenú zlúčeninu rozpustnú alebo emulgovateľnú vo vode.

Také vodné prepolymérové disperzie vytvrditeľné žiarením sú v rade variácií komerčne dostupné. Pod použitým označením sa rozumie disperzia vody a aspoň jedného prepolyméru dispergovateľného vo vode. Koncentrácia vody v týchto systémoch je napríklad od 5 až do 80 % hmotn., predovšetkým od 30 do 60 % hmotn. Prepolyméry alebo zmesi prepolymérov vytvrditeľné žiarením sú obsiahnuté napríklad v koncentráciách od 95 do 20 % hmotn., predovšetkým od 70 do 40 % hmotn. V týchto zmesiach je súčet percentuálneho údaja obsahu vody a prepolyméru vždy 100, pričom pomocné látky a prísady sa k zmesiam pridávajú vždy podľa účelu v rozdielnych množstvách.

Pri žiarením vytvrditeľných a často tiež rozpustených film tvoriacich prepolymérov dispergovateľných vo vode, ide o vodné disperzie prepolymérov o sebe známych monofunkčných alebo polyfunkčných etylenicky nenasýtených prepolymérov, iniciovateľných voľnými radikálmi, ktoré napríklad obsahujú od 0.01 do 1.0 mol, na 100 g prepolyméru, polymerizovateľných dvojitých väzieb, rovnako ako majú prinajmenšom molekulovú hmotnosť napríklad aspoň 400, predovšetkým od 500 do 1000. Vždy podľa účelu použitia prichádzajú však tiež do úvahy prepolyméry s vyššou molekulovou hmotnosťou. Ide napríklad o polyestery obsahujúce polymerizovateľné dvojité väzby uhlík-uhlík s číslom kyslosti najviac 10, polyétery obsahujúce polymerizovateľné dvojité väzby uhlík-uhlík, reakčné produkty z polyepoxidov obsahujúcich aspoň dve epoxidové skupiny na molekulu, ktoré

obsahujú hydroxy skupiny, s najmenej jednou α,β-etylenicky nenasýtenou karboxylovou kyselinou, polyuretánakryláty a polyuretánmetakryláty, ako aj akrylové kopolyméry obsahujúce α,β-etylenicky nenasýtené akrylové zvyšky, ako sú popísané v európskom patente č. 12 339A. Zmesi týchto prepolymérov môžu byť tiež použité. Okrem toho do úvahy prichádzajú polymerizovateľné prepolyméry popísané v európskom patente č. 33 896A, pri ktorých ide o tioéterové adukty polymerizovateľných prepolymérov so strednou molekulovou hmotnosťou aspoň 600, obsahom karboxy skupín od 0.2 do 15 % a obsahom polymerizovateľných dvojitých väzieb uhlík-uhlík od 0.01 do 0.8 mol, na 100 g prepolyméru. Iné vhodné vodné disperzie na báze zvláštnych polymérov alkylesteru kyseliny akrylovej a alkylesterov kyseliny metakrylovej sú popísané v európskom patente č. 41 125A. Vhodné vo vode dispergovateľné prepolyméry vyrobené z uretánakrylátov, ktoré sú vytvrditeľné žiarením, sa uvádzajú v nemeckom patente č. 29 36 039A.

Ako ďalšie prísady môžu vodné prepolymérne disperzie vytvrditeľné žiarením obsahovať dispergačné pomocné činidlá, emulgátory, antioxidačné prípravky, stabilizátory proti účinkom svetla, farbivá, pigmenty, plnivá, ako napríklad mastok, sadra, kyselina kremičitá, rutil, sadze, oxid zinočnatý, oxid železitý, urýchľovače reakcie, prostriedok uľahčujúci rozlievanie, mastivo, povrchovo aktívnu látku, zahusťovač, matovací prostriedok, odpeňovač a iné pomocné prostriedky zvyčajné v lekárskej technológii. Ako dispergačné pomocné činidlo s polárnymi skupinami, ako napríklad polyvinylalkoholy, polyvinylpyrolidon alebo estery celulózy. Ako emulgátory sa môžu používať emulgátory neiónové alebo prípadne tiež iónového charakteru.

V určitých prípadoch môže byť výhodné používať zmesi dvoch alebo väčšieho počtu fotoiniciátorov podľa tohoto vynálezu. Je samozrejmé, že sa môžu používať tiež zmesi so známymi fotoiniciátormi, napríklad zmesi s benzofenónom, derivátmi acetofenónu, étermi benzoínu, benzilketalmi, monoacylfosfínoxidmi, ďalšími bisacylfosfínoxidmi, peroxyestermi alebo titanocénmi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Nasledujúce príklady ďalej ozrejmujú vynález. Údaje v dieloch alebo percentách sa vzťahujú na hmotnosť, pokiaľ nie je uvedené inak a to sa týka tiež

zostávajúceho popisu a patentových nárokov. V tabuľkách sa uvádzajú skratky „vyp" pre vypočítané hodnoty elementárnej analýzy. Skratka „náj" sa v tabuľkách uvádza pre skutočne stanovené hodnoty elementárnej analýzy.

