



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257798
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/54
C 08 F 2/50
C 09 D 11/10

(22) Přihlášeno 10 09 86
(21) (PV 6523-86.M)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 09 85
(P 35 34 645.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 17 09 87
(45) Vydáno 15 12 88

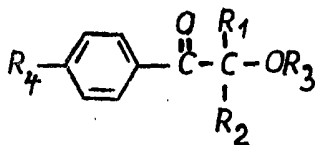
(72)
Autor vynálezu KÖHLER MANFRED dr., OHNGEMACH JÖRG dr.,
POETSCH EIKE dr., DARMSTADT (NSR)
(73)
Majitel patentu MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG,
DARMSTADT (NSR)

(54) Fotopolymerovatelný systém

1

2

Systém obsahující alespoň jednu ethylenicky nenasyčenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a případně další známé a obvyklé přísady obsahuje jako kopolymerovatelný iniciátor 0,1 až 20 % hmot. alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I, kde R₁ a R₂ znamená vodík, C₁–6 alkyl nebo fenyl, R₃ znamená vodík, C₁–6 alkyl, C₁–6 alkanoyl nebo Z, R₄ znamená vodík, halogen, C₁–12 alkyl, C₁–12 alkoxy, C₁–12 alkylthio nebo skupinu –X–[(CH₂–CH₂–O)–Z]_n, přičemž vždy alespoň jeden zbytek R₃ nebo R₄ obsahuje skupinu Z. Systém se použije při tvzení tenkých vrstev ultrafialovými paprsky bez přítomnosti volených zbytků iniciátoru.



(I)

Vynález se týká fotopolymerovatelného systému obsahujícího alespoň jednu ethylenicky nenasyčenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a případně další známé a obvyklé přísady.

Fotochemicky indukované polymerační reakce získaly v technice velký význam, obzvláště když se jedná o rychlé tvrzení tenkých vrstev, jako například při tvrzení lakových a pryskyřičných povlaků na papíru, kovu a plastické hmotě nebo při sušení tiskových barev, protože tyto postupy se vyznačují oproti běžným metodám k potiskování a potahování předmětů úsporou surovin a energie a nepatrným zatěžováním okolí. Avšak také příprava polymerových materiálů polymerací příslušných nenasyčených monomerních výchozích látek probíhá mnohonásobně fotochemicky, přičemž se mohou použít obvyklé způsoby jako roztoková a emulzní polymerace.

Protože při uvedených reakcích není zpravidla žádná reakční složka schopná absorbovat v dostatečné míře fotochemicky účinné záření, musí se přidat tak zvané fotoiniciátory, které jsou schopné buď absorbovat na energii bohaté záření, většinou ultrafialové světlo a přitom vytvořit aktivní iniciační radikály, které uvolňují fotopolymeraci, nebo přenést pohlcenou energii k vytvoření radikálu na polymerovatelnou reakční složku. Na vlastní polymerační reakci se iniciátory normálně nepodílejí.

Jako iniciátory pro fotopolymeraci nenasyčených sloučenin se doposud používaly hlavně benzofenonové deriváty, benzoinethery, benzinketaly, dibenzosuberónové deriváty, antrachinon, xanthon, thioxanthon, α -halogenacetofenonové deriváty, dialkyl-oxyacetofenon a hydroxyalkylfenon.

Podstatným kritériem pro výběr těchto iniciátorů je druh prováděné reakce, vztah absorpčního spektra iniciátoru ke spektrálnímu rozdělení energie použitého zdroje, účinnost iniciátoru, rozpustnost iniciátoru v reakční směsi, stabilita reakčního systému s přidaným iniciátorem při skladování v temném prostoru a ovlivnění konečného produktu zbylým iniciátorem a/nebo produktů vzniklých během fotochemické reakce.

Technická použitelnost mnohých z uvedených sloučenin je však jak známo omezena řadou nevýhod. K těm patří obzvláště často příliš nepatrná reaktivita pro iniciaci, fotopolymerace ethylenicky nenasyčených sloučenin. Kromě molekulárně specifické reaktivity hraje mnohokrát rozhodující roli rozpustnost nebo pokud možno stejnoměrná vpracovatelnost fotoiniciátorů do fotopolymerovatelného systému.

Jako obzvláště výhodné se však ukázaly na základě příznivých vlastností hydroxyalkylfenony podle DE-OS 27 22 264. Tato speciální třída sloučenin se vyskytuje v typickém teplotním rozmezí pro použití v kapalném skupenství, což má za následek vy-

nikající rozpustnost nebo homogenní vpracovatelnost do dostupných fotopolymerovatelných systémů. Tyto iniciátory mají dále nadprůměrnou vysokou aktivitu při současně neobyčejně příznivé stabilitě systému s přidaným iniciátorem při skladování v temném prostoru. Přesto potřebují hydroxyalkylfenonové fotoiniciátory ještě zlepšení.

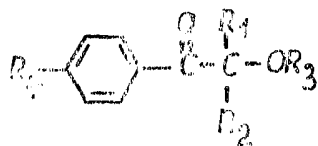
Protože se tyto iniciátory jako také ostatní dostupné fotoiniciátory nepodílejí na vlastní fotopolymeraci, zůstává jejich přebytkový, nezreagovaný zbytek a jejich degradační produkty vzniklé během fotochemické reakce v hotovém produktu. Toto může vést podle druhu a podílu k více nebo méně výraznému ovlivnění vlastností produktu. Při fotopolymerovaných lakových vrstvách, například hlavním odvětví použitelnosti fotoiniciátorů, mohou tyto zbytky ovlivnit žádanou konečnou tvrdost vrstvy, dále může dojít často teprve po delší době k nežádoucím barevným změnám, například žloutnutí. Zbytky iniciátorů nebo jejich degradační produkty mohou upozornit na sebe na základě více nebo méně výrazné těkavosti nepříjemným zápachem; s jejich difúzí do okolního prostředí vznikají problémy, například když jsou fotopolymerovanou vrstvou opatřeny obalové materiály jako krabice a tuby pro potraviny. Právě v tomto odvětví použití se stanoví otázka použitelnosti v závislosti na možné nebo dokázané toxicitě fotoiniciátorů nebo jejich degradačních produktů.

