

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235243**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **414640**

(22) Data zgłoszenia: **02.11.2015**

(51) Int.Cl.

**C07D 311/08 (2006.01)**

**C07D 311/18 (2006.01)**

**C07D 311/16 (2006.01)**

**C08F 2/50 (2006.01)**

**C07F 9/90 (2006.01)**

**C07F 9/06 (2006.01)**

(54) **Fotoinicjator kationowy, sposób otrzymywania fotoinicjatora kationowego  
oraz kompozycja powłokowa fotoutwardzalna**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**08.05.2017 BUP 10/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**15.06.2020 WUP 07/20**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF KAROL KOWALCZYK,  
Szczecin, PL  
JOANNA ORTYL, Złotniki, PL  
AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Zawadzka**

**PL 235243 B1**

## Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy fotoinicjatora kationowego w postaci nowych heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych, sposobu otrzymywania fotoinicjatora kationowego oraz kompozycji fotoutwardzalnych z udziałem fotoinicjatora kationowego w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych. Nowe sole jodoniowe mogą mieć zastosowanie jako kationowe inicjatory procesów fotopolimeryzacji.

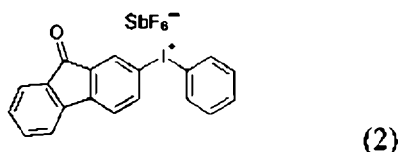
Fotopolimeryzacja kationowa jest obszarem nauki rozwijającym się niezwykle dynamicznie i rewolucjonizującym wiele obszarów współczesnej gospodarki. Dynamiczny postęp w zakresie chemii, jak i technologii procesów opartych o mechanizm fotopolimeryzacji kationowej prowadzi do pojawiania się coraz bardziej wyrafinowanych rozwiązań w tej dziedzinie. Największe nadzieje wiąże się z rozwojem nowych związków chemicznych w roli fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej, ponieważ to właśnie od ich właściwości zależy efektywność i szybkość procesów fotopolimeryzacji kompozycji polimerowych. Z aplikacyjnego punktu widzenia spośród przeznaczonych do roli fotoinicjatorów kationowych największe znaczenie zyskały inicjatory w postaci związków oniowych, a w szczególności sole jodoniowe. Wynika to bezpośrednio z dużej reaktywności tych układów. Sole jodoniowe (wzór 1) stanowią jedną z nielicznych klas związków, które spełniają prawie wszystkie wymagania stawiane związkom chemicznym przeznaczonym do fotoinicjowania polimeryzacji kationowej:



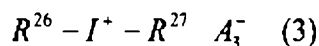
gdzie:  $A^-$  oznacza anion, zwykle:  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ , lub  $(C_6H_5)_4B^-$ .

Pod wpływem naświetlania światłem UV, o określonej długości fali, fotoinicjatory te ulegają nieodwracalnej fragmentacji z utworzeniem kwasów Brønsteda i Lewisa, które inicjują polimeryzację kationową. Ponadto większość dotychczas poznanych soli jodoniowych może być z powodzeniem stosowana do polimeryzacji monomerów tworzących bezbarwne powłoki polimerowe.

Obecnie opisany jest w literaturze fotoinicjator jodoniowy wykazujący absorpcję światła powyżej 320 nm. Jest nim sześćfluoroantymonian(V) (9-oksyo-9H-floren-2-ylo)-fenylojodoniowy (wzór 2) charakteryzujący się maksimum absorpcji przy 365 nm. Jednak jego współczynnik ekstynkcji przy długości fali 365 nm wynosi zaledwie 745 [ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ] [A. Hartwing, A. Harder, A. Luhring, H. Schroder, European Polymer Journal 37 (2001) 1449–1455]:

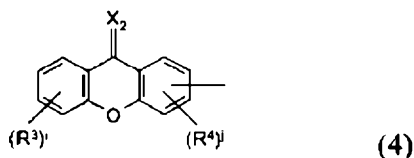


Z opisu patentowego EP 1 953 149 znane są sole jodoniowe (wzór 3) posiadające w cząsteczce reszty heterocykliczne:

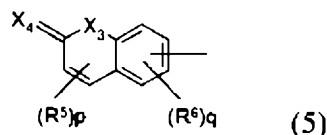


gdzie:

–  $R^{26}$  i  $R^{27}$  niezależnie od siebie oznaczają grupę arylową, która może być podstawiona atomem halogenu lub grupą ( $C_1$ - $C_6$ )-alkilową (grupa o wzorze ogólnym 4):



w którym  $R^3$  i  $R^4$  niezależnie od siebie oznaczają atom halogenu, grupę alkilową, która może być podstawiona atomem halogenu lub grupą arylową, lub grupę arylową, która może być podstawiona grupą ( $C_1$ - $C_6$ )-alkilową lub atomem halogenu;  $X_2$  oznacza atom tlenu lub siarki; „i” jest liczbą całkowitą od 0 do 4 a „j” jest liczbą całkowitą od 0 do 3 (grupa o wzorze ogólnym 5):

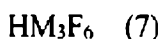


w którym  $R^5$  i  $R^6$  niezależnie od siebie oznaczają atom halogenu, grupę alkilową, która może być podstawiona atomem halogenu lub grupą arylową, lub grupę arylową, która może być podstawiona grupą (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkilową lub atomem halogenu;  $X^3$  i  $X^4$  niezależnie od siebie oznaczają atom tlenu lub siarki; „p” jest liczbą całkowitą od 0 do 2, „q” jest liczbą całkowitą od 0 do 3;

–  $A_3$  oznacza atom halogenu lub anion pochodzący od mocnego kwasu nieorganicznego, od kwasu organicznego lub związku o wzorze ogólnym 6:



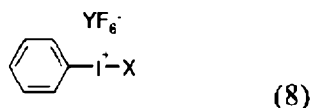
w którym  $M_1$  oznacza atom boru lub galu a  $R^7$  oznacza grupę arylową, która może być podstawiona grupą (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-haloalkilową, atomem halogenu, grupą nitrową lub cyjanową; oraz pod warunkiem, że co najmniej jedna z grup  $R^{26}$  i  $R^{27}$  oznacza grupę o wzorze ogólnym (4) lub (5) i gdy tylko jedna z grup  $R^{26}$  i  $R^{27}$  oznacza grupę o wzorze ogólnym 4 lub 5, wtedy  $A_3$  oznacza anion pochodzący od mocnego kwasu nieorganicznego o wzorze ogólnym 7:



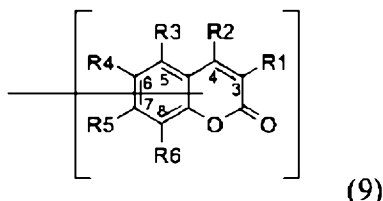
w którym  $M_3$  oznacza atom fosforu, arsenu lub antymonu, od kwasu organicznego lub związku o wzorze ogólnym 6.

