



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012139565/04, 23.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.02.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.02.2010 DK PA201070065;
07.01.2011 DK PA201170007

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2014 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 20.01.2016 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4602097 A1, 22.07.1986. GB 2454579 A, 13.05.2009. WO 97/49664 A1, 31.12.1997. RU 2348652 C2, 10.03.2009. Stephen Davidson R et al: "Type II polymeric photoinitiators (polyetherimides) with built-in amine synergist", Journal of photochemistry and photobiology, A: Chemistry, 25.10.1995, vol.91 no. 2, p. 153-163. Wang Y et al: "Novel polymeric (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 24.09.2012

(86) Заявка РСТ:
DK 2011/050055 (23.02.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/103878 (01.09.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

НИЛЬСЕН Христиан Б. (DK),
МАДСЕН Нильс Йорген (DK),
ЙЕРГЕНСЕН Кристина Май (DK)

(73) Патентообладатель(и):

КОЛОПЛАСТ А/С (DK)

(54) ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к фотоинициатору на основе полиалкилового простого эфира общей формулы I

$$R_1(A_1)_r - (R_2(A_2)_m - O)_o - (R_3(A_3)_n - O)_p - R_4(A_4)_s \quad I,$$

где R_2 представляет собой $-CH_2CH_2-$ и R_3 представляет собой $-CH_2CH_2-$; R_1 представляет собой OH; R_4 представляет собой H; o и p каждый

является действительными числами в интервале 0-5000 при условии, что $o+p>0$; m и n каждый является действительными числами в интервале 0-10, при условии, что $m+n>0$; r и s каждый является действительными числами в интервале 0-5; и A_1, A_2, A_3 и A_4 являются одинаковыми или разными бензофеноновыми фрагментами фотоинициатора. Описанные фотоинициаторы

обеспечивают отверждение окружающей матрицы, а также могут самоотверждаться, поскольку представляют собой полимеры. 10 з.п. ф-лы, 5 ил., 1 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

photoinitiators comprising of side-chain benzophenon and coinitiator amine: Photochemical and photopolymerization behaviors", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD., 01.02.2009, vol. 45, no. 2, p. 437-447. Corrales T et al: "Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances", Journal of photochemistry and photobiology, A: Chemistry, 01.01.2003, vol. 159, no. 2, p. 103-114.

R U 2 5 7 2 8 3 9 C 2

R U 2 5 7 2 8 3 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 2/48 (2006.01)*C08F* 2/50 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012139565/04, 23.02.2011

(24) Effective date for property rights:
23.02.2011

Priority:

(30) Convention priority:
23.02.2010 DK PA201070065;
07.01.2011 DK PA201170007

(43) Application published: 27.03.2014 Bull. № 9

(45) Date of publication: 20.01.2016 Bull. № 2

(85) Commencement of national phase: 24.09.2012

(86) PCT application:
DK 2011/050055 (23.02.2011)(87) PCT publication:
WO 2011/103878 (01.09.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

NIL'SEN Khristian B. (DK),
MADSEN Nil's Jorgen (DK),
JERGENSEN Kristina Maj (DK)

(73) Proprietor(s):

KOLOPLAST A/S (DK)

(54) POLYMER PHOTOINITIATORS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to photoinitiator, based on polyacryl ether of general formula I $R_1(A_1)_r-(R_2(A_2)_m-O)-(R_3(A_3)_n-O)_p-R_4(A_4)_s$ I, where R_2 represents $-CH_2CH_2-$ and R_3 represents $-CH_2CH_2-$; R_1 represents OH; R_4 represents H; o and p each is a real number in the interval 0-5000 on condition that $o+p>0$;m and n each is a real number in the interval 0-10 on condition that $m+n>0$; r and s each is a real number in the interval 0-5; and A_1, A_2, A_3 and A_4 are similar or different benzophenone photoinitiator fragments.

EFFECT: described photoinitiators provide hardening of surrounding matrix, and being polymers are also capable of self-hardening.

11 cl, 5 dwg, 1 tbl, 1 ex

C 2
6 3 8 2 7 5 2
R UR U
2 5 7 2 8 3 9
C 2

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к новым полимерным фотоинициаторам, а также их применению и способам получения полимерных фотоинициаторов, имеющих полиалкиловый простой эфир в качестве интегральной части его полимерной системы. 5
Фрагменты фотоинициатора представляют собой «подвешенные» группы на основной цепи полимера.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Отверждение покрытий с помощью ультрафиолетового (УФ) излучения требует эффективных способов инициирования химических реакций, ответственных за процесс 10 отверждения. Сшивка полимерного материала путем образования активных радикалов при облучении УФ светом широко используется в производстве гидрогелей для покрытий для медицинского оборудования. Кроме того, в лакокрасочной индустрии применяют иницируемое УФ отверждение акрилатов, при котором во многих случаях используют фотоинициаторы. Эти два примера иллюстрируют разнообразие 15 отверждаемых с помощью УФ покрытий, в которых до настоящего времени активный в отношении УФ компонент в рецептуре покрытия основывается на молекулах с относительно низкой молекулярной массой. Активные в отношении УФ компоненты отчасти свободны диффундировать к поверхности отверждаемого материала, тем самым делая эти вещества незащищенными от воздействия окружающей среды. 20 Фотоинициаторы с более высокой молекулярной массой, в частности, полимерные фотоинициаторы, имеют относительно более высокие характеристические вязкости, что, скорее всего, приводит к более долгим временам диффузии сквозь матрицу. Вследствие этого уменьшается миграция активных в отношении УФ веществ к поверхности при использовании полимерных фотоинициаторов в отличие от 25 фотоинициаторов с меньшей молекулярной массой. Малое количество источников в научных и патентных публикациях по теме полимерных фотоинициаторов предполагает, что развитие таких полимеров может привести к новым применениям и к решениям уже существующих потребностей, как например предоставлению материала с пренебрежимо малой миграцией веществ к поверхности. Существующие литературные 30 источники, описываемые ниже, обрисовывают в общих чертах предшествующую работу в области полимерных фотоинициаторов, уделяя особое внимание работе, имеющей отношение к фотоинициаторам с основной цепью на основе полиалкилового простого эфира.

Некоторые описания полимерных фотоинициаторов встречаются в научной 35 литературе, где, например, 4-амино-4'-[4-аминотиофенил]бензофенон полимеризуют с толуол-2,4-диизоцианатом (J. Wei, H. Wang, J. Yin *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45 (2007), 576-587; J. Wei, H. Wang, X. Jiang, J. Yin, *Macromolecules*, 40 (2007), 2344-2351). Примеры использования этого фотоинициатора для полимеризации акрилатов также приведены в этой работе. Похожая стратегия также описывается в публикации J. Wei, 40 F. Liu, *Macromolecules*, 42 (2009), 5486-5491, где 4-[(4-малеимидо)тиофенил]бензофенон синтезировали и полимеризовали с получением макромолекулярного фотоинициатора.

Разнообразные полимерные фотоинициаторы, отличные от основанных на бензофеноне структурах, обсуждаются в публикации T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 159 (2003), 103-114. Полимеры с 45 функциональными группами тиоксанта, бензила, антрахинона, камфорхинона, эфира бензоина, ацилфосфиноксида и силана в макромолекулах описываются с точки зрения их эффективности по сравнению с их низкомолекулярными аналогами. В некоторых примерах фотоиницирующая активность полимерных фотоинициаторов была на

порядок выше, чем у смеси соответствующих низкомолекулярных аналогов. Это увеличение активности в определенном случае было приписано эффективному переносу энергии между различными фрагментами, присутствующими в полимерной цепи. Другим объяснением может быть предотвращение рекомбинации радикалов, образующихся на участках молекулы фотоинициатора, поскольку инициаторы «привязаны» к полимерной цепи.

Некоторые патентные источники описывают полимерные фотоинициаторы. Один пример может быть найден в US 2007/0078246, где различные системы из ароматических кетонов замещают на силоксановой полимерной цепи. Скорости реакции фотополимеризации затем используют для подтверждения улучшения характеристик полимерных фотоинициаторов по сравнению с низкомолекулярными аналогами.

В качестве дальнейшего примера, производные бензофенона с «подвешенными» заместителями в виде алкилового простого эфира описаны в WO 96/33156, но основные описанные свойства относятся к миграции фотоинициаторов к поверхности покрытия. Бензофеноны не являются повторяющимися звеньями в полимере, и описанные в WO 96/33156 полимеры могут рассматриваться как таковые с функциональными фрагментами бензофенона на концах цепи.

Родственный тип фотоинициаторов описан в WO 2009/060235, где фрагменты тиоксанта присоединены к олигомерной основной цепи. Здесь в частности указано, что тиоксантоновые полимерные фотоинициаторы имеют молекулярную массу ниже 2000 г/моль.

Несколько фотоинициаторов (например, бензофенон, антрахинон) с «подвешенными» полиалкиловыми простыми эфирами описаны в WO 97/49664. Общей чертой этих фотоинициаторов является то, что присоединенные к фотоинициатору фрагменты полиэтиленгликоля имеют предпочтительную молекулярную массу в диапазоне от 150 до 900 Да, и, более того, только один фрагмент фотоинициатора присутствует в каждом полимерном фотоинициаторе.

Подобные структуры, родственные фотоинициаторам, описанным в WO 96/33156, описаны в WO 98/51759, где представлены производные бензофенона с «подвешенными» алкиловыми простыми эфирными группами. Основное внимание в описанном в WO 98/51759 изобретении уделяется ингибированию кислородом и низким миграционным свойствам фотоинициатора.

В WO 03/033492 раскрыты тиоксантоновые производные, присоединенные к полигидроксилированному остатку. Однако данные полигидроксилированные группы имеют не более 6 гидроксигрупп, присутствующих в цепи.