Príklad 1

Spôsob výroby bis-(2,4,6-trimetylbenzoyl)izobutylfosfínoxidu

Do roztoku 31.9 ml (0.225 mol) diizopropylamínu v 80 ml tetrahydrofuránu sa pod dusíkovou atmosférou nakvapká počas 30 minút 140.6 g (0.225 mol, 1.6 molárneho) butyllítia pri teplote 0 °C. Získaný roztok sa počas 90 minút pri teplote

-30 °C nakvapká do roztoku 41.1 g (0.225 mol) 2,4,6-trimetylbenzoylchloridu a 12 ml (0.102 mol) izobutylfosfínu v 200 ml tetrahydrofuránu. Po 2 hodinách miešania pri teplote -30 °C sa nechá žltý roztok ohriať na laboratórnu teplotu a jedenkrát sa premyje vodou. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým, filtruje a odparí na rotačnej odparke. Odparok sa rozpustí v 200 ml toluénu a uvedie do styku s 11.6 g (0.102 mol) 30 % peroxidu vodíka. Po dvojhodinovom miešaní sa uskutoční prepranie vodou a potom nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného. Reakčná zmes sa potom vysuší síranom horečnatým, odfiltruje a roztok sa odparí na rotačnej odparke. Po kryštalizácii z hexánu sa získa 24.8 g vyššie pomenovanej zlúčeniny, ktorú tvorí žltý prášok, ktorého teplota topenia je 85 až 86 °C. Výťažok zodpovedá 68.5 % teórie.

Elementárna analýzy:
vypočítané: 72.34 % C, 7.84 % H,
nájdené: 72.13 % C, 7.94 % H.

Príklad 2

Spôsob výroby bis-(2,6-dimetoxybenzoyl)-n-butylfosfínoxidu

Do roztoku 44.1 g (0.22 mol) 2,6-dimetoxybenzoylchloridu v 200 ml toluénu sa pri teplote 100 až 110 °C nakvapká počas 60 minút zmes 18 g (0.10 mol, 50 % v toluéne) n-butylfosfínu a 30.7 ml (0.22 mol) trietylamínu. Po šesť hodinovom miešaní pri teplote 100 až 110 °C sa vzniknutá suspenzia ochladí na laboratórnu teplotu, zriedi toluénom a premyje najskôr jedenkrát vodou a potom jedenkrát nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného. Organická fáza sa uvedie do

styku s 11.3 g (0.10 mol) 30 % peroxidu vodíka a mieša pri teplote 40 °C počas 2 hodín. Reakčná zmes sa potom postupne premyje vodou a nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, vysuší síranom horečnatým, filtruje a odparí na rotačnej odparke. Po kryštalizácii z etylacetátu sa získa 30.2 g zlúčeniny pomenovanej v nadpise, ktorú tvorí žltý prášok, ktorého teplota topenia je 151 až 152 °C. Výťažok zodpovedá 69.6 % teórie.

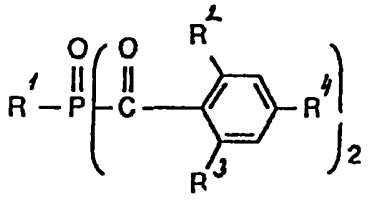
Elementárna analýza:

vypočítané : 60.83 % C, 6.26 % H,

nájdené: 60.84 % C, 6.35 % H.

Príklady 3 až 25

Zlúčeniny z príkladov 3 až 25 sa vyrobia analogickým spôsobom ako zlúčenina z príkladu 1 (= metóda A) alebo ako zlúčenina z príkladu 2 (= metóda B), pri použití zodpovedajúceho substituovaného benzoylchloridu a fosfínu. Zlúčeniny a ich analytické údaje sú zhromaždené v tabuľke 1.



Tabuľka 1

Príklad	R_1	R_2	R_3	R_4	Teplota topenia (C)	Spôsob syntézy	Elementárna analýza (%)	vyp. zist.
3	C_4H_9	CH_3	CH_3	CH_3	58	A	C 72,34 72,08	H 7,84 8,01
4	$CH(CH_3)C_2H_5$	CH_3	CH_3	CH_3	115	A	C 72,34 72,23	H 7,84 7,93
5	$C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	CH_3	160	A	C 72,34 72,21	H 7,84 8,06
6	cyklohexyl	CH_3	CH_3	CH_3	140	A	C 73,56 73,39	H 7,84 8,06
7	C_8H_{17}	CH_3	CH_3	CH_3	živica	A	C 73,98 73,83	H 8,65 8,89
8	$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	CH_3	živica	A	C 73,98 73,97	H 8,65 8,98
9	$CH_2CH(CH_3)_2$	OCH_3	OCH_3	H	183	B	C 60,83 60,70	H 6,26 6,09
10	$CH(CH_3)C_2H_5$	OCH_3	OCH_3	H	159	B	C 60,83 60,75	H 6,26 6,24
11	$C(CH_3)_3$	OCH_3	OCH_3	H	235	B	C 60,83 60,00	H 6,26 6,17
12	cyklohexyl	OCH_3	OCH_3	H	165	B	C 62,60 62,40	H 6,35 6,39

Tabuľka 1 - pokračovanie

Príklad	R_1	R_2	R_3	R_4	Teplota topenia (°C)	Spôsob syntézy	Elementárna analýza (%) vyp.	zist.
13	C_8H_{17}	OCH_3	OCH_3	H	118	B	C 63,66	H 7,19
							63,36	7,22
14	$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	OCH_3	OCH_3	H	117	B	C 63,06	H 7,19
							63,60	7,04
15	$CH(CH_3)C_2H_5$	OC_2H_5	OC_2H_5	H	živica	B	C 63,66	H 7,19
							62,47	7,33
16	$CH_2CH(CH_3)_2$	OC_2H_5	OC_2H_5	H	110	B	C 63,66	H 7,19
							63,54	7,02
17	$CH_2CH(CH_3)_2$	OC_4H_9	OC_4H_9	H	70	B	C 67,75	H 8,53
							67,35	8,49
18	$CH_2CH(CH_3)_2$	CH_3	CH_3	H	54	A	C 71,33	H 7,35
							71,32	7,54
19	$CH_2CH(CH_3)_2$	CH_3	OCH_3	OCH_3	161	B	C 62,33	H 6,76
							62,23	6,76
20	$CH_2CH(CH_3)_2$	OCH_3	H	H	175	B	C 62,33	H 6,76
							62,29	6,86
21	$CH(CH_3)C_2H_5$	OCH_3	H	H	153	B	C 62,33	H 6,76
							62,10	6,70