W opisie patentowym EP 1 953 149 podano kilka sposobów wytwarzania zastrzeganych związków, znajdujących zastosowanie jako fotoinicjatory polimeryzacji kationowej. W jednym z przykładów ujawniono sposób wytwarzania heksafluorofosforanu fenylo-(7-kumaryno)jodoniowego w reakcji mieszaniny kumaryny i diacetoksyjodobenzenu zawieszonyj w bezwodniku octowym, do której dodano stężony kwas siarkowy, a następnie wodę z lodem, dichlorometan, po czym heksafluorofosforan potasu celem uzyskania pożądanego produktu. W przykładzie porównawczym 6, zawartym w opisie patentowym EP 1 953 149, przedstawiono syntezę tetrafluoroboranu fenylo[2-(ksanten-9-ono)]jodoniowego z ksanten-9-ono i diacetoksyjodobenzenu w stężonym kwasie siarkowym z następnym zadaniem powstałego produktu tetrafluoroboranem potasu. Dla kilku zastrzeganych związków sporządzono wykres absorpcji w funkcji długości fali światła. Dla wyżej wspomnianego fotoinicjatora – heksafluorofosforanu fenylo-(7-kumaryno)-jodoniowego – maksimum absorpcji występuje przy 309 nm, ale współczynnik ekstynkcji dla tej długości fali jest niski (6376 [dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]), natomiast przy długości fali 241 nm (drugie maksimum) współczynnik ekstynkcji jest 5 razy większy (31370 [dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]). Na podstawie analizy wykresu nasuwa się wniosek, że podane w przykładach związki absorbują głównie w zakresie krótkofalowego UV, czyli poniżej 300 nm.

W polskim patencie PL 216188 ujawnione są sole jodoniowe o wzorze ogólnym 8:



w którym Y oznacza atom antymonu lub fosforu, a X oznacza resztę kumarynową o wzorze ogólnym 9:



związaną z atomem jodu poprzez dowolny spośród atomów węgla w pozycjach 3–8, odpowiadających położeniu podstawników R<sub>1</sub>–R<sub>6</sub>, odpowiednio, w którym to wzorze:

- podstawniki R<sub>1</sub>–R<sub>6</sub>, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 3–8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylową, grupę benzyloksylową, grupę benzyloksylową podstawioną halogenem takim jak F, Cl, Br, I,

grupę aryloksylową, w której część arylową stanowi grupa fenylova, naftylova lub podstawiona grupą (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylova lub halogenem takim jak F, Cl, Br, I grupa fenylova, grupę fenylova, grupę benzylova, grupę fenylokarboksylową lub grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilokarboksylową, przy czym gdy podstawniki R1 i R2 niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego, grupę benzylova lub grupę fenylova, to co najmniej jeden z podstawników R3–R6, przyłączony do atomu węgla nie tworzącego wiązania z atomem jodu, jest różny od: atomu wodoru i od grupy (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilowej w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego i od grupy benzylowej i od grupy fenylowej;

albo

- podstawniki R1 i R2, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 3 lub 4 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylova, grupę benzyloksylową, grupę benzyloksylową podstawioną halogenem takim jak F, Cl, Br, I, grupę aryloksylową, w której część arylową stanowi grupa fenylova, naftylova lub podstawiona grupą (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylova lub halogenem takim jak F, Cl, Br, I grupa fenylova, grupę fenylova, grupę benzylova, grupę fenylokarboksylową lub grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilokarboksylową, a dowolne dwa sąsiadujące ze sobą podstawniki spośród R3–R6, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 5–8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, razem z atomami węgla, do których są przyłączone, tworzą pierścień aromatyczny lub alicykliczny zawierający od 5 do 8 atomów węgla lub (5–8) – członowy układ cykliczny zawierający tlen, taki jak metylenodioksi-, etylenodioksi-, a dwa pozostałe spośród podstawników R3–R6, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycji 5–8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylova, grupę benzyloksylową, grupę benzyloksylową podstawioną halogenem takim jak F, Cl, Br, I, grupę aryloksylową, w której część arylową stanowi grupa fenylova, naftylova lub podstawiona grupą (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylova lub halogenem takim jak F, Cl, Br, I grupa fenylova, grupę fenylova, grupę benzylova, grupę fenylokarboksylową lub grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilokarboksylową;

albo

- podstawniki R1, R2, R3, R6, o ile odpowiadający dowolnemu z nich atom węgla w pozycjach 3, 4, 5 lub 8 nie tworzy wiązania z atomem jodu, niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową w postaci alkilu prostego lub rozgałęzionego, grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylova, grupę benzyloksylową, grupę benzyloksylową podstawioną halogenem takim jak F, Cl, Br, I, grupę aryloksylową, w której część arylową stanowi grupa fenylova, naftylova lub podstawiona grupą (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilową, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkoksylova lub halogenem takim jak F, Cl, Br, I grupa fenylova, grupę fenylova, grupę benzylova, grupę fenylokarboksylową lub grupę (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkilokarboksylową, a podstawniki R4 i R5 razem z atomami węgla, do których są przyłączone, tworzą pierścień cyklopentanu.

Reszta kumarynowa związana jest wiązaniem kowalencyjnym z atomem jodu poprzez dowolny spośród atomów węgla w pozycjach 3–8, tzn. połączenie następuje zarówno poprzez atomy węgla aromatycznego jak i heterocyklicznego pierścienia układu kumarynowego. Gdy określony spośród atomów węgla w pozycjach 3–8 tworzy wiązanie z atomem jodu, to nie jest do niego przyłączony żaden podstawnik.