В качестве последнего примера полимерных фотоинициаторов, описанных в патентной литературе, US 4602097 приводит детали изобретения, относящегося к водорастворимым фотоинициаторам, где два фрагмента фотоинициатора соединены мостиковой связью через полиалкиловый простой эфир достаточной длины для того, чтобы сделать его водорастворимым.

Общим для всех изобретений из патентных источников, описанных выше, является то, что активные фотоинициаторные участки присутствуют в концевых группах, например, полиэтиленгликоля, который не включен в настоящее изобретение. Настоящее изобретение описывает полимерные инициаторы, в которых сами фрагменты фотоинициатора являются интегральной частью повторяющегося звена в полимерном фотоинициаторе.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью осуществления данного изобретения является предоставление новых

полимерных фотоинициаторов, а также средств и способов их производства. Это изобретение также предоставляет способ отверждения композиции матрицы и отверждаемую композицию матрицы, получаемую указанным способом.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Одним аспектом данного изобретения является обеспечение доступа к полимерным фотоинициаторам с общей структурой, показанной на Фигуре 1, и, в частности, к системам, в которых в качестве основной цепи полимера используют полиалкиловый простой эфир, к которому ковалентно присоединяют «подвешенные» фрагменты фотоинициаторов.

10 Так, в более широком аспекте данное изобретение относится к фотоинициаторам на основе полиалкилового простого эфира общей формулы I



15 где R_2 и R_3 независимо в каждом случае представляют собой одинаковые или разные, линейные или разветвленные алкиленовые или циклоалкиленовые группы; где R_2 и R_3 могут быть замещены одним или несколькими заместителями, выбранными из CN; азидов; сложных эфиров; простых эфиров; амидов; атомов галогенов; сульфонов; сульфоновых производных; NH_2 или $Nalk_2$, где alk представляет собой любую C_1-C_8 нормальную алкильную группу, C_3-C_8 разветвленную или циклическую группу;

20 R_1 и R_4 независимо в каждом случае представляют собой одинаковые или разные, линейные или разветвленные алкильные или циклоалкильные, или арильные группы или независимо в каждом случае выбраны из H, OH, CN, галогенов, аминов (например, $-NR'R''$, где R' и R'' представляют собой алкильные группы, соответственно C_1-C_{25} алкильные группы), амидов (например, $-CONR'R''$ или $R'CONR''$ -, где R' и R'' представляют собой алкильные группы, соответственно C_1-C_{25} алкильные группы), спиртов, эфиров, тиоэфиров, сульфонов и их производных, сульфоновой кислоты и её производных, сульфоксидов и их производных, карбонатов, изоцианатов, нитратов, акрилатов, полиэтиленов, полипропиленов, сложных полиэфиров, полиамидов, полиакрилатов и полиуретанов; и, если R_1 и R_4 представляют собой алкильные или арильные группы, они могут быть замещены одним или несколькими заместителями, выбранными из CN; OH; азидов; простых эфиров; сложных эфиров; амидов; атомов галогенов; сульфонов; сульфоновых производных; NH_2 или $Nalk_2$, где alk представляет собой любую C_1-C_8 нормальную алкильную группу, C_3-C_8 разветвленную или циклическую алкильную группу;

о и р каждый является действительными числами в интервале 0-5000 при условии, что $o+p>0$;

40 m и n каждый является действительными числами в интервале 0-10, при условии, что $m+n>0$;

г и s каждый является действительными числами в интервале 0-5; и

A_1 , A_2 , A_3 и A_4 являются одинаковыми или различными фрагментами фотоинициатора.

45 Индексы m, n, o, p, г и s в общей формуле I представляют среднее/суммарное и формула I, таким образом, представляет чередующиеся, периодические, статистические/неупорядоченные, блочные и привитые сополимеры. В качестве примера неупорядоченного сополимера можно привести сополимер АВАААВВВВАВА, имеющий

формулу A₇B₅.

Конкретный пример по формуле I в применении к фотоинициатору, описанному в настоящем изобретении, приведен на Схеме 1.

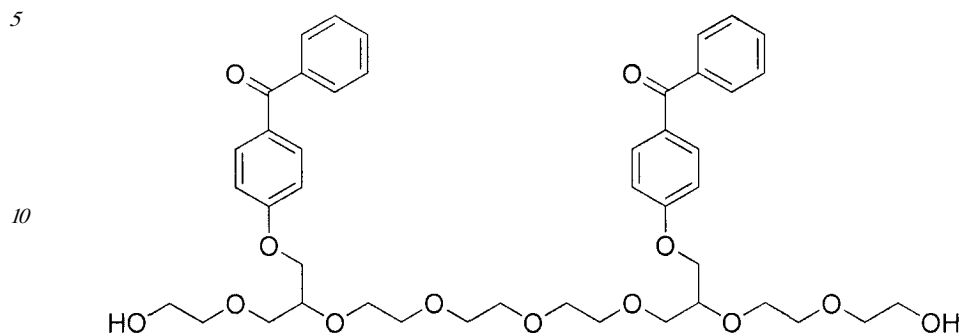


Схема 1: Пример применения формулы I к фотоинициатору. Формула I в таком случае записывается как $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPhCOPh}))_2\text{H}$ или как $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_{1.75}(\text{CH}_2\text{OPhCOPh})_{0.25}\text{O})_8\text{H}$.

R₂ и R₃ можно выбирать из любой алкиленовой группы, содержащей вплоть до 25 атомов углерода и включающей как разветвленные, так и нормальные алкиленовые группы. Иллюстративные алкиленовые группы включают, но без ограничения, метилен, этилен, пропилен, бутилен, пентилен, гексилен, гептилен, октилен, нонилен, в нормальных, вторичных, изо- и нео-присоединенных изомерах. Иллюстративные циклоалкиленовые группы включают, но без ограничения, циклопропилен, циклобутилен, циклопентилен и циклогексилен.

Как описано выше, алкиленовые группы R₂ и R₃ могут быть замещены, помимо фрагментов фотоинициатора, такими заместителями, как CN, азиды, сложные эфиры, простые эфиры, амиды, атомы галогенов, сульфоны, сульфоновые производные, NH₂ или Nalk₂. «alk» представляет собой любую C₁-C₈ нормальную алкильную группу, C₃-C₈ разветвленную или циклическую алкильную группу. Фрагменты фотоинициатора могут быть ковалентно связаны с R₂ и/или R₃ как обозначено в R₂(A₂)_m и R₃(A₃)_n, где A₂ и A₃ могут быть любым фрагментом фотоинициатора, описанным выше.

R₁ и R₄ могут независимо в каждом случае представлять собой одинаковые или разные, линейные или разветвленные алкильные или циклоалкильные группы. R₁ и R₄ можно выбирать из любой алкильной группы, имеющей до 25 атомов углерода и включающей как разветвленные, так и нормальные алкильные группы. Иллюстративные алкильные группы включают, но без ограничения, метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил в нормальных, вторичных, изо- и нео-присоединенных изомерах. Иллюстративные циклоалкильные группы включают, но без ограничения, циклопропил, циклобутил, циклопентил и циклогексил.

R₁ и R₄ можно выбирать из таких арильных групп, как любые ароматические углеводороды, содержащие вплоть до 20 атомов углерода. Иллюстративные и неограничивающие арильные группы включают фенил, нафтил, фуранил, тиофенил, пирролил, селенофенил и теллуорофенил. R₁ и R₄ могут представлять собой H, OH, CN, галогены, амины (например, -NR'R'', где R' и R'' представляют собой алкильные группы, соответственно C₁-C₂₅ алкильные группы), амиды (например, -CONR'R'' или R'CONR'', где R' и R'' представляют собой алкильные группы, соответственно C₁-C₂₅ алкильные

группы), спирты, эфиры, тиоэфиры, сульфоны и их производные, сульфоновую кислоту и ее производные, сульфоксиды и их производные, карбонаты, изоцианаты, нитраты, акрилаты. Кроме того, R_1 и R_4 можно выбирать из полимерных объектов, таких как полиакрилаты, полиэтилены, полипропилены, сложные полиэфиры, полиамиды и полиуретаны. Молекулярная масса указанного полимерного объекта обычно находится в диапазоне 50-50000 Да.

В некоторых случаях, если R_1 и R_4 представляют собой алкильные и арильные группы, они могут быть замещены, помимо фрагментов фотоинициатора, такими заместителями, как CN, OH, азиды, простые эфиры, сложные эфиры, амиды (например, $-\text{CONR}'\text{R}''$ или $\text{R}'\text{CONR}''$ -, где R' и R'' представляют собой алкильные группы, соответственно C_1 - C_{25} алкильные группы), атомы галогенов, сульфоны, сульфоновые производные, NH_2 или Nalk_2 , где alk представляет собой любую C_1 - C_8 нормальную алкильную группу, C_3 - C_8 разветвленную или циклическую алкильную группу. Фрагменты фотоинициатора могут быть ковалентно связаны с R_1 и/или R_4 как обозначено в $R_1(\text{A}_1)_m$ и $R_4(\text{A}_4)_n$, где A_1 и A_4 могут быть любым фрагментом фотоинициатора, описанным выше.

Индексы m, n, o и p такие, как определено ниже:

o и p каждый представляет собой действительное число из интервала 0-5000 при условии, что $o+p>0$;

m и n каждый представляет собой действительное число из интервала 0-10 при условии, что $m+n>0$;

g и s каждый представляет собой действительное число из интервала 0-5.

Соответственно, o и p имеют значение из интервала 0-3000, предпочтительно из интервала 0-2000. Соответственно, o и p каждый независимо имеет значение 1 или больше, например 10 или больше. Целые числа m и n могут иметь значение из интервала 0-8, предпочтительно из интервала 0-5 при условии, что $m+n>0$. Соответственно, $m+n \geq 1$. В определенном аспекте, $m=1$ и/или $n=1$. Если $m=1$ и $n=0$, соотношение o:p может быть не менее 1:1000, предпочтительно не менее 1:500.