Podle stavu techniky jsou známy určité fotoiniciátory, které mají kromě jiných také nenasyčené substituenty. Jedná se převážně o benzoínové nebo benzilové deriváty. Kromě sloučeniny α -allylbenzoínu, který se blíží v účinku iniciace hydroxyalkylfenonům, se tyto nenasyčené fotoiniciátory však neprosadily, protože neprojevují žádné podstatné výhody vzhledem k obsahu nezreagovaných zbytků a degradačních produktů v polymerovém produktu a mimo to se nevyrovnají hydroxyalkylfenonům.

Úkolem vynálezu je nalézt fotopolymerovatelný systém s obsahem iniciátoru, který by měl mít pokud možno takovou strukturu při kopolymerovatelných ethylenicky nenasyčených substituentech, aby se přímo zúčastnil fotopolymerací reakce a jeho zbytek nebo degradační produkty se pokud možno zcela včlenily do polymerové vazby. Současně by měly jeho ostatní vlastnosti jako iniciační účinek a slučitelnost s ostatními systémy tvrditelnými záření odpovídat alespoň nejlepším ze známých fotoiniciátorů.

Neočekávaně bylo zjištěno, že tyto požadavky splňuje vynikajícím způsobem fotopolymerovatelný systém obsahující alespoň jednu ethylenicky nenasyčenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a případně další známé a obvyklé přísady, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje jako kopolymero-

vatelný iniciátor 0,1 až 20 % hmot. alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I



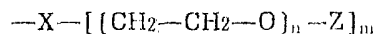
(1)

kde

R₁ a R₂ znamená vodík, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenyly,

R₃ znamená vodík, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu Z,

R₄ znamená vodík, halogen, alkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, alkoxy s 1 až 12 atomy uhlíku, alkylthio s 1 až 12 atomy uhlíku nebo skupinu



a

X znamená kyslík, síru nebo dusík,

n znamená číslo 0 až 4,

m znamená číslo 1 pro X=O a S nebo číslo 1 a 2 pro X=N,

Z znamená skupinu $-CO-CR'-CR''$, kde R, R', R'' je H nebo CH₃,

příčemž vždy alespoň jeden zbytek R₃ nebo R₄ obsahuje skupinu Z.

Sloučeniny vzorce I podle vynálezu se odvozují strukturálně od hydroxyalkylfenonových fotoiniciátorů, avšak obsahují jako protiklad k těmto sloučeninám ethylenicky nenasycené skupiny akryloylového typu.

Podle výše uvedené definice vzorce I je nebo obsahuje vždy alespoň jeden zbytek R₃ nebo R₄ skupinu Z struktury $-CO-CH=CR'R''$.

R, R' a R'' mohou znamenat vodík nebo methyl, přičemž jako skupina Z přichází s výhodou v úvahu akryloyl a methakryloyl.

Když ve vzorci I značí pouze zbytek R₃ skupinu Z, představují příslušné sloučeniny eseterifikační produkty hydroxyalkylfenonu s kyselinou akrylovou nebo deriváty kyseliny akrylové. R₁ a R₂ mohou potom znamenat vodík, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenyly, R₄ znamená vodík, halogen, alkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, alkoxy s 1 až 12 atomy uhlíku nebo alkylthio s 1 až 12 atomy uhlíku.

Výhodné sloučeniny jsou takové, kde R₁ a R₂ znamenají methyl.

Příslušné fotoiniciátory jsou například:

fenyl-2-akryloyloxy-2-propylketon
fenyl-2-methakryloyloxy-
-2-propylketon
(4-isopropylfenyl)-2-akryloyloxy-
-2-propylketon

(4-chlorfenyl)-2-akryloyloxy-
-2-propylketon
(4-dodecylfenyl)-2-akryloyloxy-
-2-propylketon
(4-metoxifenyl)-2-akryloyloxy-
-2-propylketon.

Když ve vzorci I obsahuje zbytek R₃ skupinu Z, vzniknou hydroxyalkylfenonové deriváty, které mají v p-poloze fenylového kruhu nenasycené zbytky akryloylového typu. Tyto zbytky mohou být spojeny atomem kyslíku, síry nebo dusíku a/nebo jedním nebo více oxyethylenovými můstky s fenylovým kruhem. Výhodné je spojení oxyethylenovým můstkem.

Ostatní substituenty se mohou volně volit podle dané definice. Výhodné fotoiniciátory jsou takové, kde R₁ a R₂ znamená methyl a R₃ vodík.

Jako příslušné sloučeniny je například možno uvést:

(4-akryloyloxyfenyl)-2-hydroxy-
-2-propylketon
(4-methakryloyloxyfenyl)-2-hydroxy-
-2-propylketon
[4-(2-akryloyloxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-
-2-propylketon
[4-(2-akryloyloxydiethoxy)-fenyl]-2-
-hydroxy-2-propylketon
[4-(2-akryloyloxyethoxy)-benzoin
[4-(2-akryloyloxyethylthio)-fenyl]-2-
-hydroxy-2-propylketon
[4-N,N-bis-(2-akryloyloxyethyl)-amino-
fenyl]-2-hydroxy-2-propylketon.

Výhodné je však také, když ve vzorci I obsahuje jak substituent R₃, tak také substituent R₄ nenasycené zbytky akryloylového typu. Vzniknou pak hydroxyalkylfenonové deriváty, jejichž hydroxylové skupiny jsou jednak esterifikovány kyselinou akrylovou nebo deriváty kyseliny akrylové, které však nesou v p-poloze na fenylovém kruhu připojené pomocí kyslíku, síry, dusíku a/nebo jednoho nebo více oxyethylenových můstků akryloylové zbytky.