Najistotniejszymi właściwościami soli jodoniowych, z punktu widzenia ich zastosowań w roli fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej, oprócz rozpuszczalności w monomerach, są ich właściwości optyczne, to jest zakres i wielkość absorpcji światła. Wszystkie sole jodoniowe stosowane obecnie w przemyśle jako fotoinicjatory mają podobną charakterystykę absorpcji UV i absorbują w zakresie  $\lambda_{\text{max}} = 220\text{--}280$  nm (J.V. Crivello i inni, *Macromolecules* 10 (1977) 130; C.H. Park i inni, *Polymers for Advanced Technologies* 17 (2006) 156). Stanowi to istotny problem technologiczny wynikający z faktu, że nie ma wysokosprawnych źródeł światła, które emitują światło o odpowiednio dużej mocy w tym zakresie długości fali. Niskociśnieniowe lampy rtęciowe i lampy deuterowe, które są źródłami światła małej mocy, emitują światło o długości fali poniżej 300 nm. Podstawowymi źródłami światła UV dużej mocy, stosowanymi w przemyśle do indukowania reakcji fotochemicznych, w tym również reakcji fotopolimeryzacji kationowej, są średniociśnieniowe lampy rtęciowe, które emitują najwięcej energii przy ok. 365 nm. Tylko niewielka

część energii jest emitowana w zakresie absorpcji handlowych fotoinicjatorów jodoniowych. Powoduje to, że charakterystyki absorpcji stosowanych dotychczas fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej na bazie soli difenylojodoniowych są źle dopasowane do charakterystyk emisji przemysłowych źródeł światła UV.

Istnieje zatem potrzeba opracowania fotoinicjatorów, których charakterystyki absorpcji byłyby lepiej dopasowane do charakterystyk emisji przemysłowych źródeł światła UV typu średniociśnieniowe lampy rtęciowe i/lub panele zaopatrzone w diody UV-LED. Nieoczekiwanie okazało się, że potrzebę tę zaspokajają nowe heksafluoroantymoniany oraz heksafluorofosforany jodoniowe według niniejszego wynalazku.

Fotoinicjator kationowy, według wynalazku, w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze ogólnym A:



gdzie Y oznacza atom antymonu lub fosforu, dając odpowiednio aniony w postaci heksafluoroantymonianu lub heksafluorofosforanu, a K oznacza resztę kumarynową, charakteryzuje się tym, że Z oznacza grupę fenyłową podstawioną, podstawnikiem w postaci grupy cyjanowej, w pozycji meta, orto lub para w stosunku do centrum jodoniowego, zaś resztę kumarynową K stanowi reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzyloksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzyloksy-4-metylokumarynowa.

Reszta kumarynową K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 3 i stanowi ją reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzyloksy-4-metylokumarynowa

Reszta kumarynową K może być, w innej odmianie fotoinicjatora, związana z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 8 i wówczas stanowi ją reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzyloksy-4-metylokumarynowa,

Korzystnie fotoinicjator kationowy stanowią:

- heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-benzyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-benzyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (7-benzyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluorofosforan 7-benzyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (5,7-dibenzyloksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
- heksafluoroantymonian (5,7-dibenzyloksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy.

Sposób wytwarzania fotoinicjatora kationowego, według wynalazku, w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze ogólnym A,



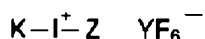
gdzie Y oznacza atom antymonu lub fosforu, dając odpowiednio aniony w postaci heksafluoroantymonianu lub heksafluorofosforanu, a K oznacza resztę kumarynową, charakteryzuje się tym, że otrzymuje się fotoinicjator, w którym Z oznacza grupę fenyłową podstawioną podstawnikiem w postaci grupy cyjanowej w pozycji meta, orto lub para w stosunku do centrum jodoniowego, wykonując kolejne następujące czynności;

- a) zmieszanie acetonitrylu z hydroksytosyloksyjodoaremem w postaci hydroksytosyloksyjodo-4-cyjanobenzenu, hydroksytosyloksyjodo-3-cyjanobenzenu lub hydroksytosyloksyjodo-2-cyjanobenzenu i uzyskanie Komponentu 1

- b) mieszanie Komponentu 1 z pochodną kumaryny w postaci 7-metoksy-4-metylokumaryny lub 7-etoksy-4-metylokumaryny lub 7-benzylkso-4-metylokumaryny lub 5,7-dietoksy-4-metylokumaryny lub 5,7-dibenzylkso-4-metylokumaryny, w temperaturze wrzenia, w czasie od 8 godzin do 12 godzin i uzyskanie Komponentu 2;
- c) mieszanie Komponentu 2 z roztworem z roztworem heksafluoroantymonianu sodu lub heksafluorofosforanu sodu, albo heksafluoroantymonianu potasu lub heksafluorofosforanu potasu w chloroformie, w czasie od 30 min do 3 godzin i uzyskanie Komponentu 3;
- d) mieszanie Komponentu 3 z wodą destylowaną w czasie od 30 min do 3 h do wydzielenia warstwy organicznej;
- e) wydzielenie z otrzymanej warstwy organicznej fotoinicjatora kationowego w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze ogólnym jak określono wyżej, gdzie resztę kumarynową K stanowi reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzylkso-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzylkso-4-metylokumarynowa.

Do otrzymania Komponentu 1 jako hydroksytosyloksyjodoaren stosuje się hydroksytosyloksyjodo-4-cyjanobenzen, hydroksytosyloksyjodo-3-cyjanobenzen lub hydroksytosyloksyjodo-2-cyjanobenzen. Do otrzymania Komponentu 2 jako pochodną kumaryny stosuje się 7-metoksy-4-metylokumarynę lub 7-etoksy-4-metylokumarynę lub 7-benzylkso-4-metylokumarynę lub 5,7-dietoksy-4-metylokumarynę lub 5,7-dibenzylkso-4-metylokumarynę. Jako sól sodową stosuje się heksafluoroantymonian sodu lub heksafluorofosforan sodu, a jako sól potasową stosuje się heksafluoroantymonian potasu lub heksafluorofosforan potasu. Po wymieszaniu Komponentu 3 z wodą destylowaną, powstałe dwie warstwy rozdziela się i fotoinicjator kationowy wydziela się z warstwy organicznej na drodze krystalizacji z octanu etylu, chloroformu, acetonu lub toluenu.

Kompozycja powłokowa fotoutwardzalna, według wynalazku, zawierająca organiczną substancję błonotwórczą epoksydową, oksetanową, winylową, allilową i/lub propenylową oraz plastyfikatory i/lub rozpuszczalniki i/lub substancje pomocnicze, charakteryzuje się tym, że zawiera fotoinicjator kationowy w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze ogólnym A:



gdzie Y oznacza atom antymonu lub fosforu, dając odpowiednio aniony w postaci heksafluoroantymonianu lub heksafluorofosforanu, a Z oznacza grupę fenyłową podstawioną podstawnikiem w postaci grupy cyjanowej w pozycji meta, orto lub para w stosunku do centrum jodoniowego, zaś resztę kumarynową K stanowi reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzylkso-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzylkso-4-metylokumarynowa.