Обычно g и s каждый имеет значение из интервала 0-4, предпочтительно из интервала 0-2. Соответственно, g и s независимо имеют значения 1 или больше, например 1 или 2.

Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира в соответствии с данным изобретением может иметь молекулярную массу от 5 кДа до 10000 кДа, предпочтительно от 10 кДа до 1000 кДа, более предпочтительно от 15 кДа до 500 кДа.

Фрагменты фотоинициатора можно выбирать из производных 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, бензофенона, тиоксантона, бензила, антрахинона, камфорхинона, эфира бензоина, ацилфосфиноксида и силана, но выбор фрагментов фотоинициатора не ограничен этими классами соединений. Одним таким примером фрагмента, потенциально представленного в полимерном фотоинициаторе, являются амины (например, $-\text{NR}'\text{R}''$, где R' и R'' представляют собой алкильные группы, соответственно C_1 - C_{25} алкильные группы). Подробные детали относительно отдельных фрагментов приведены ниже в разделе описания в детальном раскрытии данного изобретения.

Настоящее изобретение содержит аспекты формирования покрытия с помощью полимерных фотоинициаторов путем УФ отверждения композиции полимерного фотоинициатора и матрицы полимера и/или только полимерного фотоинициатора. Это применение распространяется, среди прочего, на краски и лаки, резины и защитные покрытия.

И в завершение, аспектом данного изобретения является применение только одного полимерного фотоинициатора в композиции покрытия, исключая тем самым

необходимость смешивать фотоинициатор с матрицей в композиции покрытия.

ПОЯСНЕНИЯ К ФИГУРАМ

Фиг. 1 иллюстрирует общий мотив полимерных фотоинициаторов, в котором фрагменты фотоинициатора «подвешены» к полиалкиловому простому эфиру.

5 Фиг. 2 показывает ^1H -ЯМР спектр сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона, полученного с использованием процесса полимеризации, приведенного для 1.

10 Фиг. 3 показывает ^1H -ЯМР спектр сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона, полученного с использованием процесса полимеризации, приведенного для 2.

Фиг. 4 показывает профиль отверждения чистого сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона (1) при 120°C .

15 Фиг. 5 показывает профиль отверждения чистого сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона (2) при 120°C .

ДЕТАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение обеспечивает изготовление и применение полимерных фотоинициаторов.

Фотоинициатор и фрагменты фотоинициатора

20 В настоящем изобретении фотоинициатор определяется как вещество (отличное от реагента), которое при поглощении света образует реакционноспособные частицы (ионы или радикалы) и инициирует одну или несколько химических реакций или превращений. Одним предпочтительным свойством фотоинициатора является хорошее перекрывание между спектром источника УФ света и спектром поглощения фотоинициатора. Другим требуемым свойством является незначительное перекрывание
25 или отсутствие такового между абсорбционным спектром фотоинициатора и объединенными собственными спектрами поглощения других компонентов матрицы. Интересующим свойством также является хорошая совместимость полимерного фотоинициатора с матрицей, содержащей подлежащий отверждению материал.

30 В осуществлении фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира, согласно изобретению, A_1 , A_2 , A_3 и A_4 представляют собой одинаковые или разные фрагменты фотоинициатора, выбранные из группы, состоящей из эфиров бензоина, фенилгидроксиалкилкетонов, фениламиноалкилкетонов, бензофенонов, тиоксантонов, ксантонов, акридонов, антрахинонов, флуоренонов, дибензосуберонов, бензилов,
35 бензилкеталей, α -диалкоксияцетофенонов, α -гидроксиалкилфенонов, α -аминоалкилфенонов, ацилфосфиноксидов, фенилкетокумаринов, силана, малеимидов и их производных. Фрагменты фотоинициатора A_1 , A_2 , A_3 и A_4 могут также содержать производные перечисленных фрагментов фотоинициатора.

40 В осуществлении фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира, согласно изобретению, A_1 , A_2 , A_3 и A_4 представляют собой одинаковые или разные фрагменты фотоинициатора, выбранные из группы, состоящей из 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, бензофенона, тиоксантона, бензила, антрахинона, камфорхинона, эфира бензоина, ацилфосфиноксида, силана и их производных. Фрагменты фотоинициатора A_1 , A_2 , A_3 и A_4 могут также содержать производные перечисленных фрагментов
45 фотоинициатора.

В одном осуществлении фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира согласно изобретению, A_1 , A_2 , A_3 и A_4 представляют собой одинаковые фрагменты

фотоинициатора. Однако A_1 , A_2 , A_3 и A_4 могут быть по меньшей мере двумя различными фрагментами фотоинициатора.

Соответственно по меньшей мере один из A_1 , A_2 , A_3 и A_4 представляет собой фрагмент фотоинициатора - бензофенон. По меньшей мере A_2 и A_3 могут представлять собой фрагмент фотоинициатора - бензофенон.

Предпочтительно, чтобы фотоинициаторы данного изобретения эффективно преобразовывали излучение УФ источника или источника видимого света в химически активные радикалы, которые в состоянии отнимать атом водорода и другие подходящие атомы у полимеров и, следовательно, влиять на ковалентную сшивку. По выбору амины, тиолы и другие доноры электронов могут быть либо ковалентно связаны с полимерным фотоинициатором, либо добавлены отдельно, либо и то и другое.

Радикальные фотоинициаторы можно расклассифицировать либо как расщепляемые (реакция Норриша, тип I) или нерасщепляемые (в которых реакция Норриша, тип II, является особым случаем, смотри, например A. Gilbert, J. Baggott: "Essentials of Molecular Photochemistry", Blackwell, London, 1991). При активации расщепляемые фрагменты фотоинициаторов спонтанно распадаются на два радикала, из которых по меньшей мере один обладает достаточной реакционной способностью для отщепления атома водорода от большинства субстратов. Эфиры бензоина (включая диалкилбензилкетали), фенилгидроксиалкилкетоны или фениламиноалкилкетоны представляют собой важные примеры расщепляемых фрагментов фотоинициаторов. Присоединение доноров электронов не обязательно, но оно может усилить общую эффективность расщепляемых фотоинициаторов согласно механизму, сходному с описанным ниже механизмом для нерасщепляемых фотоинициаторов.

Недавно новый класс фотоинициаторов на основе сложных β -кетозэфиров был предложен M.L. Gould, S. Narayan-Sarathy, T.E. Hammond и R.B. Fechter из Ashland Specialty Chemical, США (2005): "Novel Self-Initiating UV-Curable Resins: Generation Three", Proceedings from RadTech Europe 05, Barcelona, Spain, October 18-20 2005, vol. 1, p. 245-251, Vincentz. После катализируемого основанием присоединения по Михаэлю эфира к полифункциональным акрилатам образуется сетка с некоторым числом четвертичных атомов углерода, каждый из которых соединен с двумя соседними карбонильными группами. При возбуждении УФ или видимым светом эти фотоинициаторы в основном расщепляются по механизму реакции Норриша, тип I и сшиваются далее без участия обычных фотоинициаторов, при этом можно отверждать толстые слои. Такие самоиницирующие системы охвачены настоящим изобретением.

Активированные нерасщепляемые фотоинициаторы не распадаются на радикалы, но отщепляют атом водорода у органической молекулы или, более эффективно, отщепляют электрон у донора электронов (таких как амин или тиол). При переносе электрона на фотоинициаторе образуется анион-радикал, а на доноре электрона - катион-радикал. За этим следует перенос протона от катион-радикала к анион-радикалу с образованием двух незаряженных радикалов; из них радикал на доноре электронов является достаточно реакционноспособным для отщепления атома водорода от большинства субстратов. Бензофеноны и родственные им кетоны такие, как тиоксантоны, ксантоны, антрахиноны, флуореноны, дибензосубероны, бензилы и фенилкетокумарины представляют собой важные примеры нерасщепляемых фотоинициаторов. Большинство аминов с C-H связью в α -положении к атому азота и многие тиолы могут быть использованы в качестве доноров электронов.

Другая самоиницирующая система на основе малеимидов была обнаружена С.К.

Nguyen, W. Kuang, и С.А. Brady из Albemarle Corporation и Brady Associates LLC, обе в США (2003): “Maleimide Reactive Oligomers”, Proceedings from RadTech Europe 03, Berlin, Germany, November 3-5, 2003, vol. 1, p. 589-94, Vincentz. Малеимиды инициируют радикальную полимеризацию, в основном выступая в роли нерасщепляемых фотоинициаторов, и в то же время спонтанно полимеризуются путем радикального присоединения по малеимидной двойной связи. Кроме того, сильное УФ поглощение малеимидов исчезает в полимере, т.е. малеимид является фотообесцвечивающим фотоинициатором; это может позволить отверждать толстые слои.

Смесь нескольких фотоинициаторов может демонстрировать синергические свойства, как, например, описано в J.P. Fouassier: “Excited-State Reactivity in Radical Polymerization Photoinitiators”, Ch. 1, pp. 1-61, и “Radiation curing in Polymer Science and technology”, Vol. II (“Photo-initiating Systems”), ed. by J.P. Fouassier and J.F. Rabek, Elsevier, London, 1993. В общих чертах, эффективный перенос энергии или перенос электронов происходит от одного фотоинициатора к другому в парах [4,4'-бис(диметиламино)бензофенон+ бензофенон], [бензофенон+2,4,6-триметилбензофенон], [тиоксантон+метилтиофенил морфолиноалкил кетон]. Однако можно предложить и другие полезные комбинации. Таким образом, в осуществлении данного изобретения фрагменты фотоинициатора включают по меньшей мере два различных типа фрагментов фотоинициатора. Предпочтительно, чтобы максимумы поглощения различных фотоинициаторов приходились на различные длины волн, чтобы возросло общее количество поглощенного системой света. Разные фотоинициаторы могут все быть расщепляемыми, могут все быть нерасщепляемыми или быть смесью тех и других.

