

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 20002731 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **20002731**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

G03F 7/031 (2006.01)

C08K 5/33 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C07C 251/66 (2006.01)

C07D 209/14 (2006.01)

C07D 307/52 (2006.01)

G03C 9/08 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.12.2000**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.12.2000**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.06.2001**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **14.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoiikeus - Prioritet - Priority

15.12.1999 EP 99811161P 17.07.2000 EP 00810630P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Oka, Hidetaka, Hyogo 665, JAPANI, (JP)

2 • Kunimoto, Kazuhiko, Osaka 569-1123, JAPANI, (JP)

3 • Kura, Hisatoshi, Hyogo 665, JAPANI, (JP)

4 • Ohwa, Masaki, Kobe City 657, JAPANI, (JP)

5 • Tanabe, Junichi, Hyogo 665-0864, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Valoherkkä hartsikoostumus

Ljuskänslig hartssammansättning

Valoherkkä hartsikoostumus - Ljuskänslig hartssammansättning

Keksintö koskee valoherkkiä koostumuksia, jotka voidaan kehittää emäksellä, ja jotka käsittävät oksiimiesteriyhdisteitä valokäynnisteinä (fotoimitiaattoreina).

5

US-patenttijulkaisuista 3558309, 4202697, 4255513, 4590145 on tunnettua, että oksiimiesterijohdannaiset ovat valokäynnisteitä. JP-hakemusjulkaisussa (Kokai) Hei 8-272095 kuvataan juotteenestopinnoitustekoostumukset, jotka käsittävät muun muassa 1-fenyyli-1,2-propaanidioni-2-O-bentsoyylioksiimia ja 1-fenyyli-1,2-propaanidioni-2-O-etoksikarbonyylioksiimia valokäynnisteinä. JP-hakemusjulkaisussa (Kokai) Hei 8-339081 käytetään samanlaisessa koostumuksessa 1-fenyyli-1,2-propaanidioni-2-O-etoksikarbonyylioksiimia.

10

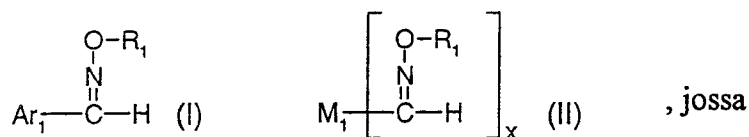
Valopolymeroointiteknologiassa on edelleen tarvetta koostumuksille, jotka soveltuvat erityisesti kuvanmuodostusformulaatioiksi, jotka ovat reaktiivisia, emäksellä kehitettävissä olevia, helposti käsiteltäviä, omaavat hyvät resoluutio-ominaisuudet ja täyttävät teollisuuden asettamat korkeat ominaisuus-, kuten esimerkiksi lämmönkestävyys- ja varastoinninkestävyysvaatimukset.

20 Yllättäen keksittiin, että emäksellä kehitettävissä olevilla valoherkillä koostumuksilla, jotka käsittävät

1. Emäksellä kehitettävissä olevaa, valoherkkää koostumusta, joka käsittää

(A) ainakin yhtä emäsluukoista sideainehartsia, esipolymeeriä tai monomeerikomponenttia;
(B) ainakin yhtä kaavan I tai II mukaista yhdistettä

25



30

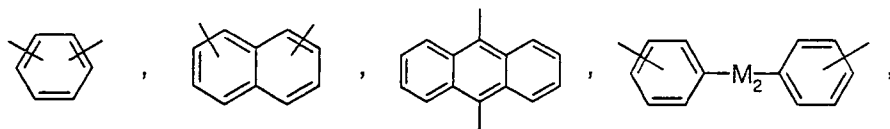
R₁ on C₄-C₉sykloalkanoyyli, C₃-C₁₂alkenoyyli; C₁-C₂₀alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, CN tai fenyyli; tai R₁ on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, halogeeni, CN, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai R₁ on C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli tai bentsyylioksidikarbonyyli; tai fenoksidikarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli tai halogeeni;