Kompozycja powłokowa zawiera fotoinicjator kationowy, w którym reszta kumarynową K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 3 i stanowi ją 7-metoksy-4-metylokumaryna lub 7-etoksy-4-metylokumaryna lub 7-benzylkso-4-metylokumaryna,

Kompozycja powłokowa, w innej odmianie, może zawierać fotoinicjator kationowy, w którym reszta kumarynowa K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 8 i stanowi ją 5,7-dietoksy-4-metylokumaryna lub 5,7-dibenzylkso-4-metylokumaryna.

Kompozycja powłokowa zawiera fotoinicjator kationowy w ilości 0,5% do 5% wagowych suchej masy kompozycji powłokowej, zaś plastyfikatory i/lub rozpuszczalniki i/lub substancje pomocnicze w ilości od 0% do 75% wagowych kompozycji powłokowej.

Fotoinicjator kationowy według wynalazku, ze względu na posiadane właściwości, mogą być wykorzystane jako fotoinicjatory procesów fotopolimeryzacji kationowej. Przeprowadzone eksperymenty udowodniły, że heksafluorofosforany oraz heksafluoroantymoniany jodoniowe według wynalazku mają korzystne właściwości fotooptyczne, to jest, wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła UV (powyżej 300 nm), dzięki czemu mogą być stosowane jako fotoinicjatory polimeryzacji kationowej wielu monomerów, takich jak monomery epoksydowe. Ze względu na fakt, że charakterystyki absorpcji nowych heksafluorofosforanów oraz heksafluoroantymonianów jodoniowych według wynalazku są dużo lepiej dopasowane do charakterystyk emisji przemysłowych źródeł światła UV, nowe związki znacznie rozszerzają możliwości polimeryzacji przy naświetlaniu światłem UV o innych długościach fali niż w przypadku dotychczas stosowanych fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej, na przykład dostępnych w handlu heksafluoroantymonianu 4-[(2-hydroksytetradecyloksy)fenylo]fenylo-jodoni-

wego (Sigma-Aldrich), heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (Alfa Aesar), trifluorometanosulfonianu difenylojodoniowego (Alfa Aesar). Z tego względu opracowane fotoinicjatory w postaci soli heksafluoroantymonowych i heksafluorofosforanowych mogą być stosowane przy naświetlaniu światłem ultrafioletowym pochodzących od diod UV-LED o maksimum emisji 365 nm. Handlowe fotoinicjatory jodoniowe zawierają podstawione grupy fenyłowe, które nie absorbują światła o długości fal powyżej 300 nm, w związku z czym kompozycje monomerowe z handlowym fotoinicjatorem, naświetlane światłem o długości fali powyżej 300 nm, nie polimeryzują zarówno przy wykorzystaniu średniociśnieniowych lamp rtęciowych jak i diod UV-LED.

Kompozycja powłokowa fotoutwardzalna według wynalazku utwardza się pod wpływem promieniowania ultrafioletowego emitowanego przez lampy UV w tym diody UV-LED w zakresie 240–400 nm. Korzystnie kompozycja powłokowa fotoutwardzalna według wynalazku utwardza się w świetle UV o maksimum pików długości fali emitowanego światła wynoszącym 365 nm.

Wynalazek przedstawiony jest w przykładach wykonania. W przykładach 1–2 przedstawiono przykłady wytwarzania fotoinicjatorów sposobami według wynalazku. W tabeli 1 zestawiono dane spektroskopowe przykładowych fotoinicjatorów otrzymanych według wynalazku. W Przykładzie 3 przedstawiono wyniki badań absorpcji i molowych współczynników ekstynkcji heksafluorofosforanów oraz heksafluoroantymonianów jodoniowych (według wynalazku) i porównano je z danymi dla trzech fotoinicjatorów handlowych (Tabela 2). Przykłady kompozycji według wynalazku przedstawiono w Przykładach 4–17.

#### **Przykład 1**

Otrzymywanie fotoinicjatorów o wzorze ogólnym A w którym reszta kumarynową K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 3.

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, wyposażonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne, umieszczono 50 cm<sup>3</sup> acetonitrylu, do którego dodano hydroksytosyloksyjodoaren w postaci odpowiednio hydroksytosyloksyjodo-4-cyjanobenzenu lub hydroksytosyloksyjodo-3-cyjanobenzenu lub hydroksytosyloksyjodo-2-cyjanobenzenu (2,55 mmol). Do tak przygotowanej suspensji dodawano odpowiednią pochodną kumaryny, którą stanowiła 7-metoksy-4-metylokumaryna lub 7-etoksy-4-metylokumaryna lub 7-benzyloksy-4-metylokumaryna (2,55 mmol). Zawartość kolby mieszano mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w temperaturze wrzenia od 8 do 10 godzin. Postęp reakcji kontrolowano przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej (SiO<sub>2</sub>, n-heksan/octan etylu = 2:1). Po przereagowaniu całości substratów zawartość kolby ochładzano do temperatury pokojowej. W oddzielnej zlewce rozpuszczano heksafluoroantymonian sodu lub heksafluorofosforan sodu lub heksafluorofosforan potasu (2,55 mmol) w 10 cm<sup>3</sup> chloroformu, uzyskując klarowny roztwór. Tak przygotowany roztwór dodawano do ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej w kolbie, w wyniku czego wytrącał się osad. Całość mieszano przez godzinę. Po tym czasie do kolby reakcyjnej dodawano 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej. Powstałe dwie warstwy rozdzielono w rozdzielaczu, przy czym warstwę organiczną przemywano dodatkową porcją wody (15 cm<sup>3</sup>). Warstwę organiczną zagęszczano na wyparce obrotowej. Zwykle otrzymywano pomarańczowy olej, z którego na drodze krystalizacji z octanu etylu lub acetonu wytrącano biały osad, który był finalnym produktem.