В варианте осуществления фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира согласно данному изобретению по меньшей мере один из A_1 , A_2 , A_3 и A_4 представляет собой бензофенон в качестве фрагмента фотоинициатора.

Более того, недавно было обнаружено, что ковалентно связанный 2-гидрокси-1-(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)-2-метилпропан-1-он, который можно приобрести под торговым названием Irgacure 2959, и бензофенон в молекуле 4-(4-бензоилфеноксидэтокси)фенил-2-гидрокси-2-пропилкетон обладает значительно более высокой эффективностью инициирования радикальной полимеризации, чем смесь двух разных соединений, смотри S. Kopeinig и R. Liska из Vienna University of Technology, Австрия (2005): “Further Covalently Bonded Photoinitiators”, Proceedings from RadTech Europe 05, Barcelona, Spain, October 18-20 2005, vol. 2, p. 375-81, Vincentz. Это показывает, что разные фотоинициаторы могут демонстрировать значительный синергический эффект, когда они присутствуют в одном и том же олигомере или полимере. Такие ковалентно связанные фотоинициаторы также применимы в данном изобретении.

Каждый из обсуждавшихся выше типов фотоинициаторов и фрагментов фотоинициаторов можно использовать в качестве фрагмента фотоинициатора в полимерных фотоинициаторах данного изобретения.

Основная цепь полимера (сегмент фотоинициатора)

Основная полимерная цепь состоит из сегментов полиалкилового простого эфира общей формулы $-(R_2(A_2)_m-O)_o-(R_3(A_3)_n-O)_p-$, где R_2 и R_3 могут быть выбраны из любой алкиленовой группы, имеющей вплоть до 25 атомов углерода, и включает как разветвленные, так и прямые группы нормального алкилена и циклоалкилена. Иллюстративные алкиленовые группы включают, но без ограничения, метилен, этилен, пропилен, бутилен, пентилен, гексилен, гептилен, октилен, нонилен, в нормальных, вторичных, изо- и нео-присоединенных изомерах. Иллюстративные циклоалкиленовые группы включают, но без ограничения, циклопропилен, циклобутилен, циклопентилен

и циклогексилен.

В варианте осуществления фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира согласно данному изобретению, R_2 и R_3 независимо представляют собой $-CH_2CH_2-$, в котором один или более атомов Н могут быть замещены на A_2 или A_3 соответственно.

В варианте осуществления фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира согласно данному изобретению, R_2 и R_3 независимо представляют собой $-CH(CH_3)CH_2-$, в котором один или более атомов Н могут быть замещены на A_2 или A_3 соответственно.

В некоторых случаях алкиленовые группы могут, помимо фрагментов фотоинициаторов, включать заместители, такие как CN, азиды, сложные эфиры, простые эфиры, амиды (например, $-CONR'R''$ или $R'CONR''$ -, где R' и R'' представляют собой алкильные группы, соответственно C_1 - C_{25} алкильные группы), атомы галогена, сульфоны, сульфоновые производные, NH_2 или $Nalk_2$, где alk представляет собой любую C_1 - C_8 алкильную группу с прямой цепью, C_3 - C_8 разветвленную или циклическую алкильную группу. Фрагменты фотоинициатора могут быть ковалентно связаны с R_2 и/или R_3 , как обозначено в $R_2(A_2)_m$ и $R_3(A_3)_n$, где A_2 и A_3 могут быть любым фрагментом фотоинициатора, описанным выше. Индексы m , n , o и p такие, как указано выше.

Отверждение

Ультрафиолетовый спектр поделен на А, В и С сегменты, где сегмент УФ А находится в интервале от 400 нм до 315 нм, УФ В - от 315 до 280 нм, и УФ С - от 280 до 100 нм. Путем использования источника света, излучающего свет с длинами волн в видимой области (от 400 до 800 нм) можно получить некоторые преимущества в отношении глубины отверждения, при условии, что фотоинициатор способен отверждать материал под действием этих длин волн. В частности, явления рассеивания менее выражены для более длинных волн, тем самым обеспечивая большую глубину проникновения в материал. С этой точки зрения интересны вызывающие отверждение фотоинициаторы, поглощающие более длинные волны. Критически подбирая заместители для феноновых фрагментов, можно до определенной степени сдвинуть спектр поглощения полимерного фотоинициатора в красную область, что в свою очередь обеспечит отверждение на относительно больших глубинах.

Один класс соединений, поглощающий в видимой области, представляет собой титаноцены. В качестве примера, известно, что бис(пентафторфенил)титаноцен поглощает вплоть до ~530 нм (K. Meier, *Coordination Chemistry Reviews*, 111 (1991), 97-110). Известно, что это соединение стабильно вплоть до 230°C и не реагирует на воздействие кислот. Титаноцен можно приобрести под торговым названием Irgacure 784.

В процессе отверждения фотоинициатор сшивает или другим образом преобразует окружающую его полимерную композицию, здесь и далее называемую матрицей, в химическом процессе, вызванном светом. Настоящее изобретение, таким образом, имеет отношение к использованию фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира по этому изобретению для отверждения композиции матрицы.

Кроме того, изобретение предоставляет способ отверждения композиции матрицы, включающий следующие стадии:

- а. смешивание указанного фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира с композицией матрицы;
- б. отверждение смеси, полученной на этапе а. под воздействием УФ излучения.

Настоящее изобретение также имеет отношение к композиции матрицы, получаемой описанным выше способом.

Описанные здесь полимерные фотоинициаторы могут обеспечивать отверждение окружающей матрицы, но, поскольку сами фотоинициаторы представляют собой полимеры, они также могут «самоотверждаться», что означает, что полимерные фотоинициаторы могут самостоятельно составлять композицию покрытия, которая отверждается под воздействием УФ излучения. Как таковой чистый полимерный фотоинициатор может быть отвержден с образованием сшитой сетки, или же полимерный фотоинициатор может составлять часть смеси, которую затем отверждают с образованием сшитой сетки.

Полимерные фотоинициаторы данного изобретения

Фотоинициаторы на основе производных полиэтиленоксида

Полимерные фотоинициаторы могут быть либо синтезированы реакцией полимеризации или привиты на основную полимерную цепь. Общая схема прямого синтеза полимерного фотоинициатора с подвешенными фрагментами фотоинициатора на основе раскрытия эпокси-кольца показана на Схеме 2, где выделены символы из общей формулы полимерного фотоинициатора.

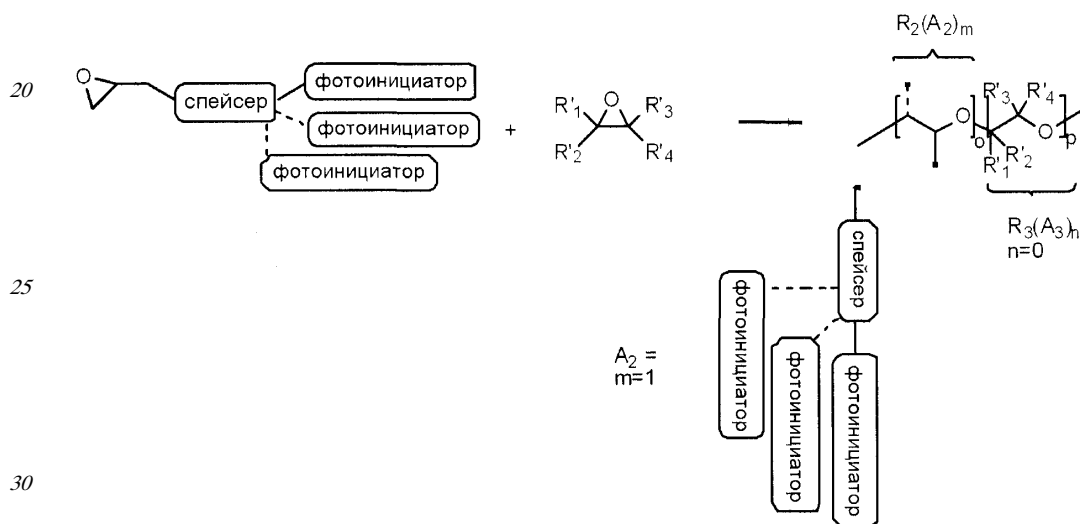


Схема 2: Общий способ получения статистических сополимеров фотоинициаторов, содержащих эпоксидную функциональную группу, с замещенными эпоксидами.

Сплошная линия означает, что при определенных реакционных условиях это положение в первую очередь замещается фотоинициаторной системой. Другие реакции могут привести в основном к замещению положений, обозначенных пунктирной линией.

Эпоксидную функциональность, используемую для полимеризации, получают в результате реакции с эпихлоргидрином, но она также может быть получена путем реакции с аллилпроизводными, которые затем окисляют окислительным агентом, таким как м-хлорпербензойная кислота или перекись водорода.

Как проиллюстрировано на Схеме 2, нуклеофильная атака, либо инициатора, либо алкоксид-иона, происходит по наименее замещенному атому углерода в эпоксидном соединении, представленном в спейсерной группе. Некоторые реакционные условия, например кислотные условия, могут способствовать обратному, означая, что наиболее замещенный атом углерода в эпоксидном соединении подвергается атаке нуклеофила. Для простоты, только полимеризация, приводящая к атаке наименее замещенного атома углерода в присоединенном к фотоинициатору эпоксидном соединении, проиллюстрирована ниже, но изобретение этим не ограничивается.