Tabuľka 1 - pokračovanie

Príklad	R_1	R_2	R_3	R_4	Teplota topenia (C)	Spôsob syntézy	Elementárna analýza (%) vyp.	zist.
22	$CH_2CH(CH_3)_2$	Cl	Cl	H	153	B	C 47,82 H 3,34 Cl 31,37	
							47,74 3,25 31,28	
23	$CH(CH_3)C_2H_5$	Cl	Cl	H	136	B	C 47,82 H 3,34 Cl 31,37	
							47,41 3,53 30,62	
24	cyklohexyl	Cl	Cl	H	182	B	C 50,24 H 3,58 Cl 29,66	
							50,56 3,90 29,52	
25	C_8H_{17}	Cl	Cl	H	100	B	C 51,99 H 4,56 Cl 27,90	
							51,87 4,63 27,89	
26	$CH_2CH(CH_3)_2$	OCH_3	OCH_2CH_3	H	174-175	B	C 62,33 H 6,76	
							62,29 6,86	
27	$CH(CH_3)C_2H_5$	OCH_3	OCH_2CH_3	H	152-153	B	C 62,33 H 6,76	
							62,10 6,70	
28	$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	H	živica	A	C 73,21 H 8,27	
							73,15 8,47	
29	C_4H_9	CH_3	CH_3	OC_4H_9	olej	A	C 70,02 H 8,42	
							69,93 8,65	
30	C_4H_9	CH_3	CH_3	OCH_3	olej	A	C 66,96 H 7,26	
							67,01 7,32	

Tabuľka 1 - pokračovanie

Príklad	R_1	R_2	R_3	R_4	Teplota topenia (°C)	Spôsob syntézy	Elementárna analýza (%) vyp.	zist.	
31	C_4H_9	CH_3	CH_2CH_3	OCH_3	olej	A	C 68,11	H 7,69	
							68,09	7,76,	
32	C_4H_9	CH_3	$CH_2CH_2CH_3$	OCH_3	olej	A	C 69,12	H 8,08	
							68,73	8,18	
33	C_4H_9	CH_3	OC_4H_9	OC_4H_9	68-69	B	C 68,55	H 8,79	
							68,21	8,80	
34	$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	CH_3	OC_4H_9	OC_4H_9	olej	B	C 69,94	H 9,24	
							69,37	9,50	
35	C_4H_9	Cl	Cl	H	151-153	B	C 47,82	H 3,34	Cl 31,37
							47,85	3,35	31,02
36	$C(CH_3)_3$	Cl	Cl	H	209-213	B	C 47,82	H 3,34	Cl 31,37
							47,83	2,92	31,47
37	$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	Cl	Cl	H	127-128	B	C 51,99	H 4,56	Cl 27,90
							51,75	4,53	27,56
38	$C_{18}H_{37}$	OCH_3	OCH_3	H	84	B	C 68,55	H 8,79	
							68,20	8,83	

Príklad 39

Spôsob výroby 2,6-dimetoxybenzoyl-2,4,6-trimetylbenzoyl-n-butylfosfínoxidu

Do roztoku 9.1 g (0.05 mol) 2,4,6-trimetylbenzoylchloridu v 100 ml toluénu sa nakvapká pod dusíkovou atmosférou pri teplote 100 až 110 °C zmes 9.0 g (0.05 mol, 50 % v toluéne) n-butylfosfínu a 10.1 ml (0.10 mol) trietylamínu počas 10 minút. Po trojhodinovom miešaní pri teplote 100 až 110 °C sa pri nezmenenej teplote počas 30 minút nakvapká roztok 10 g ((0.05 mol) 2,6-dimetylbenzoylchloridu v 50 ml toluénu. Po ďalšom päť hodinovom miešaní pri teplote 100 až 110 °C sa vzniknutá žltkavá suspenzia nechá ochladiť na laboratórnu teplotu a premyje jedenkrát vodou a jedenkrát nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného. Organická fáza sa uvedie do styku s 5.7 g (0.05 mol) 30 % peroxidu vodíka a mieša pri teplote 60 °C počas 2 hodín. Reakčná zmes sa potom postupne premyje vodou a nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, vysuší síranom horečnatým, filtruje a odparí na rotačnej odparke. Po chromatografickom prečistení (elučné činidlo: zmes hexánu a etylacetátu v pomere 1:1) a nasledujúcej kryštalizácii z cyklohexánu sa získa 1.80 g zlúčeniny pomenovanej v nadpise, ktorú tvorí žltý prášok, ktorého teplota topenia je 94 až 96 °C. Výťažok zodpovedá 8.7 % teórie.

Elementárna analýza:
vypočítané: 66.33 % C, 7.02 % H,
nájdené: 65.61 % C, 7.04 % H.