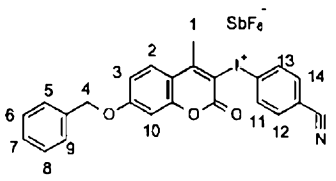
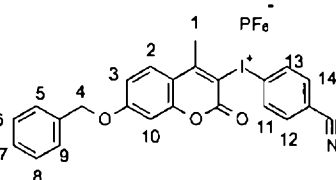
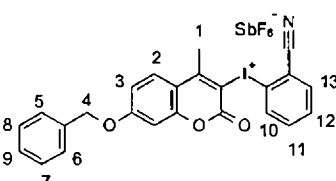
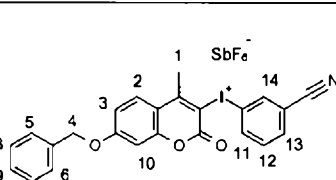
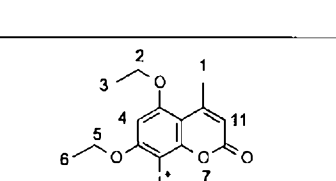
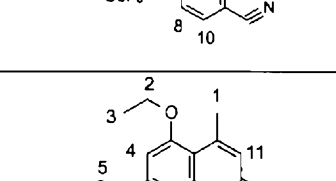
**Przykład 2.** Otrzymywanie fotoinicjatorów o wzorze ogólnym A w którym reszta kumarynowa K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 8.

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, wyposażonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne, umieszczono 50 cm<sup>3</sup> acetonitrylu, do którego dodano hydroksytosyloksyjodoaren w postaci hydroksytosyloksyjodo-4-cyjanobenzenu lub hydroksytosyloksyjodo-3-cyjanobenzenu lub hydroksytosyloksyjodo-2-cyjanobenzenu (2,55 mmol). Do tak przygotowanej suspensji dodawano odpowiednią pochodną kumaryny, którą stanowiła 5,7-dietoksy-4-metylokumaryna lub 5,7-dibenzyloksy-4-metylokumaryna (2,55 mmol). Zawartość kolby mieszano mieszadłem magnetycznym i ogrzewano w temperaturze wrzenia od 8 do 10 godzin. Postęp reakcji kontrolowano przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej (SiO<sub>2</sub>, n-heksan/octan etylu = 2:1). Po przereagowaniu całości substratów zawartość kolby ochładzano do temperatury pokojowej. W oddzielnej zlewce rozpuszczano heksafluoroantymonian sodu lub heksafluoroantymonian potasu (2,55 mmol) w 10 cm<sup>3</sup> chloroformu, uzyskując klarowny roztwór. Tak przygotowany roztwór dodawano do ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej w kolbie, w wyniku czego wytrącał się osad. Całość mieszano przez godzinę. Po tym czasie do kolby reakcyjnej dodawano 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej. Powstałe dwie warstwy rozdzielono w rozdzielaczu, przy czym warstwę organiczną przemywano dodatkową porcją wody

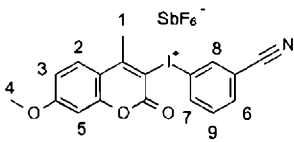
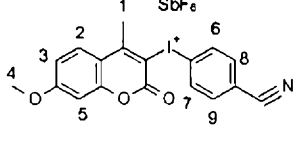
(15 cm<sup>3</sup>). Warstwę organiczną zagęszczano na wyparce obrotowej. Zwykle otrzymywano pomarańczowy olej (o konsystencji miodu), z którego na drodze krystalizacji z chloroformu lub toluenu wytrącano biały osad, który był finalnym produktem.

W tabeli 1 przedstawiono dane spektroskopowe otrzymanych przykładowych fotoinicjatorów według wynalazku.

Tabela 1

Symbol fotoinicjatora	Struktura	Nazwa systematyczna, dane spektroskopowe NMR
FI-1		Heksafluoroantymonian (7-benzoyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzylodoniowy <sup>1</sup> H NMR (300 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ [ppm] 2,97 (s, 3H, <i>H</i> -1), 5,29 (s, 3H, <i>H</i> -4), 7,15-7,18 (m, 1H, <i>H</i> -2), 7,20-7,21 (m, 1H, <i>H</i> -10), 7,34-7,42 (m, 5H, <i>H</i> -5,9,6,7,8), 7,97-8,02 (m, 3H, <i>H</i> -3,12,14), 8,33-8,35 (m, 2H, <i>H</i> -11,13)
FI-2		Heksafluorofosforan (7-benzoyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzylodoniowy <sup>1</sup> H NMR (300 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ [ppm] 2,97 (s, 3H, <i>H</i> -1), 5,29 (s, 3H, <i>H</i> -4), 7,15-7,17 (m, 1H, <i>H</i> -2), 7,19-7,20 (m, 1H, <i>H</i> -10), 7,32-7,47 (m, 5H, <i>H</i> -5,9,6,7,8), 7,96-8,01 (m, 3H, <i>H</i> -3,12,14), 8,33-8,35 (m, 2H, <i>H</i> -11,13)
FI-3		Heksafluoroantymonian (7-benzoyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzylodoniowy <sup>1</sup> H NMR (300 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ [ppm] 3,02 (s, 3H, <i>H</i> -1), 5,29 (s, 3H, <i>H</i> -4), 7,16-7,19 (m, 2H, <i>H</i> -2,10), 7,34-7,47 (m, 5H, <i>H</i> -5,9,6,7,8), 7,81-7,87 (m, 2H), 8,02-8,04 (d, 1H), 8,14-8,16 (d, 1H), 8,43-8,45 (m, 1H, <i>H</i> -11,13)
FI-4		Heksafluoroantymonian (7-benzoyloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzylodoniowy <sup>1</sup> H NMR (300 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ [ppm] 2,97 (s, 3H, <i>H</i> -1), 5,29 (s, 3H, <i>H</i> -4), 7,16-7,21 (m, 2H, <i>H</i> -2,10), 7,34-7,47 (m, 5H, <i>H</i> -5,9,6,7,8), 7,69-7,73 (m, 1H, <i>H</i> -3), 8,01-8,12 (d, 1H), 8,12-8,14 (d, 1H), 8,45-8,48 (m, 1H), 8,70-8,71 (m, 1H)
FI-5		Heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzylodoniowy <sup>1</sup> H NMR (300 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ [ppm] 1,32-1,36 (t, 3H, <i>H</i> -3), 1,40-1,43 (t, 3H, <i>H</i> -6), 2,54-2,55 (d, 3H, <i>H</i> -1), 4,24-4,30 (q, 2H, <i>H</i> -2), 4,30-4,35 (q, 2H, <i>H</i> -5), 6,22-6,22 (d, 1H, <i>H</i> -11), 6,75 (s, 1H, <i>H</i> -4), 7,93-7,95 (d, 2H, <i>H</i> -9,10), 8,16-8,18 (d, 2H, <i>H</i> -8,7)
FI-6		Heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzylodoniowy <sup>1</sup> H NMR (300 MHz, <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO) δ [ppm] 1,35-1,42 (t, 6H, <i>H</i> -3,6), 2,54-2,55 (d, 3H, <i>H</i> -1), 4,23-4,35 (q, 4H, <i>H</i> -2,5), 6,22-6,22 (d, 1H, <i>H</i> -11), 6,73 (s, 1H, <i>H</i> -4), 7,76-7,83 (m, 2H, <i>H</i> -8,9), 8,12-8,14 (m, 1H, <i>H</i> -10), 8,32-8,34 (m, 1H, <i>H</i> -7)