В отношении заместителей, R'_1 , R'_2 , R'_3 и R'_4 могут быть выбраны из любых алкильных групп, имеющих до 25 атомов углерода, и включают как разветвленные и циклические, так и алкильные группы с прямой цепью. Иллюстративные алкильные группы включают метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил в нормальных, вторичных, изо- и нео-присоединенных изомерах. R'_1 , R'_2 , R'_3 и R'_4 можно также выбрать из арильных групп, как, например, любой ароматический углеводород с 20 атомами углерода. Иллюстративные арильные группы включают фенил, нафтил, фуранил, тиофенил, пирролил, селенофенил и теллурифенил. В некоторых случаях алкильные и арильные группы могут иметь заместители, как например: CN, азиды, сложные эфиры, простые эфиры, амиды (например, $-\text{CONR}'R''$ или $R'\text{CONR}''-$, где R' и R'' являются алкильными группами, соответственно C_1 - C_{25} алкильными группами), атомы галогена, сульфоны, сульфоновые производные, NH_2 или Nalk_2 , где alk представляет собой C_1 - C_8 алкильную группу с прямой цепью, C_3 - C_8 разветвленную или циклическую алкильную группу. R'_1 , R'_2 , R'_3 и R'_4 также могут быть H.

Спейсерную группу, если она имеется, можно выбрать из тех же функциональных групп, как и R'_1 , R'_2 , R'_3 и R'_4 , и дополнительно из групп, в основном состоящих из алкилэфиров, как например, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_t-$, где t может быть любым целым числом от 0 до 100.

В варианте осуществления фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира согласно данному изобретению $R_1=\text{OH}$.

В варианте осуществления фотоинициатора на основе полиалкилового простого эфира согласно данному изобретению $R_4=\text{H}$.

В качестве первого примера, полимеризация 2-гидрокси-2-метил-1-(4-(2-(оксиран-2-илметокси)этокси)фенил)пропан-1-она (3), одного или с этиленоксидом, дает в результате (со)полимер, который представляет собой полимерный фотоинициатор (Схема 3). Исходным веществом для синтеза этого полимера является 2-гидрокси-1-(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)-2-метилпропан-1-он (Irgacure 2959). Синтез (3) приведен в US5744512.

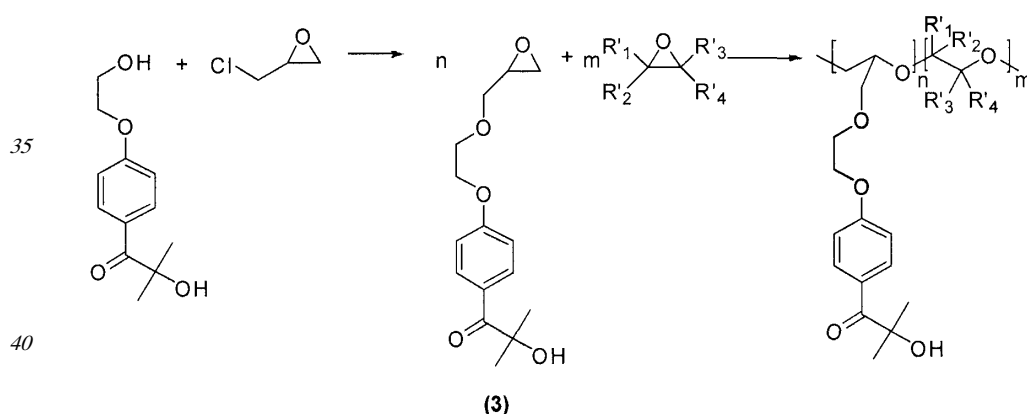


Схема 3: Получение полимерного фотоинициатора из Irgacure 2959.

Альтернативный путь получения аналогов (3) показан на Схеме 4, где гидроксиалкилфенон образуется в реакции Фриделя-Крафтса с изобутирилхлоридом, как описано в US 5744512.

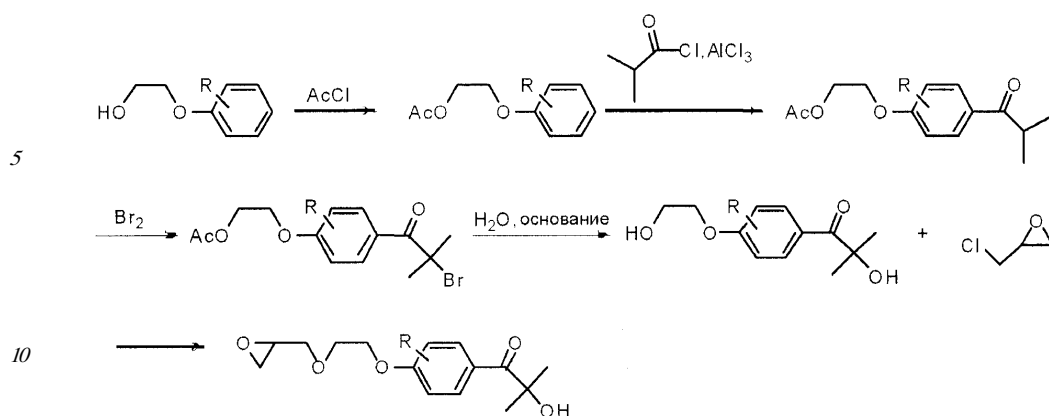


Схема 4: Получение аналогов (3).

Синтез Irgacure 2959 уже был описан в других источниках (описание изобретения к немецкой выложенной заявке 3.512.179). Основное внимание в настоящем изобретении
 15 уделено присоединению фотоинициатора со структурой, сходной с Irgacure 2959, к полиалкиловому простому эфиру. Следуя схеме синтеза в Схеме 4, можно ввести определенные заместители в бензольное кольцо, используя известные из данного уровня техники способы.

Производные Irgacure 2959 характеризуются как фотоинициаторы Типа I, а другими фотоинициаторами, которые входят в эту категорию, являются эфиры бензоина, бензилкетали, α -диалкоксиацетофеноны, α -гидроксиалкилфеноны, α -аминоалкилфеноны и ацилфосфиноксиды. Еще один пример полимерного фотоинициатора на основе эфира бензоина проиллюстрирован на Схеме 5.

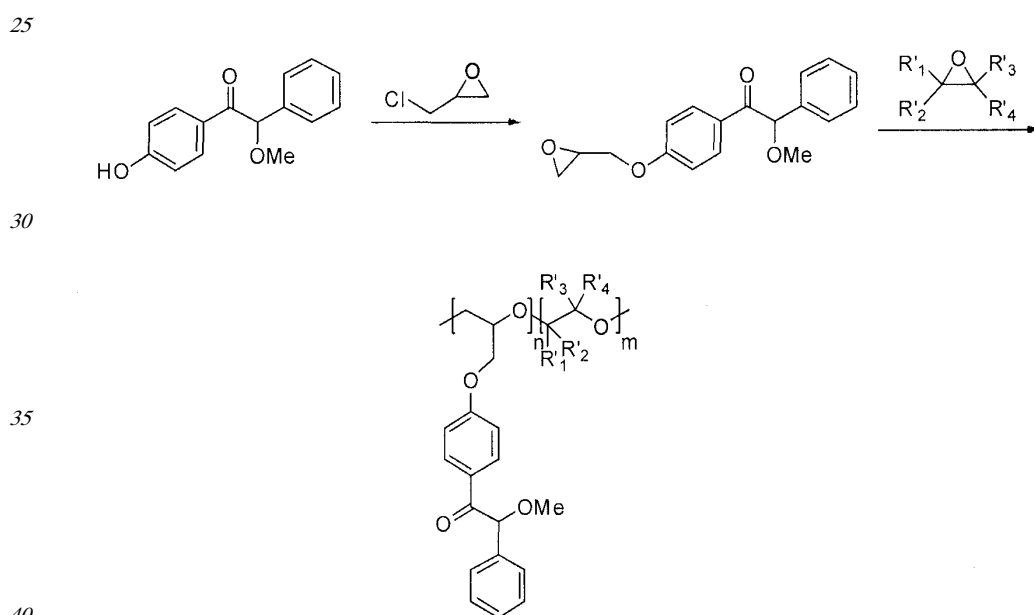


Схема 5: Получение эфира бензоина, замещенного эпоксидным соединением, который полимеризуют с замещенным эпоксидным соединением.

На Схематх 3-5 представлены примеры фотоинициаторов Типа I, присоединенных к основной цепи полиалкилового простого эфира, а пример получения полимерного фотоинициатора Типа II показан на Схеме 6, где используют ксантоны, тиоксантоны и акридоны в качестве фрагментов самих фотоинициаторов.

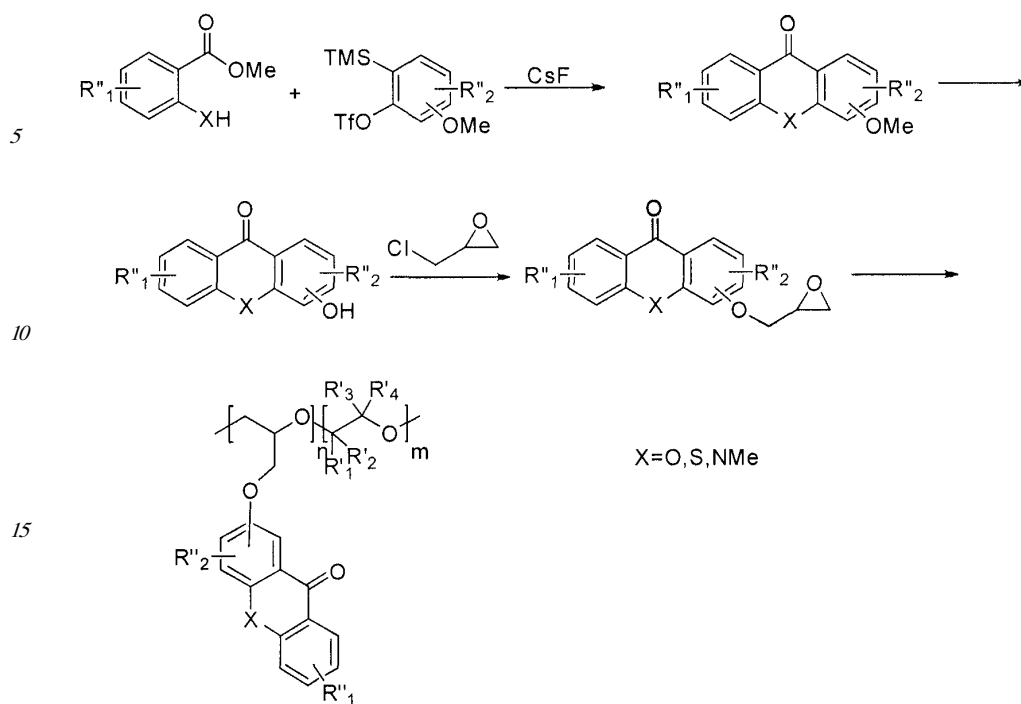


Схема 6: Получение полимерных фотоинициаторов, замещенных ксантоном, тиоксантоном или акридоном.

