

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 244289 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438370**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.09 BUP 02/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.01.03 WUP 01/2024**

(51) MKP:

**C08F 2/48** (2006.01)

**C08K 5/3417** (2006.01)

**C08K 5/3435** (2006.01)

**C08K 5/47** (2006.01)

**C08K 5/55** (2006.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PAULINA BEDNARCZYK, Dębostrów, PL  
ALICJA BALCERAK, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL**

(54) Tytuł:

**Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów i jego zastosowanie**

**PL 244289 B1**

## Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy układu fotoinicjującego polimeryzację rodnikową i jego zastosowania zwłaszcza do zastosowania w przypadku fotoutwardzania cienkich filmów polimerowych na bazie akrylanów, jak np.: kleje, wypełnienia stomatologiczne, farby drukarskie, lakiery i inne powłoki z tworzyw sztucznych.

Fotopolimeryzacja odgrywa istotną rolę w produkcji różnego rodzaju tworzyw polimerowych o pożądanych właściwościach użytkowych. Wzrastające zainteresowanie procesami fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej wynika z szeregu zalet tej technologii, wśród których wymienić można, np.: wysoką wydajność reakcji, energooszczędność oraz możliwość stosowania bezrozpuszczalnikowych kompozycji polimeryzujących. Procesy polimeryzacji rodnikowej inicjowanej fotochemicznie odgrywają bardzo ważną rolę w opracowywaniu nowych klejów, lakierów, powłok fotoutwardzalnych, druku 3D, farb drukarskich, hydrożeli wypełnień stomatologicznych i wielu innych (J. Ortyl, M. Topa, I. Kamińska-Borek, R. Popielarz, Mechanism of interaction of aminocoumarins with reaction medium during cationic photopolymerization of triethylene glycol divinyl ether, *Eur. Polym. J.*, 2019, **116**, 45–55).

Istotną rolę w procesie fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej odgrywają układy fotoinicjujące. Etap inicjacji reakcji polimeryzacji wymaga zwykle zastosowania odpowiedniego fotoinicjatora. Wprowadzenie do układu fotoinicjującego barwnika jako absorbera promieniowania umożliwia przesunięcie czułości fotoinicjatora w kierunku fal dłuższych. Poszukiwanie nowych, wysokowydajnych układów fotoinicjujących jest przedmiotem zainteresowania szerokiej grupy naukowców (A. Balcerak, J. Kabatc, The photooxidative sensitization of bis(*p*-substituted diphenyl)iodonium salts in the radical polymerization of acrylates, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28490).

W zależności od ilości składników, układy fotoinicjujące można podzielić na trzy grupy: jedno-składnikowe, dwuskładnikowe oraz wieloskładnikowe. W literaturze opisanych jest wiele przykładów dwuskładnikowych układów fotoinicjujących składających się z barwnika pełniącego rolę absorbera promieniowania (sensybilizator) oraz koinicjatora jako donora lub akceptora elektronu (J. Lalevée, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, X. Allonas and J. P. Fouassier, Radical photopolymerization reactions under air upon lamp and diode laser exposure: The input of the organosilane radical chemistry, *Prog. Org. Coat.*, 2011, **70**, 83–90). Rolę absorbera promieniowania w dwuskładnikowym układzie fotoinicjującym polimeryzację rodnikową mogą pełnić barwniki ksantenowe, ketokumaryny, barwniki ksantenowe oraz skwaryny. Barwniki skwarynowe zyskują na znaczeniu z uwagi na absorpcję promieniowania również w zakresie widzialnym. Związki te zaliczane są do grupy barwników polimetinowych i otrzymywane są w wyniku reakcji kondensacji kwasu kwadratowego z różnymi związkami elektronodonorowymi, jak np.: benzotiazole, indole czy azulen. Charakterystyczną cechą tych związków są wysokie molowe współczynniki ekstynkcji oraz wysokie wartości wydajności kwantowej fluorescencji, a także fotostabilność (L. Hu, Z. Yan, H. Xu, Advances in synthesis and application of near-infrared absorbing squaraine dyes, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 7667–7676). Popularnymi związkami pełniącymi rolę koinicjatorów w układach fotoinicjujących są sole *N*-alkoksoniowe. Jedną z metod otrzymywania tego typu związków jest reakcja *N*-tlenku heterocyklicznej zasady z czynnikiem alkilującym. W literaturze można znaleźć wiele przykładów syntezy nowych soli *N*-alkoksoniowych (E. D. Lorange, W. H. Kramer, I. R. Gould, Kinetics of reductive N-O bond fragmentation: The role of a conical intersection, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 15225–15238).