FI-7		<p>Heksafluoroantymonian (5,7-dibenzylloksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzyllojodoniowy</p> <p><math>^1\text{H}</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  2,43-2,44 (d, 3H, <i>H</i>-1), 5,35 (s, 2H, <i>H</i>-2), 5,46 (s, 2H, <i>H</i>-9),  6,21-6,21 (d, 1H, <i>H</i>-19), 7,10 (s, 1H, <i>H</i>-8), 7,33-7,52 (m, 10H, <i>H</i>-3,4,5,6,7,10,11,12,13,14), 7,89-7,91 (m, 2H, <i>H</i>-17,16), 8,03-8,06 (m, 2H, <i>H</i>-18,15)</p>
FI-8		<p>Heksafluoroantymonian (5,7-dibenzylloksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy</p> <p><math>^1\text{H}</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  2,45 (s, 3H, <i>H</i>-1), 5,35 (s, 2H, <i>H</i>-2), 5,47 (s, 2H, <i>H</i>-9),  6,21-6,22 (d, 1H, <i>H</i>-19), 7,36-7,43 (m, 12H),  7,60-7,64 (m, 1H), 8,10-8,12 (m, 1H), 8,18-8,20 (m, 1H), 8,42 (s, 1H)</p>
FI-9		<p>Heksafluoroantymonian (5,7-dibenzylloksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-3-cyjanobenzyllojodoniowy</p> <p><math>^1\text{H}</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  2,45 (s, 3H, <i>H</i>-1), 5,35 (s, 2H, <i>H</i>-2), 5,47 (s, 2H, <i>H</i>-9), 6,21-6,22 (d, 1H, <i>H</i>-19), 7,07-7,20 (m, 2H),  7,30-7,60 (m, 10H), 8,10-8,12 (m, 1H), 8,18-8,20 (m, 1H), 8,42 (s, 1H)</p>
FI-10		<p>Heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyllojodoniowy</p> <p><math>^1\text{H}</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  1,34-1,37 (t, 3H, <i>H</i>-5), 2,96 (s, 3H, <i>H</i>-1), 4,16-4,20 (q, 2H, <i>H</i>-4), 7,06-7,11 (m, 2H, <i>H</i>-3,2), 7,98-8,01 (m, 3H, <i>H</i>-6,8,9), 8,31-8,34 (m, 2H, <i>H</i>-10,7)</p>
FI-11		<p>Heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyllojodoniowy</p> <p><math>^1\text{H}</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  1,34-1,38 (t, 3H, <i>H</i>-5), 2,97 (s, 3H, <i>H</i>-1), 4,17-4,22 (q, 2H, <i>H</i>-4), 7,06-7,11 (m, 2H, <i>H</i>-3,2), 7,69-7,73 (m, 1H, <i>H</i>-6), 7,99-8,02 (m, 1H, <i>H</i>-10), 8,13-8,15 (m, 1H, <i>H</i>-7), 8,46-8,48 (m, 1H, <i>H</i>-9), 8,70-8,71 (m, 1H, <i>H</i>-8)</p>
FI-12		<p>Heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy</p> <p><math>^1\text{H}</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  1,33-1,37 (t, 3H, <i>H</i>-5), 3,02 (s, 3H, <i>H</i>-1), 4,16-4,21 (q, 2H, <i>H</i>-4), 7,06-7,09 (m, 2H, <i>H</i>-3,2), 7,81-7,87 (m, 2H, <i>H</i>-10,9), 8,01-8,03 (m, 1H, <i>H</i>-6), 8,15-8,16 (m, 1H, <i>H</i>-8), 8,43-8,46 (m, 1H, <i>H</i>-7)</p>
FI-13		<p>Heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy</p> <p><math>^1\text{H}</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  3,02 (s, 3H, <i>H</i>-1), 3,89 (s, 3H, <i>H</i>-4), 7,08-7,11 (m, 2H, <i>H</i>-3,2), 7,81-8,01 (m, 2H, <i>H</i>-6,8), 8,14-8,15 (d, 1H, <i>H</i>-5), 8,16-8,17 (d, 1H), 8,43-8,45 (m, 1H)</p>

FI-14		<p>Heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylo-kumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyljodoniowy</p> <p><math>^1\text{H NMR}</math> (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  2,97 (s, 3H, <i>H-1</i>), 3,90 (s, 3H, <i>H-4</i>), 7,07-7,12 (m, 2H, <i>H-3,2</i>), 7,69-7,73 (m, 1H, <i>H-5</i>), 8,00-8,02 (d, 1H, <i>H-6</i>), 8,12-8,14 (d, 1H), 8,46-8,48 (m, 1H), 8,70 (s, 1H, <i>H-8</i>).</p>
FI-15		<p>Heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylo-kumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy</p> <p><math>^1\text{H NMR}</math> (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO) <math>\delta</math> [ppm]  2,97 (s, 3H, <i>H-1</i>), 3,91 (s, 3H, <i>H-4</i>), 7,08-7,13 (m, 2H, <i>H-3,2</i>), 7,97-8,02 (m, 2H, <i>H-5,8,9</i>), 8,33-8,35 (m, 2H, <i>H-6,7</i>)</p>

### Przykład 3

Badanie właściwości absorpcyjnych otrzymanych fotoinicjatorów jodoniowych o wzorze ogólnym A.