Получение полимерного фотоинициатора, показанное на Схеме 6, следует тем же принципам, которые показаны на Схематх 3-5, где гидроксильную группу, представленную на фотоинициаторе, подвергают реакции с эпихлоргидрином. Полученное соединение затем сополимеризуют с замещенным эпоксидным соединением, в результате чего получают полимерный фотоинициатор. Получение различных замещенных молекул ксантона, тиоксантона и акридона подробно описано в публикации J. Zhao, R. C. Larock *J. Org. Chem.* 72 (2007), 583-588. R''₁ и R''₂ можно выбрать из того же набора функциональных групп, как и для R'₁, R'₂, R'₃ и R'₄.

В качестве другого примера полимерного фотоинициатора типа II на Схеме 7 представлен полиэтиленоксид, замещенный бензофеноном

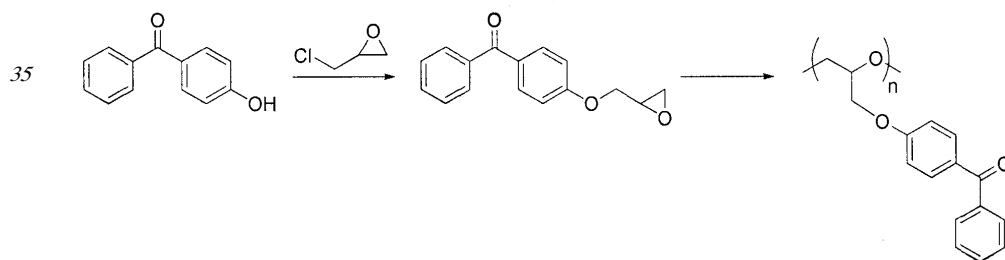


Схема 7: Синтез замещенного бензофеноном полиэтиленоксида.

Синтез эпоксипроизводных бензофенона описан для других аналогов, отличных от чистого бензофенона, в US4376788. Не приведены детали для промежуточного соединения в Схеме 7. Эпоксидное соединение можно затем полимеризовать с образованием замещенного бензофеноном полиэтиленоксида.

Альтернативный путь получения производных полиэтиленоксида может быть через методы прививки, как показано на Схеме 8

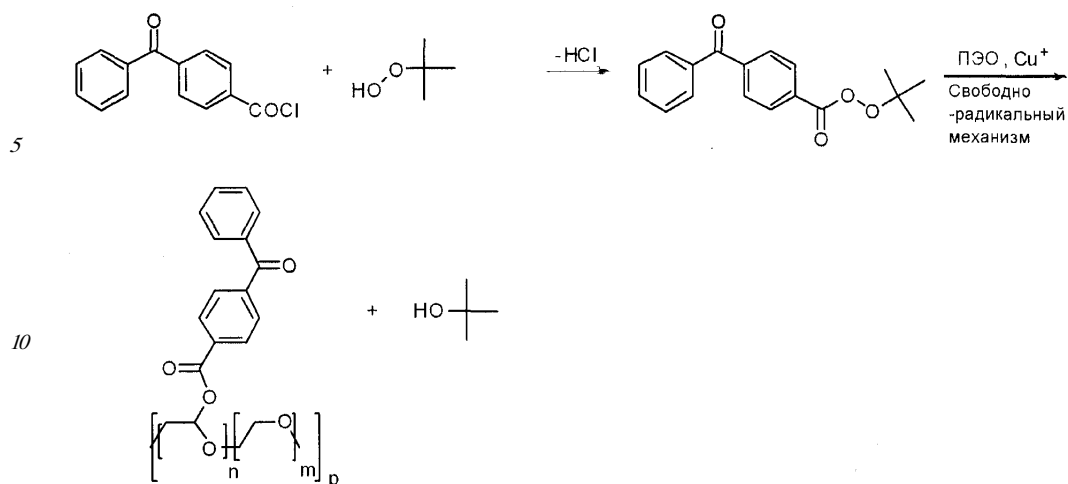


Схема 8: Прививка перекисного эфира бензофенона на полиэтиленоксид.

Прививку перекисного эфира катализируют соединением меди (I), как описано в J. March: "Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure", 3 ed., p. 636-7, Wiley-Interscience, New York, 1985. Конкретный пример, приведенный в Схеме 8, также раскрыт в WO 2008071796.

20 *Фотоинициаторы на основе производных полиалкилоксида.*

Общая схема получения фотоинициаторов на основе производных полиалкилоксида показана на Схеме 9, где полимер синтезируют метатезисной полимеризацией ациклических диенов (ADMET).

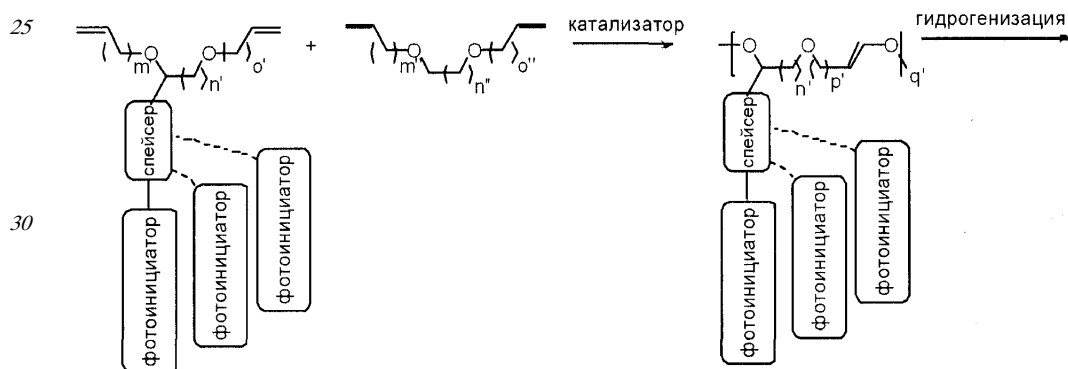


Схема 9: ADMET-полимеризация диенов и последующая гидрогенизация с образованием фотоинициаторов на основе полиалкилового простого эфира. m' , n' , o' , m'' , n'' , o'' , p' и q' могут быть любым целым числом от 0 до 10000.

Такие типы полимеризации были описаны в публикации К. В. Wagener, K. Brzezinska *Macromolecules*, 24 (1991), 5273-5277.

40 Значительное исследование было сосредоточено на полимеризации замещенных оксиранов в присутствии различных инициаторов и в различных растворителях. Так (4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанон, скорее всего, может быть заполимеризован с, например, трет-бутоксидом калия в качестве инициатора по схеме анионной полимеризации, как приведено в публикации P. Yang, X. Zhu, Y. Yo, Y. M. Xia and T. Li *Jour. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009), 3656-3660. Условия реакции для сходной полимеризации с различными другими нуклеофилами, как, например, с гидроксидом калия в качестве инициаторов представлены в J. Cao, N.-F. Yang, P.-D. Wang and L.-W. Yang, *Polymer International*, 57 (2008), 530-537. Несколько примеров условий реакций

45

опубликовано в патентной литературе, где в US 4472560 используют комплексы цианида металла в качестве катализаторов полимеризации эпоксидов. В US4009128 описано успешное применение алюмоорганических катализаторов в схеме катионной полимеризации.

5 ПРИМЕР 1

Синтез (4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона

Раствор 4-гидрокси-бензофенона (15,02 г, 75,78 ммоль) растворяли в этаноле (75 мл) и добавляли NaOMe (4,11 г, 76,09 ммоль) в метаноле (75 мл). Реакционную смесь перемешивали 20 минут при комнатной температуре, а затем концентрировали путем испарения в роторном испарителе. Остаток растворяли в диметилформамиде (150 мл) и добавляли эпихлоргидрин (10,73 г, 116 ммоль). После перемешивания в течение 4 часов при 110°C получали неочищенный продукт путем добавления активированного угля, фильтрования и удаления растворителя. Сырой продукт перекристаллизовывали из этанола с получением белого соединения (12 г) с выходом 62 %. ¹H-ЯМР (CDCl₃, RT, 300 МГц): 7,81 (д, 2H, J=9 Гц), 7,74 (д, 2H, J=7 Гц), 7,55 (т, 1H, J=8 Гц), 7,45 (т, 2H, J=7 Гц), 6,97 (д, 2H, J=9 Гц), 4,32 (дд, 1H, J₁=11 Гц, J₂=3 Гц), 3,99 (дд, 1H, J₁=11 Гц, J₂=6 Гц), 3,37 (м, 1H), 2,91 (т, 1H, J=5 Гц), 2,76 (дд, 1H, J₁=5 Гц, J₂=3 Гц); ¹³C-ЯМР(CDCl₃, RT, 75 МГц): 195,4, 161,9, 138,0, 132,4, 131,9, 130,5, 129,6, 128,1, 114,1, 68,8, 49,8, 44,5.