35

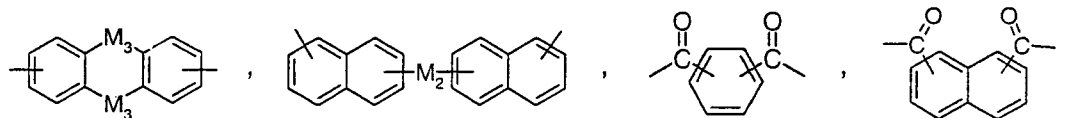
Ar₁ on C₆-C₂₀aryyli tai C₆-C₂₀aryloyyli, jotka molemmat radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoitu 1 - 12 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₂₀alkyyli, bentsyyli,

- C_1 - C_{20} alkanoyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli; tai mainittu C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli on substituoitu fenyyllillä tai bentsoyylillä, jotka kumpikin on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai mainittu C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli on substituoitu C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyllillä, jonka mahdollisesti keskeyttää
- 5 yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai mainittu C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta C_6 - C_{20} aryyli- tai C_6 - C_{20} aryloyyli-ryhmän aryyli- ja/tai aryyli-ryhmän muiden substituenttien tai
- 10 C_6 - C_{20} aryyli- tai C_6 - C_{20} aryloyyli-ryhmän aryyli- ja/tai aryyli-ryhmän yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;
- tai Ar_1 on C_3 - C_9 heteroaryyli, edellyttäen, että R_1 on asetyyli, joka mainittu C_3 - C_9 heteroaryyli on substituoimaton tai substituoitu 1 – 7 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{20} alkyyli, bentsyyli, C_1 - C_{20} alkanoyyli, tai C_3 - C_8 sykloalkyyli;
- 15 tai mainittu C_3 - C_9 heteroaryyli on substituoitu fenyyllillä tai bentsoyylillä, jotka kumpikin on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai mainittu C_3 - C_9 heteroaryyli on substituoitu C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyllillä, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai mainittu C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 ;
- 20 x on 2 tai 3;

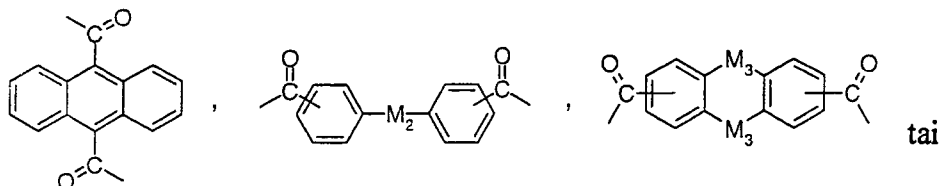
M_1 kun x on 2, on



25

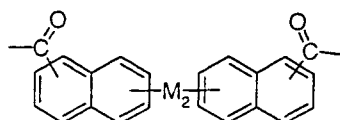


30



tai

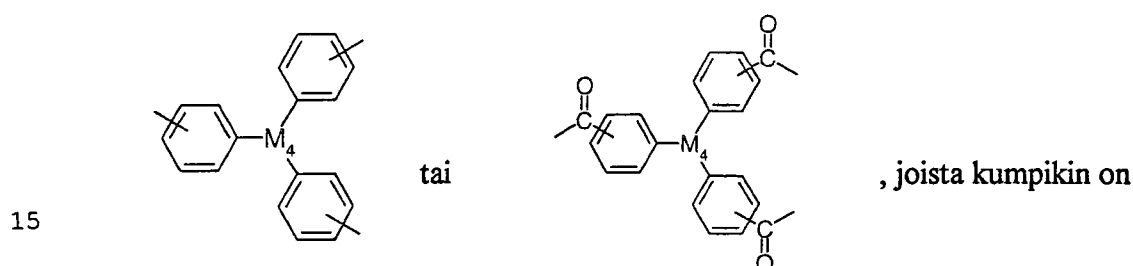
35



, joista kukin on mahdollisesti

substituoitu 1 - 12 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, bentsyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; C₁-C₁₂alkanoyyli; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OH, fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