W pierwszej kolejności scharakteryzowano właściwości absorpcyjne otrzymanych fotoinicjatorów w zakresie UV-Vis w porównaniu do przykładowych fotoinicjatorów handlowych, gdyż położenie i intensywność absorpcji światła jest krytycznym parametrem dla wszystkich rodzajów związków przeznaczonych do roli fotoinicjatorów. Wyniki pomiarów współczynników ekstynkcji przy charakterystycznych długościach fali dla przykładowych fotoinicjatorów jodoniowych według wynalazku zestawiono w Tabeli 2. Analiza została przeprowadzona w porównaniu do widm handlowych fotoinicjatorów: heksafluoroantymonianu 4-[(2-hydroksytetradecyloksy)fenylo]fenylojodoniowego (CD1012), heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz trifluorometanosulfonianu difenylojodoniowego (HICF).

Analiza widm absorpcyjnych badanych układów dodatkowo wykazała, że wszystkie opracowane fotoinicjatory wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła UV (300–390 nm), a jego położenie oraz intensywność zależą w głównej mierze od struktury kationu. Położenie maksimum absorpcji uzyskanych układów zależy głównie od miejsca sprzężenia grupy arylojodoniowej z chromoforem kumarynowym. Z załączonych wykresów widać, że handlowe fotoinicjatory jodoniowe, które zawierają w swej strukturze jedynie grupy fenylowe, nie absorbują światła o długości fali powyżej 300 nm. Wynika stąd, że charakterystyki absorpcji nowych fotoinicjatorów będących przedmiotem wynalazku jest dużo lepiej dopasowana do charakterystyk emisji przemysłowych źródeł światła UV (typu średniociśnieniowe lampy rtęciowe lub diody UV-LED), niż charakterystyki dotychczas stosowanych handlowych fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej. Pomiar widm absorpcyjnych UV-Vis wykonywano w acetonitrylu (Sigma Aldrich, cz.d.a. for spectroscopic) w kuwecie kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Do pomiarów stosowano miniaturowy spektrometr EPP2000C (StellarNet Inc., USA), o zakresie widmowym 190–850 nm, natomiast w roli źródła światła stosowano lampę deuterowo-halogenową. Pomiar wykonywane były w temperaturze pokojowej.

W tabeli 2 przedstawiono molowe współczynniki ekstynkcji wybranych związków według wynalazku w porównaniu z współczynnikami absorpcji handlowych fotoinicjatorów.

Tabela 2

Związek badany w roli fotoinicjatora	Maksimum absorpcji [nm] (Molowy współczynnik ekstynkcji)	Molowy współczynnik ekstynkcji dla długości fali, które emitowane są przez lampy MPM lub diody UV-LED		
		302 [nm]	312 [nm]	365 [nm]
<b>FOTOINICJATORY HANDLOWE</b>				
<b>(HICF)</b> Trifluorometanosulfonian difenylo-jodoniowy (Alfa Aesar)	<b>225,0</b> (11678)	75	0	0
<b>(CD1012)</b> Heksafluoroantymonian 4-[(2-hydroksytetra-decyloksy)-fenylo]fenylojodoniowy (Sigma-Aldrich)	<b>245,5</b> (11371)	560	200	0
<b>(HIP)</b> Heksafluorofosforan difenylo-jodoniowy (Alfa Aesar)	<b>225,8</b> (16221)	35	0	0
<b>PRZYKŁADOWE SOLE JODONIOWE WEDŁUG WYNAŁAZKU</b>				
<b>(FI-1)</b> heksafluoroantymonian (7-benzylloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>351</b> (20710)	6436	8017	18406
<b>(FI-3)</b> heksafluoroantymonian (7-benzylloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>352</b> (14214)	4384	5525	12945
<b>(FI-4)</b> heksafluoroantymonian (7-benzylloksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>352</b> (17931)	5996	7560	15713
<b>(FI-5)</b> heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>306</b> (15626)	15473	15347	286
<b>(FI-6)</b> heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>286</b> (20463)	18155	16374	1316
<b>(FI-7)</b> heksafluoroantymonian (5,7-dibenzylloksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>304</b> (14904)	14823	14511	553
<b>(FI-8)</b> heksafluoroantymonian (5,7-dibenzylloksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>305</b> (17954)	17867	17500	730
<b>(FI-10)</b> heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>352</b> (19282)	5191	6752	17567
<b>(FI-11)</b> heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>349</b> (13192)	6863	7599	10705
<b>(FI-12)</b> heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>353</b> (18203)	8365	7958	16521
<b>(FI-13)</b> heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>352</b> (17448)	5833	7386	15447
<b>(FI-14)</b> heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>350</b> (15260)	5781	7333	13141
<b>(FI-15)</b> heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyllojodoniowy	<b>351</b> (21005)	10304	9497	18197
<b>Lampy MPM</b> – „medium pressure mercury lamp” - średniociśnieniowe lampy rtęciowe - przemysłowe źródła światła UV				
<b>Diody UV-LED</b> – zwykle stosowane w postaci diody emitującej w zakresie 365 nm				

**Przykład 4**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu oraz fotoinicjator FI-1 (2,5% wag.) zaaplikowano na podłoże szklane i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 1,5 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 5**

Kompozycję powłokową zawierającą eter triglicydylowy trimetylopropanu oraz fotoinicjator FI-1 (2,5% wag.) zaaplikowano na folię poliestrową i naświetlono średniociśnieniową lampą rtęciową (dawka 4,5 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 6**

Kompozycję powłokową zawierającą eter triwinylowy cykloheksanu (99 cz. wag.), fotoinicjator FI-2 (1 cz. wag.) oraz aceton (20 cz. wag.) zaaplikowano na podłoże szklane. Po odparowaniu acetonu kompozycję naświetlono średniociśnieniową lampą rtęciową (dawka 10,5 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 7**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu oraz fotoinicjator FI-4 (1% wag.) zaaplikowano na podłoże szklane i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 1,5 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 8**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu oraz fotoinicjator FI-5 (2,5% wag.) zaaplikowano na podłoże stalowe i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 6 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 9**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu (97,5 cz. wag.), węgiel propylenowy (14 cz. wag.) oraz fotoinicjator FI-7 (2,5 cz. wag.) zaaplikowano na podłoże szklane i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 3 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 10**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu oraz fotoinicjator FI-8 (1% wag.) zaaplikowano na podłoże stalowe i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 6 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 11**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu oraz fotoinicjator FI-9 (1% wag.) zaaplikowano na podłoże papierowe i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 3 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 12**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu (95,5 cz. wag.), eter allilowo-glicydylowy (2,5 cz. wag.) oraz fotoinicjator FI-9 (2% wag.) zaaplikowano na podłoże papierowe i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 1,5 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 13**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu oraz fotoinicjator FI-10 (2,5% wag.) zaaplikowano na podłoże szklane i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 1,5 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

**Przykład 14**

Kompozycję powłokową zawierającą 3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-epoksycykloheksylometylu oraz fotoinicjator FI-14 (2,5% wag.) zaaplikowano na podłoże szklane i naświetlono lampą UV-LED 365 nm (dawka 1,5 J/cm<sup>2</sup>). Określono twardość oraz połysk uzyskanej powłoki. Wyniki zestawiono w tabeli 3.