Také jsou zde výhodné takové sloučeniny, ve kterých další substituenty R₁ a R₂ značí methyl. Jako příslušné fotoiniciátory je například možno uvést:

(4-akryloyloxyfenyl)-2-akryloyloxy-2-
-propylketon
(4-methakryloyloxyfenyl)-2-
-methakryloyloxy-2-propylketon
[4-(2-akryloyloxyethoxy)-fenyl]-
-2-akryloyloxy-2-propylketon
[4-(2-akryloyloxydiethoxy)-fenyl]-
-2-akryloyloxy-2-propylketon.

Obzvláště výhodné fotoiniciátory podle vynálezu jsou sloučeniny:

fenyl-2-akryloyloxy-2-propylketon

[4-akryloyloxyfenyl]-2-hydroxy-2-propylketon
 [4-akryloyloxyfenyl]-2-akryloyloxy-2-propylketon
 [4-{2-akryloyloxyethoxy}-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketon
 [4-{2-akryloyloxyethoxy}-fenyl]-2-akryloyloxy-2-propylketon.

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou připravit standardním způsobem. Reakční podmínky se použijí podle preparativní organické chemie, například [HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen chemie, Georg-Thieme nakl., Stuttgart, nebo ORGANIC SYNTHESIS, J. Wiley, New York London Sydney].

Obecně je příznivé připravit fotoiniciátory podle vynálezu nebo jejich předstupů podle osvědčených syntézních metod, jak jsou dostupné pro známé hydroxyalkylfenonové fotoiniciátory. Tyto metody jsou obšírně popsány v DE-OS 27 22 264. Sloučeniny vzorce I, ve kterých zbytek R_3 představuje nenasycenou skupinu Z , se mohou získat jednoduše Z v obchodě dostupných nebo podle známých způsobů připravitelných hydroxyalkylfenonů esterifikací, například halogenidem kyseliny akrylové a obvyklým esterifikačním katalyzátorem, s výhodou terciárním aminem. Tak se může připravit iniciátor podle vynálezu fenyl-2-akryloyloxy-2-propylketon z fenyl-2-hydroxy-2-propylketonu (fenyl-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on; Darocur $\text{\textcircled{R}}$ 1173, Fy. E. Merck) esterifikací směsí chlorid kyseliny akrylové/triethylamin.

Sloučeniny vzorce I, ve kterých R_1 obsahuje nenasycenou skupinu Z , se mohou získat tak, že se vhodné fenylové deriváty, které obsahují Z nebo skupinu, do které se snadno zavede Z , acylují pro zavedení účinné struktury fotoiniciátoru nebo jako předstupně halogenidem kyseliny karboxylové podle Friedel-Craftse.

Jako fenylové deriváty vhodné jako výchozí látky se může například použít fenol, 4-thiofenol, 4-aminofenol a jednou nebo vícenásobně ethoxylovaný fenol jako 2-hydroxyethyl-fenylether.

Pro Friedel-Craftsovou acylaci se doporučuje chránit koncové funkční skupiny vhodnou, později opět odstranitelnou ochrannou skupinou, acylací v případě hydroxylové skupiny. Po zavedení účinné struktury fotoiniciátoru se může potom koncová hydroxylová skupina esterifikovat obvyklým způsobem akrylovou kyselinou.

Jako fenylové deriváty, které již obsahují nenasycenou skupinu Z , se mohou však také použít fenylakryláty, fenylmethakryláty nebo koncově akrylovaný, jednou nebo vícenásobně ethoxylovaný fenol jako akryloyloxyethylfenylether. U těchto výchozích

látek ovšem přetrvává nebezpečí předčasné polymerace během následujících reakcí.

Pro výrobu účinné struktury fotoiniciátoru typu hydroxyalkylfenonu se může například acylovat halogenidem isomásečné kyseliny nebo halogenidem α -chlorisomásečné kyseliny a potom se zavede hydroxy-, alkoxy- nebo alkanoyloxyskupina. Tak například vede Friedel-Craftsova acylace acylovaného 2-hydroxyethylfenyletheru chloridem kyseliny isomásečné a následující bromace a zmýdelnění na terciárním C-atomu ke sloučenině [4-(2-hydroxyethoxy)fenyl]-2-hydroxy-2-propylketonu. Z této sloučeniny se může získat selektivní esterifikací směsí chlorid kyseliny akrylové/terciární amin iniciátor podle vynálezu [4-(2-akryloyloxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketon a esterifikací obou hydroxylových skupin iniciátor podle vynálezu [4-{2-akryloyloxyethoxy}-fenyl]-2-akryloyloxy-2-propylketon.

Když se provádí připojení nenasyceného zbytku R_1 na aromátu pomocí síry ($X = S$), je možná substituce příslušných 4-halogenarylketonů thiolem jako 2-merkaptethanolem za bazických podmínek. N,N-disubstituované aniliny ($X = N$) se mohou acylovat za Vilsmeierových podmínek, například N,N-dimethylamidem isomásečné kyseliny a oxychloridem fosforečným. Esterifikací hydroxylových skupin nenasyceným chloridem kyseliny se získají příslušné kopolymerovatelné fotoiniciátory.

Sloučeniny vzorce I jsou vysoce účinnými fotoiniciátory a mohou se použít obecně v polymerovatelných systémech, pokud jsou v nich obsaženy ethylenicky nenasycené, fotopolymerovatelné sloučeniny.

Fotoiniciátory podle vynálezu mají, podmiňeno substituentem nebo speciálními, nenasycenými substituenty Z , vlastnost, že mohou fungovat nebo jejich degradační produkty při fotopolymerační reakci jako kopolymerovatelné komonomery. Toto vede neočekávaně, jak ukázáno v pokusu uvedeném v rámci následujících příkladů, k neočekávaně vysoké míře včlenění nezreagovaných fotoiniciátorů nebo jejich degradačních produktů do nakonec získaného polymerového produktu. Tak se mohou velice účinně zmírnit nebo zcela odstranit nežádoucí vlivy na vlastnosti konečného produktu. Dále se mohlo zjistit, že zavedením nenasyceného substituentu Z do hydroxyalkylfenonové struktury fotoiniciátorů nenastává prakticky žádná ztráta účinnosti.