10 tai M₁, kun x on 3, on



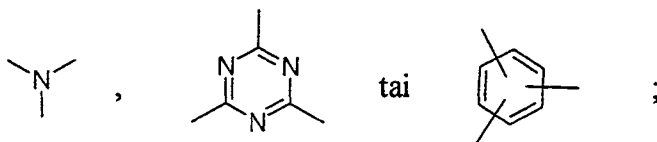
mahdollisesti substituoitu 1 - 12 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; bentsyyli, bentsoyyli, C₁-C₁₂alkanoyyli;

20 C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla hydroksyyli-ryhmä, fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

M₂ on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni, fenyleeni, naftyleeni, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-; tai M₂ on C₄-C₁₂alkyleeni tai C₄-C₁₂alkyleenidioksi-, jotka kummatkin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

M₃ on suora sidos, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃ tai -(CO)-;

30 M₄ on



R₃ on vety tai C₁-C₂₀alkyyli; tai R₃ on C₂-C₁₂alkyyli, joka on substituoitu substituentilla

-OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyl, -(CO)OH, -(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -N(C₁-C₄alkyyli)₂, -N(CH₂CH₂OH)₂, -N[CH₂CH₂O-(CO)-C₁-C₄alkyyli]₂ tai morfolinyyli; tai R₃ on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₃ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli, C₁-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenyli, C₃-C₆alkenyli,

C₃-C₈sykloalkyyli; tai R₃ on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, halogeeni, -OH tai C₁-C₄alkoksi; tai R₃ on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, -OH, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenyyli-C₁-C₃alkoksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂, difenyyliamino tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenyyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenyyli)_{3-r};

r on 0, 1, 2 tai 3;

n on 1 - 20;

R₄ on vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₃-C₁₂alkenyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyli-C₁-C₃alkyyli; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₄ on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O- tai -S-; tai R₄ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenyyli, C₃-C₆alkenoyyli; tai R₄ on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi tai -(CO)R₇;

R₅ ja R₆ ovat toisistaan riippumatta vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₂-C₄hydroksialkyyli, C₂-C₁₀alkoksialkyyli, C₃-C₅alkenyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyli-C₁-C₃alkyyli, C₁-C₄alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenoyyli, bentsoyyli; tai ovat fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C₁-C₁₂alkyyli tai C₁-C₁₂alkoksi; tai R₅ ja R₆ yhdessä ovat C₂-C₆alkyleeni, jonka mahdollisesti keskeyttää -O- tai -NR₃ ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu substituentilla hydroksyyli, C₁-C₄alkoksi, C₂-C₄alkanoyyliksi tai bentsoyyliksi;

R₇ on vety, C₁-C₂₀alkyyli; tai on C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla halogeeni, fenyyli, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₇ on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₇ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli, C₃-C₁₂alkenyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyli, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, -OH, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂ tai difenyyliamino;

ja

valopolymeroituvaa yhdistettä; on odottamattoman hyvä teho.

C₁-C₂₀alkyyli on suoraketjuinen tai haaroittunut ja on, esimerkiksi, C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- tai C₁-C₄alkyyli tai C₄-C₁₂- tai C₄-C₈alkyyli. Esimerkkejä ovat metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, n-butyli, sec-butyli, isobutyli, tert-butyli, pentyyli, heksyyli, heptyli, 2,4,4-trimetyylipentyyli, 2-etyyliheksyyli, oktyli, nonyyli, dekyli, dodekyli,

tetradekyyli, pentadekyyli, heksadekyyli, oktadekyyli ja ikosyyli.

C₁-C₁₂alkyyllillä, C₁-C₆alkyyllillä, C₂-C₆alkyyllillä ja C₁-C₄alkyyllillä on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C₁-C₂₀alkyyllillä edellä.