Príklad 40

Reaktivita fotoiniciátorov v bielom laku

Fotoiniciátory v koncentrácii 0.5 a 1 % hmotn. sa zapracujú do formulácie bieleho laku, ktorá pozostáva z:

67.5 dielov ^{R}Ebecryl 830 (polyesterakrylát firmy UCB, Belgicko),
5.0 dielov hexándioldiakrylátu,
2.5 dielov trimetylolpropántriakrylátu a
25.0 dielov oxidu titaničitého (R-TC2) typu rutil.

Skúšobná vzorka sa nanesie pomocou 100 μm štrbinového stierača na upínaciu dosku a vytvrdí pôsobením stredne tlakového ortuťového žiariča (80 W, typ Hanovia) pri rýchlosti pásky 10 m/min. Určí sa počet priechodov až do dosiahnutia odolnosti proti stieraniu. Pri takto vytvrdenej vrstve bieleho laku sa hneď po vytvrdení meria tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom podľa Königa (podľa nemeckej formy DIN 53 157). Potom sa vzorka ďalej ožaruje pod štyrmi 40 W zdrojmi žiarenia (Philips TL 03) a po 15 minútach alebo 16 hodinách sa znova určí tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom. Index žltnutia sa určí podľa americkej normy ASTM D 1925-70 po 16 hodinách.

Tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom a odolnosť proti stieraniu sú mierkou reaktivity testovaného fotoiniciátoru. Čím menší je počet priechodov na dosiahnutie odolnosti proti stieraniu a čím sa zmeria vyššia hodnota tvrdosti stanovená kladivovým prístrojom, tým reaktívnejší je vytvrdzovací prostriedok. Mierkou žltnutia je hodnota indexu žltnutia. Čím menšia je táto hodnota, tým menšie je žltnutie testovanej formulácie.

Výsledky merania sú zhrnuté v nižšie uvedenej tabuľke 2.

Tabuľka 2

Zlúčenina z príkladu	Koncentrácia (% hmotn.)	Počet priechodov (10 m/min)	Tvrdosť *) hneď	po 15 min	po 16 hod	Index žltnutia po 16 hod
4	0.5	5	165	179	185	1.2
	1.0	3	164	182	197	1.2
7	0.5	6	164	169	178	1.1
	1.0	4	178	184	199	1.2
13	0.5	6	157	160	174	1.4
	1.0	4	158	172	186	1.6

*) Tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom

Príklad 41

Reaktivita fotoiniciátorov v bielom laku

Biely lak sa pripraví zo 75 dielov formulácie, ktorá pozostáva z 99.5 % Roskydal UV 502A (firma Bayer, SRN), 0.5 % Byk 300 (Byk-Mallinckrodt) a 25 dielov oxidu titaničitého. Do tohoto bieleho laku sa zapracuje fotoiniciátor v nižšie uvedenej koncentrácii pretrepaním s guličkami (pri koncentrácii 2 % hmotn. fotoiniciátorov) alebo miešaním pri teplote 50 °C (pri koncentrácii 1.5 % hmotn. fotoiniciátora). Potom sa formulácia so 150 µm štrbinovým stieračom nanesie na upínaciu dosku a podrobí predbežnému ožarovaniu počas 90 sekúnd pod štyrmi 40 W zdrojmi žiarenia (Philips TL 03). Ďalšie vytvrdzovanie sa uskutočňuje dvomi variantmi ožarovania:

a) Skúšobná vzorka sa ožaruje pri rýchlosti pásky 10 m/min dvakrát pod stredne tlakovým ortuťovým žiaričom (80 W/cm, typ Hanovia).

b) Skúšobná vzorka sa vytvrdzuje pri rýchlosti pásky 3 m/min dvakrát pod zdrojom žiarenia 120 W/cm Fusion D a stredne tlakovým ortuťovým žiaričom (80 W/cm, typ Hanovia), ktoré sú usporiadané za sebou.

Pri vytvrdenej vrstve sa zmeria tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom podľa Königa (DIN 53 157) hneď, po 15 minútach a po 16 hodinách ďalšieho ožarovania pod zdrojom žiarenia 40 W (Philips TL 03). Čím vyššia hodnota, tým lepšie je formulácia vytvrdená. Žltnutie (index žltnutia, YI) vrstiev sa stanoví po dodatočnom ožarovaní počas 16 hodín podľa normy ASTM D 1925-70. Čím nižšia hodnota, tým menšia je žltnutie vrstvy. Výsledky ožarovania podľa variantu a) sú uvedené v tabuľke 3. Výsledky ožarovania podľa variantu b) sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 3

Ožarovanie podľa variantu a)

Zlúčenina z príkladu	Koncentrácia (% hmotn.)	Tvrdosť *) hneď	po 15 min	po 16 hod	Index žltnutia po 16 hod
4	1.5	108	130	179	1.0
	2.0	115	147	179	1.0
6	1.5	113	130	182	0.8
	2.0	120	154	188	1.0

*) Tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom

Tabuľka 4

Ožarovanie podľa variantu b)

Zlúčenina z príkladu	Koncentrácia (% hmotn.)	Tvrdosť *) hneď	po 15 min	po 16 hod	Index žltnutia po 16 hod
4	1.5	150	153	179	1.1
	2.0	160	165	167	1.1
6	1.5	151	158	181	1.8
	2.0	165	170	176	1.1

*) Tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom

Príklad 42

Reaktivita fotoiniciátorov v bielom laku

Fotopolymerizačná zmes sa pripraví z týchto zložiek:

13.5 dielov ^{R}Ebecryl 830 (polyesterakrylát firmy UCB, Belgicko),
0.5 dielov trimetylolpropántrisakrylátu (Degussa),
1.0 diel 1,6-hexándioldiakrylátu (Rohm) a
5.0 dielov oxidu titaničitého (^{R}R-TC2 firmy Tioxide, Francúzsko) typu rutil.