Dwuskładnikowe układy fotoinicjujące składające się z różnych 1,3-bis[*p*-podstawionych pochodnych (fenyloamino)]skwaryny jako sensybilizatora oraz komercyjnie dostępnego koinicjatora w postaci tetrafluoroboranu *N*-metoksy-4-fenylpirydyniowego opisuje w publikacji Kabatc i współautorzy. Stopień konwersji monomeru w tym przypadku zawiera się w przedziale od 20% do około 68% (J. Kabatc, K. Kostrzewska, K. Jurek, M. Kozak, A. Balcerak, Ł. Orzeł, New squaraine-based two-component initiation systems for UV-blue light induced radical polymerization: Kinetic and time-resolved laser spectroscopy studies, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 471–484). W artykule *Recent advances on squaraine-based photoinitiators of polymerization* Giacoletto i współpracownicy opisują ostatnie doniesienia dotyczące układów fotoinicjujących składających się z barwnika skwarynowego jako sensybilizatora oraz różnych związków pełniących rolę koinicjatorów. Zespół badawczy określa efektywność fotoinicjatorów opartych na skwarynach (N. Giacoletto, M. Ibrahim-Ouali, F. Dumur, Recent advances on squaraine-based photoinitiators of polymerization, *Eur. Polym. J.*, 2021, **150**, 110427).

Problemem technicznym dotychczasowych rozwiązań jest ograniczona ilość fotoinicjatorów rodnikowych, stąd prezentowany w niniejszym wynalazku układ inicjujący poszerza spektrum skutecznych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej akrylanów.

Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów, według wynalazku składający się z sensybilizatora i koinicjatora, charakteryzuje się tym, że sensybilizator, będący pochodną kwasu kwadratowego ma postać o wzorze I a koinicjator będący pochodną soli *N*-alkoksylovej ma strukturę o wzorze II. Pochodna kwasu kwadratowego stanowi donor elektronu a sól *N*-alkoksylovej jest akceptorem elektronu.

Zastosowanie układu fotoinicjującego polimeryzację rodnikową akrylanów, według wynalazku, składającego się z sensybilizatora i koinicjatora do fotosieciowania filmów polimerowych na bazie akrylanów, charakteryzuje się tym, że sensybilizator ma postać o wzorze I a koinicjator ma strukturę o wzorze II, zaś układ dodaje się w ilości 0,1 do 10% wagowych w stosunku do wszystkich składników kompozycji fotoutwardzalnej. Inicjowanie reakcji polimeryzacji wymaga naświetlania filmu polimerowego i przebiega w temperaturze pokojowej.

Zaletą wynalazku jest uzyskanie układu, który umożliwia szybkie usieciowanie cienkich filmów polimerowych na bazie akrylanów i otrzymania dobrych właściwości usieciowanych polimerów.

Wynalazek ilustrują bliżej poniższe przykłady wykonania i rysunek, na którym wskazano wzory sensybilizatora (wzór I) i koinicjatora (wzór II).

#### Przykład 1

Układ fotoinicjujący polimeryzację zawierający sensybilizator o strukturze określonej wzorem I o stężeniu 0,1% wag. i koinicjator o wzorze II o stężeniu 1% wag. oraz rozpuszczalnik 1-metylo-2-pirolidon (MP) w ilości 0,2 ml, który zastosowano w kompozycji akrylanowej składającej się z 1 ml oligomeru uretanoakrylanowego (Ebecryl 4859, Allex) i 0,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA). Przygotowaną mieszaninę układu fotoinicjującego i kompozycji akrylanowej rozprawa dzono w postaci cienkiego filmu polimerowego przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości warstwy 120  $\mu\text{m}$  (Byk, Gardner) a następnie utwardzono przy pomocy lampy OmniCure S2000 (Lumen Dynamics Group Inc.) emitującej promieniowanie z zakresu 300–600 nm o natężeniu 50 mWxcm<sup>-2</sup>. Po kilku sekundach obserwuje się utwardzenie filmu polimerowego z utworzeniem potencjalnej powłoki lakierowej.