Sloučeniny vzorce I se mohou použít podle vynálezu jako fotoiniciátory pro fotopolymeraci ethylenicky nenasycených sloučenin nebo pro tvrzení fotopolymerovatelných systémů, které takové sloučeniny obsahují, a obzvláště také jako ultrafialové tvrdidlo pro tiskové barvy a při tvrzení zařízením vodných prepolymerových disperzí. Sloučeniny se použijí obvyklým způsobem. Sloučeniny

používané podle vynálezu se přidávají k systémům, které se mají polymerovat, zpravidla v množství 0,1 až 20 % hmot., s výhodou 0,5 až 12 % hmot.

Tento přídatek se zpravidla provádí jednoduchým rozpuštěním a vmícháním, protože většina fotoiniciátorů používaných podle vynálezu jsou kapalné nebo jsou v polymerovaných systémech alespoň dobře rozpustné. Jako systémy, které se mají polymerovat, se rozumí směsi volnými radikály iniciovatelných mono- nebo polyfunkčních ethylenicky nenasyčených monomerů, oligomerů, prepolymerů, polymerů nebo směsí těchto oligomerů, prepolymerů a polymerů s nenasyčenými monomery, které mohou případně obsahovat další přísady, jako například antioxidant, světelný stabilizátor, barviva, pigmenty, avšak také další známé fotoiniciátory a urychlovač reakce. Jako nenasyčené sloučeniny přicházejí v úvahu všechny sloučeniny, jejichž dvojná vazba $C=C$ je aktivovaná například atomem halogenu, karbonylovou, kyano, karboxy, esterovou, amidovou, etherovou nebo arylovou skupinou nebo konjugovanou další dvojnou nebo trojnou vazbou. Příkladem těchto sloučenin je vinylchlorid, vinylidenchlorid, akrylnitril, methakrylnitril, akrylamid, methakrylamid, methyl-, ethyl-, n- nebo terc.butyl-, cyklohexyl-, 2-ethylhexyl-, benzyl-, fenyl-oxethyl-, hydroxyethyl-, hydroxypropyl-, nízký alkoxyethyl-, tetrahydrofurfurylakrylát nebo -methakrylát, vinylacetát, -propionát, akrylát, -sukcinát, N-vinylpyrrolidon, N-vinylkarbazol, styren, divinylbenzen, substituované styreny, a směsi těchto nenasyčených sloučenin. Také vícenásobně nenasyčené sloučeniny jako například ethylendiakrylát, 1,6-hexandioldiakrylát, propoxylovaný bisfenol-A-diakrylát a — dimethakrylát, trimethylolpropandiakrylát a pentaerythrit-triakrylát, se mohou polymerovat s fotoiniciátory použitelnými podle vynálezu. Jako fotopolymerovatelné sloučeniny dále přicházejí v úvahu nenasyčené oligomery, prepolymery nebo polymery a jejich směsi s nenasyčenými monomery. K těm patří například nenasyčené polyester, nenasyčené akrylové sloučeniny, epoxysloučeniny, urethany, silikony, aminopolyamidové pryskyřice a obzvláště akrylované pryskyřice jako akrylovaný silikonový olej, akrylovaný polyester, akrylovaný urethan, akrylovaný polyamid, akrylovaný sójový olej, akrylované epoxypřyskyřice, akrylovaná akrylová pryskyřice, výhodně ve směsi s jedním nebo více akryláty mono-, di- nebo polyalkoholu.

Fotopolymerovatelné sloučeniny nebo systémy se mohou stabilizovat přídatkem známých termických inhibitorů a antioxidant, jako například hydrochinonu nebo hydrochinonových derivátů, pyrogallolu, thiofenolu, nitrosloučenin, β -naftylaminu nebo β -naftolu v obvyklém množství, aniž by se tím poškodil iniciační účinek fotoiniciátorů podle vynálezu. Tímto přídatkem se přede-

vším zabrání předčasné polymeraci během přípravy systému smícháním složek.

Dále se mohou přidat nepatrná množství světelných stabilizátorů, jako například benzofenonových derivátů, benzotriazolových derivátů, tetraalkylpiperidinu nebo fenylsali-cylátu.

K vyloučení inhibujícího účinku vzdušného kyslíku se přidá k fotopolymerovatelnému systému často také parafin nebo podobné voskovité látky. Následkem nedostatečné rozpustnosti v polymerech vyplavou tyto na začátku polymerace a vytvoří transparentní povrchovou vrstvu, která brání přístupu vzduchu. Vzdušný kyslík se může také deaktivovat například zavedením autoxidovatelných skupin, jako například allylové skupiny, do tvrdého systému.

Fotoiniciátory podle vynálezu se mohou také použít v kombinaci se známými radikálovými iniciátory, jako například peroxidy, hydroperoxidy, katonperoxidy nebo estery perkarboxylových kyselin. Dále mohou obsahovat pigmenty nebo barviva, jak jsou například obvyklé ve fotochemicky vytvrzovaných tiskových barvách. V tomto případě se zvolí větší množství fotoiniciátoru, například 6 až 12 % hmot., zatímco pro bezbarvé fotopolymerovatelné produkty je ve většině případů zcela dostatečné množství 0,1 až 5 % hmot. Podle účelu použití se mohou přidat plniva, jako talek, sádra nebo kyselina křemičitá, vláknina, organické přísady, jako thixotropní prostředky, pojiva, mazadla, matovací prostředky, změkčovačla, smáčedla, silikony pro zlepšení jakosti povrchu, prostředek zabráňující plavání nebo na těchto přísadách závislé množství rozpouštědla.