Do tejto zmesi sa primieša zmes fotoiniciátorov z príkladu 14(A) s 1-benzoyl-1-hydroxy-1-metyletánom (B) v množstve zrejmom z tabuľky 5. Formulácia sa nanesie vo vrstve s hrúbkou 100 μm na hliníkový plech a takto získaná vzorka sa ožaruje stredne tlakovým ortuťovým žiaričom (80 W/cm, typ Hanovia). Pritom sa skúšobná vzorka vedie tak často pod zväzkom zdrojov žiarenia, ktorý sa pohybuje rýchlosťou 10 m/min, až sa dosiahne odolnosť proti zotreniu lakovej vrstvy. Čím menší je počet priechodov (n), tým lepší je účinok testovaného fotoiniciátora alebo zmesi fotoiniciátorov. Žltnutie skúšobnej vzorky sa stanovuje ako index žltnutia podľa normy ASTM D 1925-70. Čím menšia je hodnota, tým menšie je žltnutie skúšobnej vzorky. Žltnutia sa meria hneď po vytvrdení, po dodatočnom ožarovaní počas 15 minút a 16 hodín pod 4 zdrojmi typu TL 40/03 (40 W, Philips). Výsledky sú zhrnuté do tabuľky 5.

Tabuľka 5

Zlúčenina	Koncentrácia (% hmotn.)	Počet priechodov (10 m/min)	hneď	Index žltnutia po 15 min	po 16 hod
A	0.5	8	1.0	1.0	-0.7
A	1.0	5	1.9	2.3	-0.5
A	1.5	4	3.3	4.2	-0.1
A	2.0	3	4.1	5.9	-0.2
A	0.5	4	0.8	1.0	-1.2
B	0.5				
A	0.75	3	1.6	1.7	-0.6
B	0.75				
A	1.0	2	1.8	3.1	-0.8
B	1.0				
A	0.65	4	1.3	1.6	-0.9
B	0.35				
A	1.0	3	1.1	0.8	-1.4
B	0.5				
A	1.3	2	2.9	4.2	-0.2
B	0.7				
A	0.35	4	0.8	0.7	-0.8
B	0.65				
A	0.5	4	0.7	0.8	-1.2
B	1.0				
A	0.7	2	1.9	2.2	-0.6
B	1.3				

Príklad 43

Reaktivita fotoiniciátorov v bielom laku

Pripraví sa fotopolymerizovateľná zmes, ktorá pozostáva z týchto zložiek:

99.5 dielov Roskydal UV 502A (firma Bayer, SRN - roztok UPES a styrénu, obsahujúci 35 % styrénu a 25 % oxidu titaničitého rutilového typu) a

0.5 dielov Byk 300 (pomocný prostriedok firmy Byk-Mallinckrodt uľahčujúci rozlievanie).

Do tejto zmesi sa primieša zmes fotoiniciátorov:

(C) (50 % fotoiniciátorov z príkladu 14 a
50 % 1-benzoyl-1-hydroxy-1-metyletánu) a

(D) (50 % fotoiniciátorov z príkladu 14 a
50 % 1-benzoyl-1-hydroxy-1-metyletánu).

v množstve, ktoré je zrejmé z tabuľky 6.

Formulácia sa nanesie v hrúbke vrstvy 150 µm na upínaciu dosku a vytvrdzuje za rôznych podmienok ožarovania:

1) Skúšobná vrstva sa predbežne ožaruje počas 90 minút pod štyrmi zdrojmi typu TL 40/03 (40 W, Philips). Potom sa uskutoční vytvrdzovanie pod stredne tlakovým ortuťovým žiaričom (80 W/cm) tým, že sa skúšobná vzorka jedenkrát vedie pod zdrojom žiarenia rýchlosťou 3 m/min.

2) Na vytvrdenie sa skúšobná vzorka bez predbežného ožarovania jedenkrát vedie pod dvomi stredne tlakovými ortuťovými žiaričmi (80 W/cm) rýchlosťou 3 m/min. Ako kritérium pre posúdenie sa stanoví tvrdosť zistená kladivkovým prístrojom podľa Königa (podľa normy DIN 53 157), index žltnutia podľa normy ASTM D 1925-70 a hodnota lesku pri teplote 20 a 60 °C. Výsledky sú zahrnuté do tabuľky 6.

Tabuľka 6

Fotoiniciátor	Množstvo (% hmotn.)	Tvrdosť*)	Index žltnutia	Lesk (20/60 °)
1) s predbežným ožarovaním				
C	2	93	2.3	84/92
C	4	91	3.6	84/92
D	2	75	2.2	84/92
D	4	92	2.9	84/92
2) bez predbežného ožarovania				
C	4	117	4.1	86/93
D	4	102	3.5	86/93

*) Tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom

Príklad 44

Reaktivita fotoiniciátorov v čírom laku

V 100 dieloch ^RRoskydal 502 (nenasýtená polyesterová živica firmy Bayer, rozpustená približne na 80 % roztok v butylacatáte) sa rozpusti fotoiniciátor v koncentráciách uvedených v tabuľke 7. Použitý je fotoiniciátor z príkladu 1 a 22, rovnako ako 2,2-dimetoxy-1,2-difenyletán-1-on (= E). Formulácie sa nanesú vo vrstve s hrúbkou 100 µm na upínacie dosky a vysuší počas jednej minúty pri teplote 50 °C. Vytvrdzovanie sa uskutočňuje ožarovaním dvomi stredne tlakovými ortuťovými žiaričmi (80 W/c), pričom skúšobná vzorka sa vedie pod zväzkom zdrojov žiarenia rýchlosťou 20 m/min. Na stanovenie reaktivity sa určí počet priechodov, ktorý je potrebný, aby sa dosiahla tvrdosť zistená proti stieraniu (= n). Okrem toho sa stanoví tvrdosť zistená kladivovým prístrojom podľa Königa (podľa normy DIN 53 157) a index žltnutia skúšobnej vzorky podľa normy ASTM D 1925-70. Tvrdosť zistené kladivovým prístrojom sa dodatočne po n + 1 priebehu ožarovania skúšobnej vzorky. Výsledky možno zistiť z tabuľky 7.