5

C₂-C₂₀alkyylin, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-, keskeyttää esimerkiksi 1 - 9, 1 - 5, 1 - 3 tai 1 tai 2 ryhmää -O-. Kahta O-atomia erottaa toisistaan ainakin kaksi metyleeniryhmää, ts. etyleeni. Alkyyliyhdykkeet ovat suoraketjuisia tai haaroittuneita. Esiintyy esimerkiksi seuraavia rakenneyksiköitä: -CH₂CH₂O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, jossa
 10 y = 1 - 9, -(CH₂CH₂O)₇-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ tai -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃. C₂-C₆alkyyli, jonka keskeyttää 1 tai 2 ryhmää -O-, on esimerkiksi -CH₂CH₂O-CH₂CH₂OCH₂CH₃ tai -CH₂CH₂O-CH₂CH₃.

15 C₂-C₄hydroksialkyyli tarkoittaa C₂-C₄alkyyliä, joka on substituoitu yhdellä tai kahdella O-atomilla. Alkyyli-alkoholi on suoraketjuinen tai haaroittunut. Esimerkkejä ovat 2-hydroksietyyli, 1-hydroksietyyli, 1-hydroksipropyli, 2-hydroksipropyli, 3-hydroksipropyli, 1-hydroksibutyyli, 4-hydroksibutyyli, 2-hydroksibutyyli, 3-hydroksibutyyli, 2,3-dihydroksipropyli tai 2,4-dihydroksibutyyli.

20 C₃-C₈sykloalkyyli on esimerkiksi syklopropyyli, syklobutyyli, syklopentyyli, sykloheksyyli, syklo-oktyyli, erityisesti syklopentyyli ja sykloheksyyli.

25 C₁-C₄alkoksi on suoraketjuinen tai haaroittunut, esimerkiksi, metoksi, etoksi, propoksi, isopropoksi, n-butylioksi, sec-butylioksi, isobutylioksi, tert-butylioksi.

C₂-C₁₀alkoksialkyyli on C₂-C₁₀alkyyli, jonka keskeyttää yksi O-atomi. C₂-C₁₀alkyyllillä on vastaavaan C-atomien lukumäärään sama merkitys kuin C₁-C₂₀alkyyllillä edellä. Esimerkkejä ovat metoksimetyyli, metoksietyyli, metoksipropyli, etoksimetyyli, etoksietyyli, etoksipropyli, propoksimetyyli, propoksietyyli ja propoksipropyli.

30 C₁-C₂₀alkanoyyli on suoraketjuinen tai haaroittunut ja on, esimerkiksi, C₂-C₁₈-, C₂-C₁₄-, C₂-C₁₂-, C₂-C₈-, C₂-C₆- tai C₂-C₄alkanoyyli tai C₄-C₁₂- tai C₄-C₈alkanoyyli. Esimerkkejä ovat formyyl, asetyyli, propionyyli, butanoyyli, isobutanoyyli, pentanoyyli, heksanoyyli, heptanoyyli, oktanoyyli, nonanoyyli, dekanoyyli, dodekanoyyli, tetradekanoyyli, pentadekanoyyli, heksadekanoyyli, oktadekanoyyli ja ikosanoyyli, edullisesti asetyyli.

35 C₁-C₁₂alkanoyyllillä, C₁-C₈alkanoyyllillä, C₁-C₄alkanoyyllillä ja C₂-C₄alkanoyyllillä on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C₂-C₂₀alkanoyyllillä edellä.

C₄-C₉sykloalkanoyyli on esimerkiksi syklopropanoyyli, syklobutanoyyli, syklopentanoyyli, sykloheksanoyyli tai syklo-oktanoyyli.

- 5 C₂-C₄alkanoyylioksi on suoraketjuinen tai haaroittunut, esimerkiksi asetyylioksi, propionyylioksi, butanoyylioksi tai isobutanoyylioksi, edullisesti asetyylioksi.