Jako známé fotoiniciátory případně použité s iniciátory podle vynálezu přicházejí například v úvahu benzofenony jako například Michlerův keton [4,4'-bis(dimethylamino)benzofenon], 4,4'-bis(diethylamino)benzofenon, p-dimethylamino-benzofenon, p-chlorbenzofenon, benzofenon; anthrachinony jako například anthrachinon, 2-chloranthrachinon, 2-alkylanthrachinon; xanthony jako například 2-halogenxanthon nebo 2-alkylxanthon; thioxanthony jako 2-chlorthioxanthon, 2-alkylthioxanthon; akridanony jako například 2-alkylakridanon nebo N-substituované akridanony; benzoiny jako například p-dimethylaminobenzoin a alkylether benzoinu; benzilketaly, α -halogenketony, dialkoxyacetofenony, α -hydroxyalkylfenony a α -aminoalkylfenony jak jsou popsány například v DE-OS 27 22 264 a EP-OS 3 002, dále například fluorenon, dibenzosuberone, fenanthrenchinon, ester kyseliny benzoové jako například hydroxy-propylbenzoát, benzoylbenzoátakrylát.

Směsi se známými iniciátory obsahují kopolymerovatelné fotoiniciátory používané podle vynálezu zpravidla v množství alespoň 10 % hmot., s výhodou 50 až 95 % hmot.,

vztaženo k celkovému množství použité směsi iniciátorů.

Je výhodné přidat kromě kopolymerovatelných fotoiniciátorů podle vynálezu ve fotopolymerovatelných systémech urychlovač reakce.

Jako urychlovač reakce se mohou přidat například organické aminy, fosfiny, alkoholy a/nebo thioly, které mají alespoň jednu SH-skupinu v α -poloze vzhledem k heteroatomu. Vhodné jsou například primární, sekundární a terciární alifatické, aromatické, aralifatické nebo heterocyklické aminy, jak jsou např. popsány v US-PS 3 759 807. Příkladem těchto aminů je butylamin, dibutylamin, tributylamin, cyklohexylamin, benzyl-dimethylamin, di-cyklohexylamin, triethanolamin, N-methyldiethanolamin, fenyl-diethanolamin, piperidin, piperazin, morfolin, pyridin, chinolin, ethylester p-dimethylaminobenzoové kyseliny, butylester p-dimethylaminobenzoové kyseliny, 4,4'-bis(dimethylamino)benzofenon (Michlerův keton) nebo 4,4'-bis(diethylamino)benzofenon. Obzvláště výhodné jsou terciární aminy jako například trimethylamin, tri-isopropylamin, tri-butylamin, oktyldimethylamin, dodecyl-dimethylamin, triethanolamin, N-methyl-diethanolamin, N-butyl-diethanolamin, tris(hydroxypropyl)amin, alkylester dimethylaminobenzoové kyseliny. Dále přicházejí jako urychlovače reakce v úvahu například trialkylfosfiny, sekundární alkoholy a thioly. Přídavek tohoto urychlovače reakce se pohybuje v obvyklém množství.

Fotopolymerovatelné systémy, které obsahují ještě jako urychlovač reakce terciární organický amin, představují obzvláště výhodnou formu předloženého vynálezu.

Výraz „fotopolymerace ethylenicky nenasycených sloučenin“ se rozumí v nejširším smyslu. Do toho spadá například také další polymerace nebo příčné zesílení polymerového materiálu, jako prepolymerů, homo-, ko- a terpolymerace jednoduchých monomerů a také kombinace uvedených druhů reakce.

Účinkem záření bohatého na energii, s výhodou ultrafialového světla, na fotopolymerovatelné systémy obsahující kopolymerovatelné fotoiniciátory podle vynálezu může začít fotopolymerace. Fotopolymerace se provádí známým způsobem zářením světlem nebo ultrafialovým zářením o vlnové délce v rozmezí 250 až 500 nm, s výhodou 300 až 400 nm. Jako zdroje záření se může použít sluneční světlo nebo umělé zářiče. S výhodou se použije například vysokotlaká, středotlaká nebo nízkotlaká rtuťová výbojka a xenonové a wolframové lampy.

Fotopolymerace za použití fotoiniciátorů podle vynálezu se může provádět jak diskontinuálně, tak také kontinuálně. Doba záření závisí na druhu a množství použitých fotoiniciátorů a na intenzitě světelného zdroje a může být, jako například u tvrzení povlaků zářením, v rozmezí několika sekund až

minut, u velkých vsázek, jako například při blokové polymeraci, také však v hodinovém rozmezí.

Sloučeniny vzorce I podle vynálezu se použijí s výhodou jako fotoiniciátory při tvrzení tenkých vrstev ultrafialovými paprsky, jako například lakových vrstev na všech obvyklých materiálech a nosičích. Tyto mohou být především papír, dřevo, textilní nosiče, plastická hmota a kov. Důležitým odvětvím použití je také sušení nebo tvrzení tiskových barev a materiálů pro síťový tisk, ze kterých se obzvláště poslední používají při povrchovém potahování nebo tvarování například krabic, trub a ochranných kloboučků. Na základě dalekosáhlé až úplné nepřítomnosti volných zbytků iniciátoru v systémech obsahujících kopolymerovatelné fotoiniciátory podle vynálezu jsou tyto po provedené fotopolymeraci obzvláště vhodné v odvětvích použití, kde má být vyloučena difúze těchto zbytků do prostředí obklopujícího příslušné konečné produkty, například kdy obalový prostředek opatřený fotopolymerovatelnou vrstvou přijde do styku s potravinami.

Následující příklady 1 až 5 popisují přípravu kopolymerovatelných fotoiniciátorů podle vynálezu.