Tabuľka 7

Fotoiniciátor z príkladu	Množstvo (% hmotn.)	Počet priechodov (n) (20 m/min)	Tvrdosť *) po n	Tvrdosť *) po n + 1	Index žltnutia
E	2	2	69	91	7.2
1	2	2	124	134	8.3
22	2	3	81	112	7.8
E	1.25				
		2	139	148	7.5
1	0.75				
E	1.25				
		2	127	132	6.9
1	0.75				
E	1.25				
		2	127	132	6.9
22	0.75				

*) Tvrdosť zisťovaná kladivovým prístrojom

Príklad 45

Spôsob výroby flex grafickej tlačiarenskej dosky

a) 1.13 dielov ®Irganox 565 (antioxidačný prostriedok firmy Ciba-Geigy, Švajčiarsko), 0.03 diely ®Ceres Blank (pigment Sudan Black Nr. 86015 firmy Fluka, Švajčiarsko) a 0.6 % fotoiniciátora určeného na skúšanie sa rozpustí v 41.54 dieloch 1.6 -hexándioldiakrylátu (HDDA) pri miešaní počas 30 minút pri teplote najviac 50 °C. Ďalej sa 332.30 dielov ®Cariflex TR 1107 (blokový polymér z polyizoprénu a polystyrénu firmy Shell Chemie, Holandsko) taví s 2 g zvyšku počas 10 minút pri teplote 140 °C na kalandre na koži a pri teplote 110 °C sa nakvapká roztok HDDA. Kvapkanie trvá približne 15 minút. Potom sa celá formulácia homogenizuje ešte 15 minút pri teplote 100 °C na kalandre. Po vybraní z kalandra sa hrubá koža vloží medzi dve teflónové fólie a ochladí vo vodou chladenom lise pri tlaku 10 MPa. 70 g kože sa roztaví v 2 mm hrubom ráme lisu medzi dvomi polyesterovými fóliami s hrúbkou 76 μm a zlisuje na dosku s hrúbkou 2 mm tým, že sa „sendvič" najskôr zahrieva jednu minútu bez použitia tlaku medzi plochami lisu predhriatého na teplotu 90 °C a potom sa lisuje pri tlaku 20 MPa počas 10 minút. Potom sa „sendvič" ochladí najskôr na teplotu 15 °C na vodou chladenom lise počas 10 minút pri lisovacom tlaku 20 MPa a potom sa vyreže z lisovacieho rámu.

b) Teraz sa na stanovenie optimálneho času ožarovania na vytvorenie sokla dosky s obojstrannou polyesterovou fóliou odrežú pásiky s rozmerom 4 x 24 cm. Tieto pásiky sa ožarujú pod rôznymi maskami medzi 9 ožarovanými vrstvami vždy postúpne 20 sekúnd v ožarovacom zariadení BASF Nyloprit s trubicou W Nyloprit 2051. Pritom vzniknú na pásikoch vzorky vytvrdenia desiatich úsekov, ktoré zodpovedajú ožarovaniu počas 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 a 180 sekúnd. Dosky sa otáčajú a odkrýva sa stredný pásik so šírkou 1.5 cm v pozdĺžnom smere. Celá štruktúra sa prevrství fóliou transparentnou pre ultrafialové žiarenie, odsaje vo vákuu na ožarovacom kopírovacom stroji a ožaruje počas 6 minút. Ožiarené dosky sa vyvolajú, pričom nedostatočne zosieťovaná oblasť sa vymyje v rotačnej práčke BASF Nyloprint pri teplote 20 °C premývacím roztokom, ktorý tvorí zmes tetrachlóretylénu a n-butanolu v pomere 4 : 1. Doska sa suší v cirkulačnej sušiarni pri teplote 80 °C počas jednej hodiny a potom sa na fixáciu ponorí do 0.4 % roztoku

brómu a na 10 sekúnd ponorí do vodného roztoku 1.15 % tiosíranu sodného a uhličitanu sodného. Stredný pásik takto ošetrenej dosky sa vyhodnotí. Stanoví sa čas ožarovania, ktorý vedie k vytvoreniu sokla s hrúbkou 1400 μm (= čas ožarovania zadnej strany).

c) Kus sendvičovej dosky vyrobenej podľa a) sa celoplošne ožaruje počas ožarovania stanoveného podľa b) na vytvorenie sokla dosky. Potom sa doska otočí, polyesterová fólia sa odstráni a testovaný negatív sa zhotoví so 4 poliami. Ožarovaním 4 testovacích polí testovaného negatívu sa uskutoční postupne pri použití kotúčovej masky. Prvé pole sa ožaruje počas 6 minút a ožarovanie polí 2 až 4 sa zvyšuje vždy o jednu minútu. Vyvíjanie a fixácia dosky sa uskutoční tak, ako je popísané vyššie. Potom sa doska na oboch stranách celoplošne ožaruje ešte počas 6 minút. Stanoví sa čas ožarovania potrebný pre dosiahnutie hodnoty tonu 2 % (= doba ožarovania prednej strany). Výsledky sú uvedené v tabuľke 8.Tabuľka 8