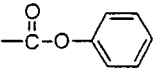
- C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli on suoraketjuinen tai haaroittunut ja on esimerkiksi metoksikarbonyyli, etoksikarbonyyli, propoksikarbonyyli, n-butylioksikarbonyyli, isobutylioksikarbonyyli, 1,1-dimetyylipropoksikarbonyyli, pentyylioksikarbonyyli, 10 heksyylioksikarbonyyli, heptyylioksikarbonyyli, oktyylioksikarbonyyli, nonyylioksikarbonyyli, dekyylioksikarbonyyli tai dodekylioksikarbonyyli, erityisesti metoksikarbonyyli, etoksikarbonyyli, propoksikarbonyyli, n-butylioksikarbonyyli tai isobutylioksikarbonyyli, edullisesti metoksikarbonyyli.
- 15 C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-, on suoraketjuinen tai haaroittunut. Kaksi atomia -O- erottaa toisistaan ainakin kaksi metyleeniryhmää, ts. etyleeni.

- C₆-C₂₀aryyli on esimerkiksi fenyyli, 1-naftyyli, 2-naftyyli, 9-antryyli, 9-fenantryyli, 1-pyrenyyli, 2-pyrenyyli, 1-perylenyyli tai 3-perylenyyli, edullisesti fenyyli tai naftyyli.
- 20 C₁₀-C₂₀aryyllillä ja C₆-C₁₂aryyllillä on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C₆-C₂₀aryyllillä edellä.

- C₆-C₂₀aryloyyli on esimerkiksi bentsoyyli, 1-naftoyyli, 2-naftoyyli, 9-antraseenikarbonyyli, 9-fenantreenikarbonyyli, 1-pyreenikarbonyyli, 2-pyreenikarbonyyli, 1-peryleenikarbonyyli tai 25 3-peryleenikarbonyyli, edullisesti bentsoyyli tai naftoyyli.
- C₁₀-C₂₀aryloyyllillä on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C₆-C₂₀aryloyyllillä edellä.

- Substituoidut aryyliaradikaalit Ar₁ ja Ar₂ ovat substituoituja 1 – 12 kertaa. On selvää, ettei 30 määrittelyssä aryyliaradikaalissa voi olla useampia substituentteja kuin aryyliarenkaassa on vapaita asemia. Radikaalit ovat substituoituja 1 – 12, esimerkiksi 1 - 9, 1 - 6, 1 - 4, erityisesti 1, 2 tai 3 kertaa.

- C₃-C₉heteroaryyli on esimerkiksi 2-furyyli, 3-furyyli, 2-pyrrolyyli, 3-pyrrolyyli, 2-tienyyli, 3-tienyyli, 2-tiatsolyyli, 2-bentsofuranyyli, 3-bentsofuranyyli, 2-indolyyli, 3-indolyyli, 2-bentsotiofenyyli, 3-bentsotiofenyyli, 2-bentsotiatsolyyli, 2-pyridyyli, 3-pyridyyli, 2-kinolyyli, 2-kinolyyli, 3-kinolyyli, 4-kinolyyli, 1-isokinolyyli, 3-isokinolyyli tai 35 4-isokinolyyli.

Fenoksikarbonyyli on  . Substituoidut fenoksikarbonyyliradikaalit ovat

- 5 substituoituja 1 - 4, esimerkiksi 1, 2 tai 3, erityisesti 2 tai 3 kertaa. Fenyylirenkaan substituentit ovat edullisesti fenyylirenkaan 4- tai 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- tai 2,4,6-asemassa, erityisesti 4- tai 3,4-asemassa.

- 10 Fenyyl-C₁-C₃alkyyli on esimerkiksi bentsyyli, fenyylieetti, α -metyylibentsyyli tai α,α -dimetyylibentsyyli, erityisesti bentsyyli.

- C₂-C₂₀alkenyyliradikaalit voivat olla mono- tai polytyydyttymättömiä ja ovat esimerkiksi C₂-C₁₂- tai C₂-C₆-alkenyylit, esimerkiksi allyyli, metallyyli, 1,1-dimetyyliallyyli, 1-butenyyli, 3-butenyyli, 2-butenyyli, 1,3-pentadienyyli, 5-heksenyyli, 7-oktenyyli, dodekenyyli, 15 tetradekenyyli, pentadekenyyli, heksadekenyyli, oktadekenyyli tai ikosenyyli, erityisesti allyyli.