Příklad 1

Fenyl-2-akryloyloxy-2-propylketon

K 5,0 g (0,03 molu) v obchodě obvyklého fenyl-2-hydroxy-2-propylketonu ve 40 ml di-oxanu se přidá v atmosféře inertního plynu 5,4 g (0,06 molu) chloridu kyseliny akrylové a potom se za míchání přikape směs 6,1 gramu (0,06 molu) triethylaminu a 5 ml di-oxanu. Potom se vaří ještě hodinu při teplotě zpětného toku a po ochlazení se reakční směs dá do 300 ml ledové vody. Extrakcí octanem, odstraněním rozpouštědla a překrystalováním z methyl-t-butyletheru se získá 3,2 g fotoiniciátoru o teplotě tání 89 °C.

Analogicky se připraví: fenyl-2-methakryloyloxy-2-propylketon.

Příklad 2

[4-(2-akryloyloxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketon

a) K 380 g (6,6 molu) bezvodého chloridu hlinitého v 480 ml dichlormethanu se přikape za míchání během 40 minut při teplotě -5 až 0 °C 336 g (3,2 molu) chloridu kyseliny izomáselné. Potom se přikape během 2 hodin při stejné teplotě 540 gramů (3,0 moly) 2-fenoxyethylacetátu. Potom se ještě míchá další 2 hodiny při stejné teplotě a potom se reakční směs nalije do směsi 1,8 l koncentrované kyseliny solné a 5 kg ledu. Organická fáze se oddělí a vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem.

Spojené organické fáze se promyje vodou, suší se, zahustí a zbytek se destiluje ve vakuu. Získá se 740 g [4-(2-acetoxyethoxy)-fenyl]-2-propylketonu o teplotě varu 145 až 152 °C/39,99 až 66,66 Pa.

b) 220 g (1,0 mol) [4-(2-acetoxyethoxy)-fenyl]-2-propylketonu se rozpustí ve 200 mililitrech ledové kyseliny octové a za míchání při 25 °C se přidá během 2 hodin 192 gramů (1,2 molu) bromu. Míchá se asi 10 hodin a potom se vlije do 3 l ledové kyseliny octové. Produkt se extrahuje ethylesterem kyseliny octové. Spojené extrakty se suší a po zahuštění se získá 365 g hustého oleje. Tento se rozpustí v 1 litru ethanolu a za míchání při 25 °C se přidá během 20 minut 380 g 32% louhu sodného. Míchá se ještě 10 minut a potom se odstraní ethanol. Olejovitý zbytek se dá do 3 l ledové vody a směs se extrahuje několikrát celkem 1,5 l ethylesteru kyseliny octové. Po sušení, filtraci a zahuštění roztoku se izoluje 250 g olejovitého surového produktu. Překrystalováním ze směsi aceton/petrolether a/nebo chromatografickým čištěním se získá 145 g [4-(2-hydroxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketonu ve formě bezbarvé pevné látky o teplotě tání 88 až 90 °C.

c) 27,0 g (0,12 molu) [4-(2-hydroxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketonu se rozpustí ve 240 ml dioxanu. Potom se přikape za míchání při teplotě místnosti nejprve 12,0 g (0,132 molu) chloridu kyseliny akrylové ve 20 ml dioxanu a potom 16,8 g (0,132 molu) chinolinu ve 20 ml dioxanu. Míchá se 1 hodinu při 50 °C, ochladí se a nalije se na 1 l ledové vody. Směs se extrahuje 3 × 250 mililitry ethylesteru kyseliny octové. Po sušení a zahuštění organické fáze se získá 20,8 gramu fotoiniciátoru ve formě hustého oleje.

¹H-nukleární magnetické rezonanční spektrum (CDCl₃):

δ 1,6 (s, 6H, 2 CH₃);
4,3 (m, 2 H, CH₂);
4,6 (m, 2 H, CH₂);
5,3 (s, 1 H, OH);
5,9–6,5 (m, 3 olef. H);
7,0 (m, 2 arom. H);
8,1 (m, 2 arom. H) ppm.

IR:

1 710 (CI);
3 500 (OH) cm⁻¹.

Analogicky se připraví:

[4-(2-methakryloyloxyethoxyl) fenyl]-2-hydroxy-2-propylketon.

¹H-nukleární magnetické rezonanční spektrum (CDCl₃):

δ 1,6 (s, 6H, 2 CH₃);
2,0 (s, 3H, CH₃);
4,3 (t, 2H, CH₂);
4,5 (t, 2H, CH₂);

5,6 (s, 1 olef. H);
6,2 (s, 1 olef. H);
7,0 (d, 2 arom. H);
8,1 (d, 2 arom. H) ppm.

[4-(2-akryloyloxyethylthio)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketon

¹H-nukleární magnetické rezonanční spektrum (CDCl₃):

δ 1,6 (s, 6H, 2 CH₃);
3,3 (t, 2H, CH₂);
4,4 (t, 2H, CH₂);
5,8 až 6,4 (m, 3 olef. H);
7,4 (d, 2 arom. H);
8,0 (d, 2 arom. H) ppm.

Příklad 3

[4-(2-akryloyloxyethyl) fenyl]-2-akryloyloxy-2-propylketon

K 27,0 g (0,12 molu) [4-(2-hydroxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketonu získá něho v příkladu 2a se přidá 24,0 g (0,264 molu) chloridu kyseliny akrylové a 26,4 g (0,264 molu) triethylaminu. Po příslušném zpracování se získá 22,8 g fotoiniciátoru o teplotě tání 71 °C.

Příklad 4

(4-akryloyloxyfenyl)-2-hydroxy-2-propylketon

K roztoku 2,2 g (0,012 molu) (4-hydroxy-fenyl)-2-hydroxy-2-propylketonu ve 20 ml bezvodého tetrahydrofuranu se přidá za míchání při teplotě místnosti po částech 0,4 g (0,013 molu) hydridu sodného (80 % v parafinovém oleji). Po 15 minutách se přikape během 10 minut 1,2 g (0,013 molu) chloridu kyseliny akrylové v 5 ml bezvodého tetrahydrofuranu a potom se míchá ještě 1 hodinu. Po zpracování (v. příklad 2c) se získá 2,5 g hustého, bezbarvého oleje.