20 *Пример полимеризации 1: Синтез сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона*

Перед проведением полимеризации (4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанон осторожно сушили в вакууме и затем переносили в сухую круглодонную колбу в атмосфере азота. Инициатор для полимеризации готовили конденсированием сухого ТГФ в круглодонной колбе. Нафталин и калий растворяли в атмосфере аргона, и раствор перемешивали в течение одного дня с образованием темно-зеленой окраски. Добавляли бифенилметан, и полученный раствор перемешивали в течение трех дней с получением темно-красного раствора инициатора.

30 Стеклообразную посуду, предназначенную для проведения полимеризации, тщательно сушили, и собирали в атмосфере азота в перчаточной камере. Перед использованием собранную для синтеза стеклообразную установку несколько раз продували аргоном. Этиленоксид конденсировали из сосуда под давлением в круглодонную колбу, и тщательно сушили.

35 (4-(Оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанон (0,8 г, 3 ммоль) взвешивали в реакционную колбу в атмосфере азота и колбу сушили над сплавом натрий-калий в течение по меньшей мере 24 часов. ТГФ (250 мл) конденсировали в реакционную колбу, затем добавляли этиленоксид (11,1 г, 0,252 моля). После этого добавляли раствор инициатора, используя шприц, продутый аргоном. Реакционную колбу помещали в термостатированную при 60°C водяную баню на 3-5 дней. Если во время реакции образовывался осадок, его отфильтровывали из реакционного раствора. Реакционный раствор концентрировали удалением при пониженном давлении части реакционного растворителя. Полимер (1) осаждали из холодного диэтилового эфира и сушили при 40°C в течение по меньшей мере 24 часов. Выход: 32 %(вес.). ММ 34000, полидисперсность 1,5 (определено с помощью ГПХ). ¹H-ЯМР (CDCl₃, 300 К, 500 МГц): 7,85-7,79 (м, 2H), 7,78-7,73 (м, 2H), 7,61-7,53 (м, 1H), 7,51-7,43 (м, 2H), 7,02-6,95 (м, 2H), 4,24-4,18 (м, 2H), 3,93-3,82 (м, 4H), 3,80-3,35 (м, 243H). Отношение бензофенона к этиленоксиду составляет соответственно ~1:61.

Пример полимеризации 2: Синтез сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона

Лабораторные полимеризации проводили в стеклянном реакторе объемом 250 мл, используя триизобутилалюминий и трет-бутоксид калия в качестве каталитической системы (см. использованные стандартные условия полимеризации в таблице ниже).

Параметр	Описание
Тип процесса	Суспензия
Растворитель	Толуол
Мономер	Этиленоксид, 4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанон
Способ подачи мономера	периодически, по объему
Температура (°C)	20
Общее давление (бар)	0,3-0,8

Синтез катализатора и полимеризации этиленоксида проводили по методике из EP1566397.

Использовали стеклянный реактор объемом 250 мл.

Все этапы работы проводили в условиях инертной атмосферы азота; полученный полимер также хранят под азотом (который не находился в контакте с воздухом/водой).

Присоединение этиленоксида проводили, используя смотровое стекло объемом 100 мл и жидкий этиленоксид (под давлением).

Полученный полимер промывали гексаном, фильтровали, и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре.

Полимеризацию проводили, используя толуол (60 мл), трет-бутоксид калия (56 мг), триизобутилалюминий (1 М в гексане, 1,4 мл), газ этилен (26 г) и 4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанон (1,3 г). Выход продуктов реакции составлял 9,1 г целевого полимера (2). ¹H-ЯМР (CDCl₃, 300 К, 300 МГц): 7,94-6,64 (м, 9H), 4,30-3,00 (м, 121H).

Соотношение бензофенона к этиленоксиду составляет соответственно ~1:29.

Пример отверждения: Отверждение сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона из примера 1.

Таблетку чистого сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона (1) помещали между двух пластин в реометре (параллельная конфигурация пластин, нижняя пластина представляет собой пластину из кварцевого стекла). Расстояние между пластинами устанавливали 0,3 мм и температуру 120°C. Измерения проводили при постоянной нагрузке 1% и постоянной частоте 1 Гц. После стабилизации модулей потерь и накопления, включали УФ лампу, таким образом, облучая образец через нижнюю пластину реометра, используя волоконные световоды, идущие от лампы. Модули накопления и потерь затем измеряли, как функцию времени в процессе облучения образца УФ лампой. Результат такого измерения проиллюстрирован на Фигуре 4.

Относительно низкие модули до облучения УФ светом указывают на низкую вязкость в соответствии с относительно низкой молекулярной массой полимера ~20 кДа. Однако модуль потерь выше, чем модуль накопления, что указывает на жидкое поведение расплава. После включения источника УФ модули возрастают, что предполагает иницирование реакций сшивки, которые формируют ковалентно сшитую сетку цепочек полиэтиленоксида. Со временем модуль накопления становится больше модуля потерь, говоря о том, что в результате реакции отверждения образовалось твердое вещество или гель. В качестве визуального контроля таблетку сшитого полиэтиленоксида помещали в воду, что приводило к образованию набухшего геля.

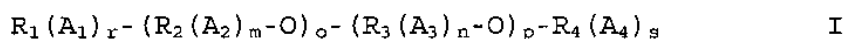
Пример отверждения: Отверждение сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона из примера 2.

Таблетку чистого сополимера этиленоксид-(4-(оксиран-2-илметокси)фенил)(фенил)метанона (2) помещали между двух пластин в реометре (параллельная конфигурация пластин, нижняя пластина представляет собой пластину из кварцевого стекла). Расстояние между пластинами устанавливали 0,3 мм и температуру 120°C. Измерения проводили при постоянной нагрузке 1% и постоянной частоте 1 Гц. После стабилизации модулей потерь и накопления, включали УФ лампу, таким образом, облучая образец через нижнюю пластину реометра, используя волоконные световоды, идущие от лампы. Модули накопления и потерь затем измеряли, как функцию времени в процессе облучения образца УФ лампой. Результат такого измерения проиллюстрирован на Фигуре 5.

Как видно из Фигуры 4, полимер действительно реагирует на УФ облучение, однако, первоначальные значения модуля указывают на твердое вещество (коэффициент демпфирования ниже единицы). Под воздействием УФ облучения образец демонстрирует рост, как модуля накопления, так и модуля потерь, что указывает на протекание процесса сшивки.

Формула изобретения

1. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира общей формулы I



где R_2 представляет собой $-CH_2CH_2-$ и R_3 представляет собой $-CH_2CH_2-$;

R_1 представляет собой OH;

R_4 представляет собой H;

o и p каждый является действительными числами в интервале 0-5000 при условии, что $o+p>0$;

m и n каждый является действительными числами в интервале 0-10, при условии, что $m+n>0$;

r и s каждый является действительными числами в интервале 0-5; и

A_1, A_2, A_3 и A_4 являются одинаковыми или разными бензофеноновыми фрагментами фотоинициатора.

2. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по п. 1, где A_1, A_2, A_3 и A_4 связаны с R_1, R_2, R_3 и R_4 соответственно через спейсерную группу.

3. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по п. 2, где спейсерная группа выбрана из группы, состоящей из алкиленовых, циклоалкиленовых, арильных, и алкиленовых эфирных групп.

4. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3, где A_1, A_2, A_3 и A_4 представляют собой одинаковые фрагменты фотоинициатора.

5. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3, где A_1, A_2, A_3 и A_4 представляют собой по меньшей мере два разных фрагмента фотоинициатора.

6. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3, где o и p каждый находится в интервале 0-3000.

7. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3, где m и n являются целым числом из интервала 0-8 при условии, что $m+n>0$.

8. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3,

где $m=1$ и/или $n=1$.

9. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3, где $m=1$, $n=0$ и отношение $o:p$ составляет не менее 1:1000.

10. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3, где r и s каждый имеет значение из интервала 0-4.

11. Фотоинициатор на основе полиалкилового простого эфира по любому из пп. 1-3, имеющий молекулярную массу от 5 кДа до 10000 кДа.