- C₃-C₁₂alkenyyliradikaaleilla ja C₃-C₅alkenyyliradikaaleilla on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C₂-C₂₀alkenyyliradikaaleilla edellä.

20

C₂-C₂₀alkenyyliradikaaleja ovat esimerkiksi C₂-C₁₂- ja C₂-C₆-alkenyylit, ja ne voivat olla mono- tai polytyydyttymättömiä ja ovat esimerkiksi etynyyli, propargyyli, 1-butyynyli, 3-butyynyli, 2-butyynyli, 5-heksenyylit, 7-oktyynyli, dodekynyylit, tetradekynyylit, pentadekynyylit, heksadekynyylit, oktadekynyylit tai ikosynyylit.

25

C₃-C₆alkeenioksiradikaalit voivat olla mono- tai polytyydyttymättömiä, ja niitä ovat esimerkiksi allyylioksi, metallyylioksi, butenylioksi, penteenioksi, 1,3-pentadienylioksi ja 5-heksenyylioksi.

30

C₃-C₆alkenoyyliradikaalit voivat olla mono- tai polytyydyttymättömiä, ja niitä ovat esimerkiksi propenoyyli, 2-metyyli-propenoyyli, butenoyyli, pentenoyyli, 1,3-pentadienoyyli ja 5-heksenoyyli.

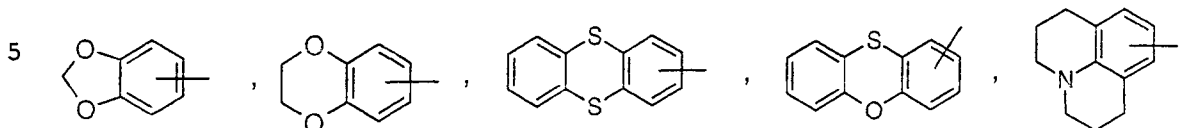
35

Halogeeni on fluori, kloori, bromi ja jodi, erityisesti fluori, kloori ja bromi, edullisesti fluori ja kloori.

Jos fenyylirenkaassa olevat substituentit OR₃, SR₄ ja NR₃R₆ muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan

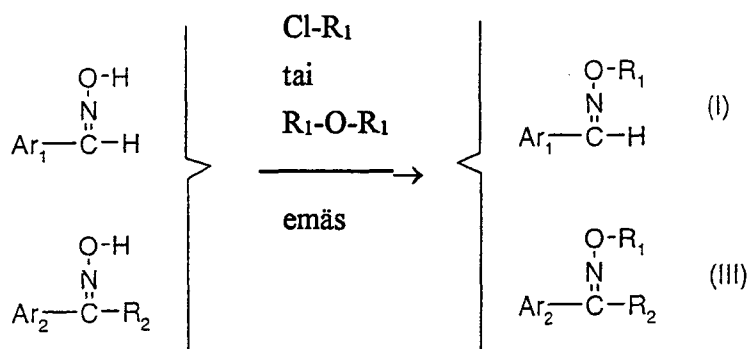
yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita, saadaan rakenteita, jotka käsittävät 2 tai 4 rengasta (fenyylirengas tai naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryylirengas mukaan lukien).

Esimerkkejä ovat



- 10 Kaavojen I ja II mukaiset oksiimiesterit valmistetaan kirjallisuudessa kuvatuilla menetelmillä, esimerkiksi vastaavien oksiimien ($R_1 = H$) reaktiolla asyylikloridin tai anhydridin kanssa inertissä liuottimessa kuten esimerkiksi t-butyylimetyylieetterissä, tetrahydrofuraanissa (THF) tai dimetyyliformamidissa (DMF) emäksen, esimerkiksi trietyyliamiinin tai pyridiinin läsnä ollessa, tai emäksisessä liuottimessa kuten pyridiini.