¹H-nukleární magnetické rezonanční spektrum (CDCl₃):

δ 1,5 (s, 6H, 2 CH₃);
6,0 až 6,6 (m, 3 olef. H);
7,1 (m, 2 arom. H);
8,0 (m, 2 arom. H) ppm.

Analogicky se připraví:

(4-methakryloyloxyfenyl)-2-hydroxy-2-propylketon.

¹H-nukleární magnetické rezonanční spektrum (CDCl₃):

δ 1,6 (s, 6H, 2 CH₃);
2,1 (s, 3H, CH₃);
5,8 (s, 1 olef. H);
7,3 (d, 2 arom. H);
8,1 (d, 2 arom. H) ppm.

Příklad 5

(4-akryloyloxyfenyl)-
-2-akryloyloxy-2-propylketon

2,2 g (0,012 molu) (4-hydroxyfenyl)-2-hydroxy-2-propylketonu, 2,4 g (0,027 molu) chloridu kyseliny akrylové a 2,7 g (0,027 molu) triethylaminu se nechá reagovat ve 30 ml dioxanu jako v příkladu 3 a zpracuje se. Získá se 3,6 g bílého, krystalického produktu o teplotě tání 90 až 93 °C (překrystalováno z cyklohexanu).

Analogicky se připraví:

(4-methakryloyloxy-fenyl)-
-2-methakryloyloxy-2-propylketon.

¹H-nukleární magnetické resonanční spektrum (CDCl₃):

δ 1,8 (s, 6H, 2 CH₃);
5,8 až 6,7 (m, 6 olef. H);
7,2 (d, 2 arom. H);
8,1 (d, 2 arom. H) ppm.

Následující příklady 6 až 9 popisují použití kopolymerovatelných fotoiniciátorů podle vynálezu v systémech pojiv tvrditelných zářením.

Příklad 6

K systému pojiv tvrditelnému ultrafialovým světlem, který sestává z 75 hmot. dílů oligomerního epoxidakrylátu (Laromer [®] LR 8555 fy. BASF) a 25 hmot. dílů hexandioldiakrylátu, se přidá 5 hmot. dílů fenyl-2-akryloyloxy-2-propylketonu (iniciátor podle příkladu 1).

Hotový přípravek se nanese na odmaštěné skleněné desky (10 × 10 cm) se spirálovými raklemi v tloušťce 50 μm. Potom se nános vytvrzuje v ozařovací přístroji („Mini-Cure“ přístroj fy. Primarc. Ltd.) pod vysokotlakou rtuťovou výbojkou (výkon lampy 80 W/cm) při rychlosti pásu 10 m/min. Vzdálenost osvitu je cca 10 cm.

Získané, zcela vytvrzené povlaky jsou zcela bez zápachu a neprojevují žádné žloutnutí.

Analogickým způsobem se získají stejně dobré výsledky s iniciátory podle příkladu 2 až 5.

Příklad 7

Systém pojiv tvrditelný ultrafialovým světlem, sestávající ze 60 hmot. dílů akrylovaného polyurethanového prepolymeru (prepolymer VPS 1748, fy Degussa AG), 40 hmot. dílů hexandioldiakrylátu, 15 hmot. dílů pentaerythrittriakrylátu a 5 hmot. dílů [4-(2-akryloyloxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketonu (iniciátor podle příkla-

du 2) se zpracuje analogicky jako v příkladu 6 na 50 μm silné vrstvy a vytvrzuje se při rychlosti 30 m/min. Získané, zcela vytvrzené povlaky jsou zcela bez zápachu a bezbarvé.

Za příslušného použití iniciátorů podle příkladu 1 a 3 až 5 se získají stejně dobré výsledky.

Příklad 8

63,5 dílu epoxidakrylátové pryskyřice (Laromer [®] 8555 fy BASF, Ludwigshafen) se rozetře na tříválcí s 36,5 díly butandioldiakrylátu a 20 díly heliogenové modři. Během 10 minut se vmíchá do suspenze 5 dílů [4-(2-akryloyloxyethoxy)-fenyl]-2-hydroxy-2-propylketonu (iniciátor podle příkladu 2). Takto získaná tisková barva se vytiskne v tloušťce 1 μm na papír pro umělecký tisk a vytvrzuje se při rychlosti pásu 50 m za minutu při intenzitě záření 160 W/cm. Získané tiskové archy bez zápachu jsou ihned složitelné na sebe. Podle barevného zhodnocení s odstupem času neukazuje modrý potisk žádný barevný přesun vyvolaný žloutnutím.

Analogicky podle příkladu 8 se mohou použít jako ultrafialové tvrdidlo pro tiskové barvy fotoiniciátory uvedené v příkladu 1 a 3 až 5.

Příklad 9

63,5 hmot. dílu urethanakrylátové pryskyřice (Uvimer [®] 530 fy. Bayer, Leverkusen) se rozemele s 36,5 hmot. dílu butandioldiakrylátu a 100 díly oxidu titaničitého (anatás) v porcelánovém kulovém mlýně. Potom se vmíchá 5 hmot. dílů (4-akryloyloxyfenyl)-2-hydroxy-2-propylketonu (iniciátor podle příkl. 4) a 3 hmot. díly N-methyldiethanolaminu. Lak nanesený v tloušťce 10 μm na skleněné desky se vytvrzuje při rychlosti pásu 50 m/min a intenzitě záření 160 W/cm na film bez zápachu a žloutnutí.

Analogicky podle příkladu 9 se mohou vpracovat do pigmentového laku jako fotoiniciátory sloučeniny uvedené v příkladu 1 až 3 a 5.