Tabuľka 8

Zlúčenina z príkladu	Čas ožarovania zadnej strany (s)	Čas ožarovania prednej strany strany pri hodnote tonu 2 % (min)
1	80	7
8	80	8

Priemyselná využiteľnosť

Fotopolymerizovateľné zmesi sa môžu používať na rôzne účely, napríklad ako tlačiarenské farby, ako číre laky alebo ako biele laky, napríklad pre drevo a kovy, ako náterová hmota okrem iného pre papier, drevo, kov alebo plastickú hmotu, ako pestro pigmentované laky, ako náter pre stavby a pouličné značenie vytvrditeľné denným svetlom, na výrobu čírych alebo pigmentovaných vodných disperzií, na fotografické reprodukčné spôsoby, pre spôsoby zobrazovania alebo na výrobu tlačiarenských dosiek, ktoré sa môžu vyvíjať organickými rozpúšťadlami alebo vo vodne alkalickom prostredí, na výrobu masiek pre sieťovú tlač, ako zubné výplne, ako lepidlá, ako leptané alebo permanentné rezistory a ako masky zastavujúce leptanie pre tlakové elektronické spoje, na výrobu trojrozmerných

predmetov vytvrdzovaním hmoty (ultrafialovým žiarením v transparentnej forme) alebo podľa stereo litografického spôsobu, ako je napríklad popísaný v US patente č. 4 575 , na výrobu kombinovaných technických materiálov (napríklad styrénom modifikovaných polyesterov, ktoré prípadne môžu obsahovať sklenú výplň alebo iné pomocné látky) a iných hrubo vrstvových hmôt, na povrstvenie alebo nepriepustnému uzavretiu elektronických častí alebo ako povlaky pre optické vlákna.

Fotovytvrditeľné zmesi podľa tohoto vynálezu sa hodia napríklad ako látky na povrstvenie substrátov všetkých druhov, napríklad papiera, keramiky, plastických hmôt, ako polyesteru a filmu z acetátu celulózy a tiež kovov, ako medi a hliníka, pri ktorých sa má fotopolymerizáciou vytvoriť ochranná vrstva alebo zaistiť zobrazenie.

Povrstvenie substrátu sa môže realizovať, ak sa kvapalná zmes, roztok alebo suspenzia nanesie na substrát. To sa realizuje napríklad máčaním, nanášaním štetcom alebo nanášaním pomocou reverzného valca. Nanesené množstvo (hrúbka vrstvy) a druh substrátu (látka nesúca vrstvu) sú nezávislé od požadovanej oblasti aplikácie. Ako látka nesúca vrstvu pre fotografický informačný záznam slúži napríklad fólia z papiera opatreného vrstvou polyesteru, acetátu celulózy alebo plastickej hmoty, pre ofsetové tlačiarenské formy zvláštnym spôsobom spracovaný hliník a na výrobu tlačených spojov meďou kašírované lamináty. Hrúbka vrstvy pre fotografické materiály a ofsetové tlačiarenské formy je všeobecne približne od 0.5 do asi 10 μm. Pri spoločnom použití rozpúšťadla sa toto rozpúšťadlo odstraňuje po povrstvení.

Veľký význam má fotovytvrdzovanie pre tlačiarenské farby, pretože čas sušenia spojiva je rozhodujúcim faktorom pre rýchlosti produkcie grafických výrobkov a má mať rádovo veľkosť zlomkov sekúnd. Predovšetkým pre ofsetovú tlač majú význam farby vytvrditeľné ultrafialovým žiarením.

Zmesi podľa tohoto vynálezu sa dobre hodia tiež na výrobu tlačiarenských dosiek pre flex tlač alebo kníh tlač. Pritom sa používajú napríklad zmesi rozpustných polyamidov s priamym reťazcom alebo styrénbutadiénového kaučuku s fotopolymerizovateľnými monomérmi, napríklad akrylamidy alebo akrylestery

s fotoiniciátorom. Filmy a dosky z týchto systémov (vlhké alebo suché) sa osvetlia cez negatív (alebo pozitív) tlačiarenskej predlohy a nevytvrdená časť sa nakoniec eluuje vhodným rozpúšťadlom. Vyvíjanie sa môže realizovať ako v organickom rozpúšťadle, tak tiež vo vodnom alkalickom prostredí.

Ďalšou oblasťou použitia fotovytvrdzovania je povrstvovanie kovov, napríklad pri lakovaní plechov, trubiek, krabíc alebo uzáverov fliaš, rovnako ako fotovytvrdzovanie pri povrstvení plastických hmôt, napríklad podlahových plôch alebo obkladových stien na báze polyvinylchloridu.

Príkladom pre fotovytvrdzovanie povrstveného papiera je bezfarebné lakovanie etikiet, obalov gramofónových platní alebo obalov kníh.

Dôležité je tiež použitie fotovytvrditeľných zmesí pre spôsoby zobrazenia a na optickú výrobu informačných nosičov Pritom sa vrstva nanesená na nosnú látku (vlhká alebo suchá) ožaruje cez foto masku krátkovlnným žiarením a neožiarená časť vrstvy sa odstráni pôsobením rozpúšťadla (vyvíjajúceho činidlo). Nanesenie fotovytvrditeľnej vrstvy sa môže realizovať tiež elektrickým spôsobom vylučovania na kov. Ožiarené miesta polymérne zosieťujú, tým sa stanú nerozpustnými a zostanú na nosnej látke. Pri zodpovedajúcom vyfarbení vzniká viditeľný obraz. V nosnej látke je metalizovaná vrstva, tak sa môže po ožiarení a vyvolaní na neosvetlených miestach odleptať kov alebo sa kov zosilní galvanizáciou. Týmto spôsobom sa vyrábajú tlačené elektronické spoje a fotorezistory.