## Zastrzeżenia patentowe

1. Fotoinicjator kationowy w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze ogólnym A,



gdzie Y oznacza atom antymonu lub fosforu, dając odpowiednio aniony w postaci heksafluoroantymonianu lub heksafluorofosforanu, a K oznacza resztę kumarynową, **znamienny tym**, że Z oznacza grupę fenyłową podstawioną podstawnikiem, w postaci grupy cyjanowej, w pozycji meta, orto lub para w stosunku do centrum jodoniowego, zaś resztę kumarynową K stanowi reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzylkso-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzylkso-4-metylokumarynowa.

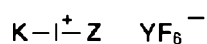
2. Fotoinicjator kationowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reszta kumarynowa K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 3 i stanowi ją reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzylkso-4-metylokumarynowa.
3. Fotoinicjator kationowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reszta kumarynowa K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 8 i stanowi ją reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzylkso-4-metylokumarynowa.
4. Fotoinicjator kationowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowią go:
- heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-metoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-etoksy-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-benzylkso-4-metylokumaryn-3-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-benzylkso-4-metylokumaryn-3-ylo)-3-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (7-benzylkso-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluorofosforan (7-benzylkso-4-metylokumaryn-3-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (5,7-dietoksy-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (5,7-dibenzylkso-4-metylokumaryn-8-ylo)-2-cyjanobenzyljodoniowy;
  - heksafluoroantymonian (5,7-dibenzylkso-4-metylokumaryn-8-ylo)-4-cyjanobenzyljodoniowy.
5. Sposób wytwarzania fotoinicjatora kationowego w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze ogólnym A,



gdzie Y oznacza atom antymonu lub fosforu, dając odpowiednio aniony w postaci heksafluoroantymonianu lub heksafluorofosforanu, a K oznacza resztę kumarynową, **znamienny tym**, że fotoinicjator, w którym Z oznacza grupę fenyłową, podstawioną podstawnikiem w postaci grupy cyjanowej w pozycji meta, orto lub para w stosunku do centrum jodoniowego, otrzymuje się wykonując kolejne następujące czynności:

- a) zmieszanie acetonitrylu z hydroksytosyloksyjodoaremem, w postaci hydroksytosyloksyjodo-4-cyjanobenzenu, hydroksytosyloksyjodo-3-cyjanobenzenu lub hydroksytosyloksyjodo-2-cyjanobenzenu, i uzyskanie Komponentu 1;
- b) mieszanie Komponentu 1 z pochodną kumaryny, w postaci 7-metoksy-4-metylokumaryny lub 7-etoksy-4-metylokumaryny lub 7-benzylkso-4-metylokumaryny lub 5,7-dietoksy-4-metylokumaryny lub 5,7-dibenzylkso-4-metylokumaryny, w temperaturze wrzenia w czasie od 8 godzin do 12 godzin i uzyskanie Komponentu 2;
- c) mieszanie Komponentu 2, z roztworem heksafluoroantymonianu sodu lub heksafluorofosforanu sodu, albo heksafluoroantymonianu potasu lub heksafluorofosforanu potasu w chloroformie, w czasie od 30 min do 3 godzin i uzyskanie Komponentu 3;

- d) mieszanie Komponentu 3 z wodą destylowaną w czasie od 30 min do 3 h do wydzielenia warstwy organicznej;
- e) wydzielenie z otrzymanej warstwy organicznej fotoinicjatora kationowego w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze jak określono w zastrzeżeniu 1, gdzie resztę kumarynową K stanowi reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzyloksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzyloksy-4-metylokumarynowa.
6. Sposób wytwarzania fotoinicjatora kationowego według zastrz. 5 **znamienny tym**, że wydziela się go z warstwy organicznej na drodze krystalizacji z octanu etylu, chloroformu, acetonu lub toluenu.
7. Kompozycja powłokowa fotoutwardzalna, zawierająca organiczną substancję błonotwórczą epoksydową, oksetanową, winylową, allilową i/lub propenyłową oraz plastyfikatory i/lub rozpuszczalniki i/lub substancje pomocnicze, **znamienna tym**, że zawiera fotoinicjator kationowy w postaci heksafluoroantymonianów oraz heksafluorofosforanów jodoniowych o wzorze ogólnym A,



gdzie Y oznacza atom antymonu lub fosforu dając odpowiednio aniony w postaci heksafluoroantymonianu lub heksafluorofosforanu, a K oznacza resztę kumarynową, **znamienny tym**, że Z oznacza grupę fenyłową podstawioną, podstawnikiem w postaci grupy cyjanowej, w pozycji meta, orto lub para w stosunku do centrum jodoniowego, zaś resztę kumarynową K stanowi reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzyloksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzyloksy-4-metylokumarynowa.

8. Kompozycja powłokowa według zastrz. 7, **znamienna tym**, że zawiera fotoinicjator kationowy, w którym reszta kumarynowa K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 3 i stanowi ją reszta 7-metoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-etoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 7-benzyloksy-4-metylokumarynowa.
9. Kompozycja powłokowa według zastrz. 7 **znamienna tym**, że zawiera fotoinicjator kationowy, w którym reszta kumarynową K związana jest z atomem jodu poprzez atom węgla w pozycji 8 i stanowi ją reszta 5,7-dietoksy-4-metylokumarynowa lub reszta 5,7-dibenzyloksy-4-metylokumarynowa.
10. Kompozycja powłokowa według zastrz. 7 **znamienna tym**, że zawiera fotoinicjator kationowy w ilości 0,5% do 5% wagowych suchej masy kompozycji powłokowej.
11. Kompozycja powłokowa według zastrz. 7 **znamienna tym**, że zawiera plastyfikatory i lub rozpuszczalniki i lub substancje pomocnicze w ilości od 0% do 75% wagowych kompozycji powłokowej.