Pokus uvedený v následujícím příkladu 10 ukazuje výhody kopolymerovatelných fotoiniciátorů podle vynálezu ve srovnání se známými fotoiniciátory vzhledem k obsahu zbytku iniciátoru ve fotopolymerované vrstvě při konečné tvrdosti vrstvy dosažitelné za optimálních podmínek.

Příklad 10

Pokus

Připraví se systém pojiv tvrditelný ultrafialovým světlem sestávající z

75 % hmot. prepolymeru na bázi akrylové epoxidové pryskyřice (Laromer [®] EA 81, fy. BASF AG),
25 % hmot. hexandioldiakrylátu.

Ke stejným dílům tohoto systému se přidá 5 % hmot. následujících fotoiniciátorů:

číslo 1

[4-(2-akryloyloxyethoxy)-fenyl]-
-2-hydroxy-2-propylketon
(iniciátor podle vynálezu podle příkladu 2)

číslo 2

fenyl-2-hydroxy-2-propylketon

(Darocur [®] 1173, fy. E. Merck; pro srovnání)

číslo 3

α -allylbenzoin (pro srovnání)

číslo 4

α -allylbenzoinallylether
(pro srovnání).

Vzorky homogenního laku hotového k použití se nanesou známým způsobem na skleněné desky (10 × 10) se spirálovými raklemi do tloušťky 50 μ m. Předem se zjistí pro tyto lakové vrstvy hlavně podmínky pro optimální tvrzení. Potažené desky se pak vedou v ultrafialovém laboratorním sušiči (Beltrolux, fy. Beltron) na pohyblivém pásu proměnlivou rychlostí (2,5 až 40 m/min) při vzdálenosti osvitů 1 cm pod 2 středotla-

kými lampami rtuťové výbojky o výkonu 50 W/cm. Den po ultrafialovém tvrzení se docílená tvrdost vrstvy zjistí stanovením tvrdosti kyvadlovým přístrojem podle Kóniga (DIN 53157).

Stanovení tvrdosti podle této normy spočívá v tom, že kývání kyvadla opírajícího se o vrstvu se tím silněji tlumí, čím měkčí je vrstva. Jako míra pro tvrdost kyvadlem platí časový interval v sekundách, ve kterém výchylka kývajícího kyvadla se tlumí od 6° do 3° ke kolmici. Čím delší je doba tlumení, tím tvrdší je vrstva.

Pro vrstvy vyrobené za použití systému pojiv tvrditelného ultrafialovým světlem se zjistí jako docílená konečná tvrdost kyvadlovým přístrojem 210 sekund, která se získala v případě iniciátoru č. 1 (iniciátor podle vynálezu) a č. 2 při maximální rychlosti pásu 10 m/min) odpovídá nejmenší době osvitů 6 s/m), v případě iniciátoru č. 3 a č. 4 při 5 m/min (12 s/m).

Ke stanovení podílu nezreagovaného iniciátoru přítomného ještě po vytvrzení ultrafialovým světlem v těchto vrstvách se tyto vrstvy oddělí od nosiče, rozdrtí, vzorky se přesně odváží do extrakční nádoby a 2 hodiny se působí v ultrazvukové lázni stejným množstvím acetonitrilu jako extrakčního činidla.

Získané roztoky se potom podrobí vysokotlaké kapalinové chromatografii ke zjištění obsahu iniciátoru.

Následující tabulka 1 uvádí pro vrstvy získané s uvedenými iniciátory (kyvadlová tvrdost 210 s) extrahovatelné množství iniciátoru (v nevytvrzeném systému pojiv je použité množství iniciátoru 100 %).

T a b u l k a 1

Iniciátor č.	Tvrzení ultrafialovým světlem Rychlost pásu	extrahovatelné množství iniciátoru
1	10 m/min	6,5 %
2	10 m/min	66 %
3	5 m/min	40 %
4	5 m/min	26 %

Výsledek

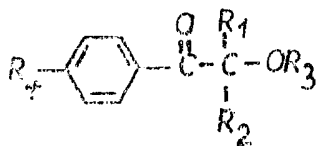
Ukazuje se, že při tvrzení ultrafialovým světlem provedeném za optimálních podmínek jsou množství iniciátoru extrahovatelná z vrstev získaných se známými iniciátory (c. 2, 3 a 4) vyšší o faktor 4 až 10 než v případě tvrzení kopolymerovatelným iniciátorem podle vynálezu (č. 1).

Toto umožňuje téměř úplné včlenění iniciátoru podle vynálezu kopolymerací do polymerového materiálu, což zřejmě u známých iniciátorů, obzvláště u nenasycených allylbenzoinových derivátů, není možné.

Také se ukazuje, že iniciátor podle vynálezu je ve své účinnosti srovnatelný se známým hydroxyalkylfenonovým iniciátorem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fotopolymerovatelný systém obsahující alespoň jednu ethylenicky nenasycenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a případně další známé a obvyklé přísady, vyznačený tím, že obsahuje jako kopolymerovatelný iniciátor 0,1 až 20 % hmot. alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I



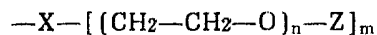
(I)

kde

R₁ a R₂ znamená vodík, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenyl,

R₃ znamená vodík, alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, alkanoyl s 1 až 6 atomy uhlíku nebo skupinu Z,

R₁ znamená vodík, halogen, alkyl s 1 až 12 atomy uhlíku, alkoxy s 1 až 12 atomy uhlíku, alkylthio s 1 až 12 atomy uhlíku nebo skupinu



a

X znamená kyslík, síru nebo dusík,

n znamená číslo 0 až 4,

m znamená číslo 1 pro X=O a S nebo číslo 1 a 2 pro X=N,

Z znamená skupinu $-\text{CO}-\text{CR}=\text{CR}'\text{R}''$, kde R, R', R'' je H nebo CH₃, přičemž vždy alespoň jeden zbytek R₃ nebo R₄ obsahuje skupinu Z.