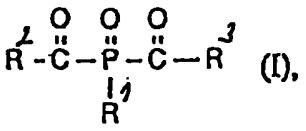
Polymerizácia sa realizuje sebe známymi spôsobmi fotopolymerizačného ožarovania slnečným svetlom alebo žiarením, ktoré je bohaté v krátkovlnnej oblasti. Ako zdroje žiarenia sú vhodné napríklad stredne tlakové, vysoko tlakové alebo nízko tlakové ortuťové žiariče super aktínickej trubice s luminiscenčnou látkou, zdroje svetla na báze halogenidu kovov alebo lasery, ktorých emisné maximum je v oblasti od 250 do 450 μm. Žiarenie vyžarované laserovým zdrojom má prednosť v tom, že nie je potrebná maska, preto tiež môže laserové žiarenie písať riadeným laserovým lúčom priamo na fotovytvrditeľnú vrstvu. V prípade kombinácie s fotosenzibilizačným činidlom sa môže použiť tiež dlhovlnné žiarenie alebo laserové žiarenie až do vlnovej dĺžky 600 nm.

Predmetom vynálezu je tiež spôsob fotopolymerizácie zlúčenín s etylenicky nenasýtenými dvojitými väzbami, ktorý spočíva v tom, že sa zmes, ako je popísané vyššie, ožaruje žiarením s vlnovou dĺžkou v rozsahu od 200 do 600 nm.

Fotoiniciátory podľa tohoto vynálezu majú vysokú reaktivitu a pri ich použití sa získavajú lakované povrchy s dobrou hodnotou lesku. Kvôli malému sklonu žltnutia sú zlúčeniny podľa tohoto vynálezu predovšetkým vhodné na použitie v bielych lakoch, ich schopnosť umožňuje vytvrdiť tenké vrstvy, ktoré sa používajú na výrobu tlačiarenských dosiek a technických materiálov. Lakovaním vytvrditeľných zmesí podľa tohoto vynálezu na dennom svetle sa môže ich tvrdosť zvýšiť a môže ešte ďalej poklesnúť hodnota zmeny sfarbenia.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca I



(I),

v ktorom

R^1 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, cyklopentylovú skupinu alebo cyklohexylovú skupinu a

R^2 a R^3 predstavujú nezávisle na sebe fenylovú skupinu, ktorá nie je substituovaná alebo je jeden až štyrikrát substituovaná alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka.

2. Alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca I, podľa nároku 1, kde R^2 a R^3 sú rovnaké.

3. Alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca I, podľa nároku 1, kde R^1 predstavuje alkylovú skupinu s 1 až 18 atómami uhlíka, predovšetkým alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka alebo cyklohexylovú skupinu a R^2 a R^3 predstavujú fenylovú skupinu substituovanú alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka.

4. Alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca I, podľa nároku 3, kde R^1 predstavuje alkylovú skupinu so 4 až 8 atómami uhlíka alebo cyklohexylovú skupinu.

5. Alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca I podľa nároku 2, kde R^2 a R^3 predstavujú fenylovú skupinu substituovanú v polohách 2, 6- alebo 2, 4,6-.

6. Alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca I podľa nároku 2, kde R^2 a R^3 predstavujú fenylovú skupinu, ktorá je substituovaná alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a/alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka.

7. Alkylbisacylfosfínoxidy všeobecného vzorca I podľa nároku 6, kde R^2 a R^3 predstavujú fenylovú skupinu, ktorá je substituovaná alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, predovšetkým metoxy skupinou.

8. Zmes, vyznačujúca sa tým, že obsahuje:

   a) aspoň jednu etylenicky nenasýtenú fotopolymerizovateľnú zlúčeninu a

   b) ako fotoiniciátor aspoň jeden alkylbisacylfosfínoxid všeobecného vzorca I, podľa nároku 1.

9. Zmes podľa nároku 8, vyznačujúca sa tým, že obsahuje zložku b) v množstve od 0,05 do 15 % hmotn., predovšetkým od 0,2 do 5 % hmotn., vzťahujúce sa na zmes.

10. Použitie zlúčenín podľa nároku 1 ako fotoiniciátorov na fotopolymerizáciu etylénických nenasýtených zlúčenín.

11. Použitie zmesi podľa niektorého z nárokov 8 a 9 na výrobu náterových hmôt, predovšetkým bielych lakov na drevo a nátery kovov alebo čírych lakov, na výrobu pestro pigmentovaných lakov, na výrobu čírych alebo pigmentovaných vodných disperzií, na výrobu tlačiarenských farieb, na výrobu trojrozmerných predmetov vytvrdzovaním hmoty alebo stereo litograficky, na výrobu hmôt pre zubné výplne, na výrobu kombinovaných technických materiálov, na výrobu tlačených dosiek, na výrobu masiek pre sieťovú tlač, na výrobu fotorezistora pre tlačené elektronické spoje, na výrobu lepidiel, ako povlak pre optické vlákna alebo na povrstvenie alebo nepriepustné uzavretie elektronických častí.

12. Použitie podľa nároku 10 na vytvrdzovanie hmoty alebo stereolitografiu.