#### Przykład 2

Układ fotoinicjujący polimeryzację zawierający sensybilizator o strukturze określonej wzorem I o stężeniu 0,3% wag. i koinicjator o wzorze II o stężeniu 1% wag. oraz rozpuszczalnik 1-metylo-2-pirolidon (MP) w ilości 0,2 ml, który zastosowano w kompozycji akrylanowej składającej się z 1 ml oligomeru uretanoakrylanowego (Ebecryl 4859, Allex) i 0,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA). Przygotowaną mieszaninę układu fotoinicjującego i kompozycji akrylanowej rozprawa dzono w postaci cienkiego filmu polimerowego przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości warstwy 120  $\mu\text{m}$  (Byk, Gardner) a następnie utwardzono przy pomocy lampy OmniCure S2000 (Lumen Dynamics Group Inc.) emitującej promieniowanie z zakresu 300–600 nm o natężeniu 50 mWxcm<sup>-2</sup>. Po kilku sekundach obserwuje się utwardzenie filmu polimerowego z utworzeniem potencjalnej powłoki lakierowej.

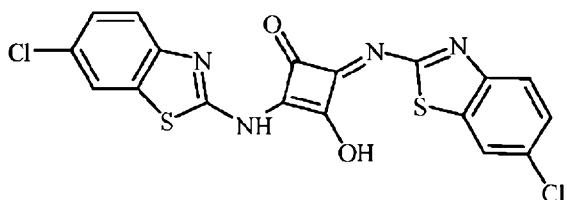
#### Przykład 3

Układ fotoinicjujący polimeryzację zawierający sensybilizator o strukturze określonej wzorem I o stężeniu 0,3% wag. i koinicjator o wzorze II o stężeniu 2% wag. oraz rozpuszczalnik 1-metylo-2-pirolidon (MP) w ilości 0,2 ml, który zastosowano w kompozycji akrylanowej składającej się z 1 ml oligomeru uretanoakrylanowego (Ebecryl 4859, Allex) i 0,8 ml triakrylanu 2-etylo-2-(hydroksymetylo)-1,3-propanodiolu (TMPTA). Przygotowaną mieszaninę układu fotoinicjującego i kompozycji akrylanowej rozprawa dzono w postaci cienkiego filmu polimerowego przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości warstwy 120  $\mu\text{m}$  (Byk, Gardner) a następnie utwardzono przy pomocy lampy OmniCure S2000 (Lumen Dynamics Group Inc.) emitującej promieniowanie z zakresu 300–600 nm o natężeniu 30 mWxcm<sup>-2</sup>. Po kilku sekundach obserwuje się utwardzenie filmu polimerowego z utworzeniem potencjalnej powłoki lakierowej.

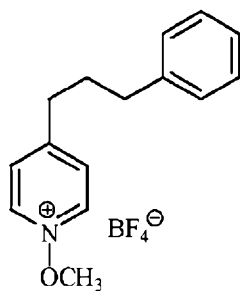
## Zastrzeżenia patentowe

1. Układ fotoinicjujący polimeryzację rodnikową akrylanów składający się z sensybilizatora i koinicjatora, **znamienny tym**, że sensybilizator ma postać o wzorze I a koinicjator ma strukturę o wzorze II.
2. Zastosowanie układu fotoinicjującego polimeryzację rodnikową akrylanów składającego się z sensybilizatora i koinicjatora do fotosieciowania filmów polimerowych na bazie akrylanów, **znamiennie tym**, że sensybilizator ma postać o wzorze I a koinicjator ma strukturę o wzorze II, zaś układ dodaje się w ilości 0,1 do 10% wagowych w stosunku do wszystkich składników kompozycji fotoutwardzalnej, a sieciowanie prowadzi się z użyciem promieniowania UV i w temperaturze pokojowej.

## Rysunki



### Wzór I



### Wzór II