10

15

20

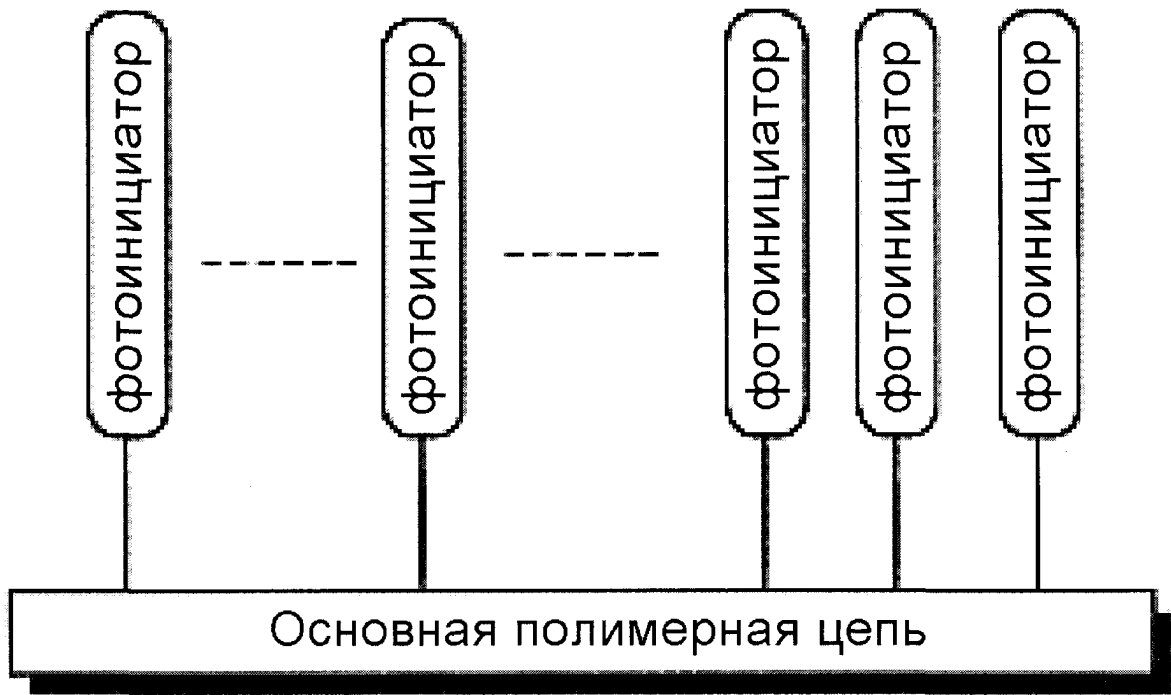
25

30

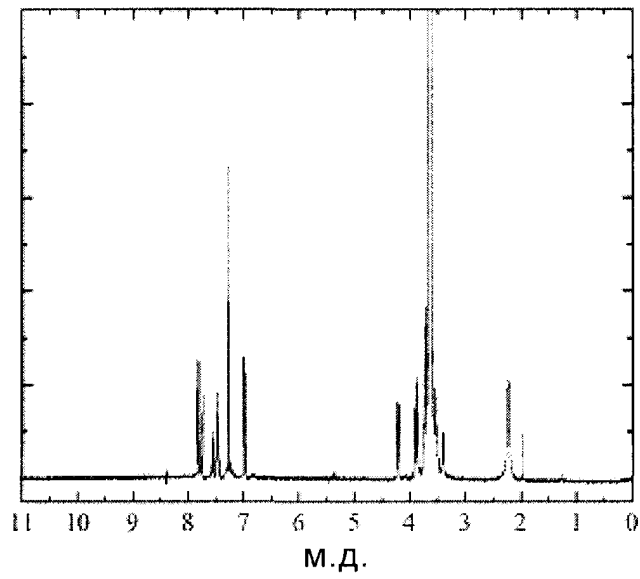
35

40

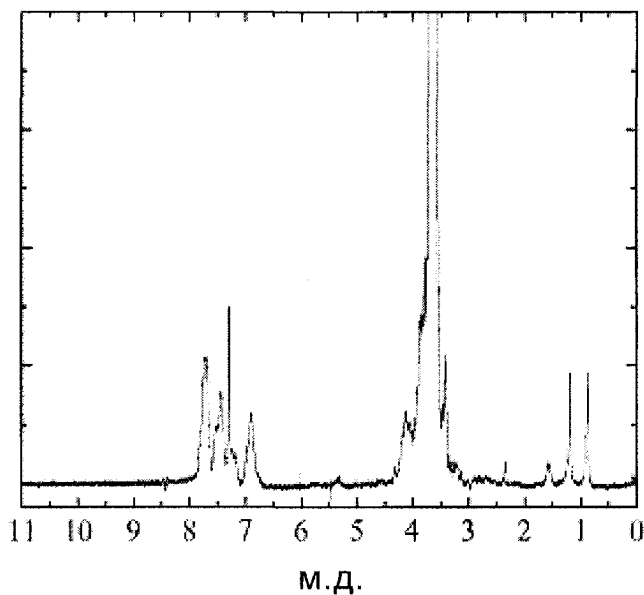
45



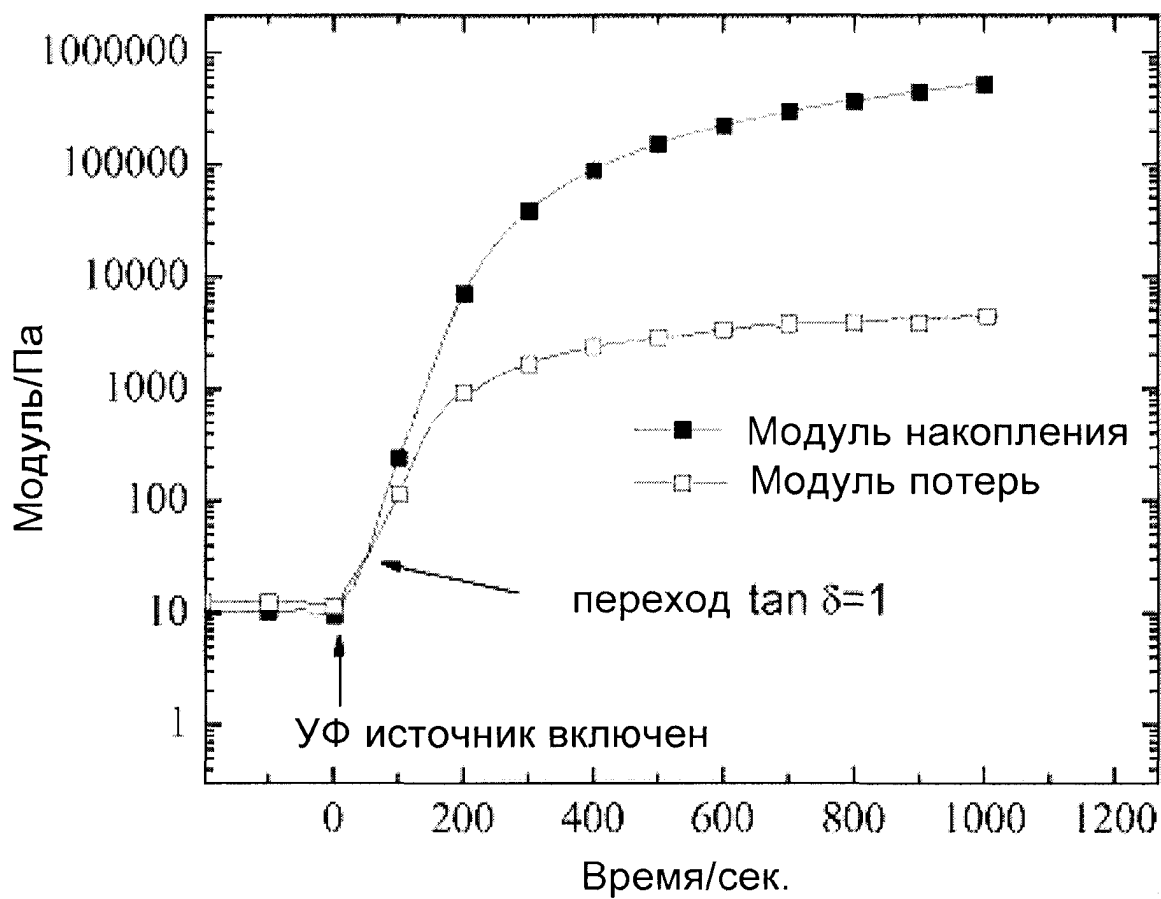
Фиг. 1



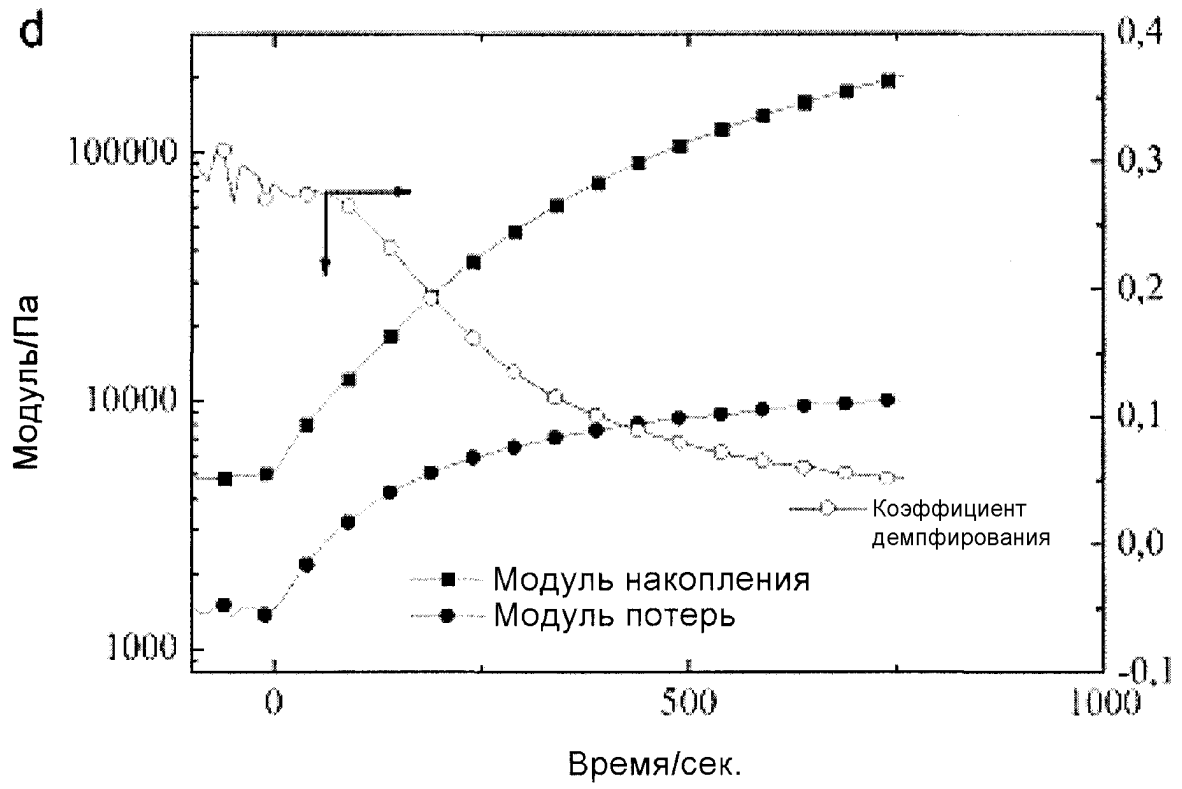
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5