15



20

Sellaiset reaktiot ovat ammattimiesten hyvin tuntemia, ja yleensä ne suoritetaan lämpötiloissa $-15 - +50\text{ }^\circ\text{C}$, edullisesti $0 - 25\text{ }^\circ\text{C}$.

25

Lähtöaineina vaadittavat oksiimit voidaan saada erilaisilla menetelmillä, jotka kuvataan kemian standardioppikirjoissa (esimerkiksi teoksessa J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. painos, Wiley Interscience, 1992), tai erikoistutkielmissa, esimerkiksi teoksessa S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, vol. 3, Academic Press.

30

Eräs mukavimmista menetelmistä on esimerkiksi aldehydien tai ketonien reaktio hydroksyyliamiinin tai sen suolan kanssa polaarisisissa liuottimissa kuten etanoli tai vesipitoinen etanoli. Tässä tapauksessa lisätään emästä kuten natriumasetaatti tai pyridiini reaktioseoksen pH-arvon kontrolloimiseksi. On hyvin tunnettua, että reaktion nopeus riippuu pH-arvosta, ja että emästä voidaan lisätä alussa tai jatkuvatoimisesti reaktion aikana. Emäksenä ja/tai liuottimena tai apuliuottimena voidaan myös käyttää emäksisiä liuottimia

35

kuten pyridiiniä. Reaktio lämpötila on yleensä seoksen palautusjäähdytyslämpötila, tavallisesti 60 - 120 °C.

- Eräs toinen oksiimien mukava synteesi on "aktiivisten" metyleeniryhmien nitrosointi
- 5 typpihapokkeella tai alkyylinitriitillä. Sekä alkaliset olosuhteet, jotka kuvataan esimerkiksi teoksessa Organic Syntheses coll. vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), sivut 199 ja 840, että happamat olosuhteet, jotka kuvataan esimerkiksi teoksessa Organic Synthesis coll. vol. v, sivut 32 ja 373, coll. vol. III, sivut 191 ja 513, coll. vol. II, sivut 202, 204 ja 363, soveltuvat keksinnön mukaisesti lähtöaineina käytettyjen oksiimien valmistukseen.
- 10 Typpihapoketta muodostetaan tavallisesti natriumnitriitistä. Alkyylinitriitti voi olla esimerkiksi metyylinitriittiä, etyylinitriittiä, isopropyylinitriittiä, butyylinitriittiä tai isoamyylinitriittiä.

- Jokainen oksiimiesteriryhmä voi esiintyä kahdessa konfiguraatiossa, (Z) tai (E). On
- 15 mahdollista erottaa isomeerit tavanomaisilla menetelmillä, mutta on myös mahdollista käyttää isomeeriseosta valokäynnistelijoina. Siksi keksintö liittyy myös kaavojen I ja II mukaisten yhdisteiden konfiguraatioisomeerien seoksiin.

- Erityisen kiinnostavia valokäynnisteinä keksinnön mukaisiin koostumuksiin ovat kaavan I ja
- 20 II mukaiset yhdisteet.

Eräs edullinen koostumus käsittää komponenttina (B) kaavan I tai II mukaista yhdistettä, joissa

- 25 R_1 on C_2 - C_6 alkanoyyli tai C_2 - C_5 alkoksikarbonyyli; tai R_1 on bentsoyyli, joka on substituimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli tai halogeeni;

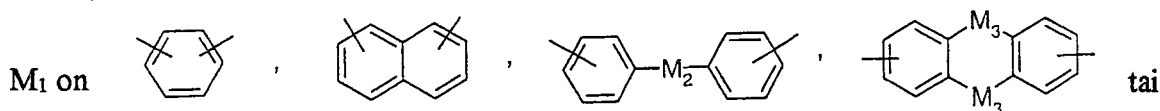
Ar_1 on fenyyli tai naftyyli,

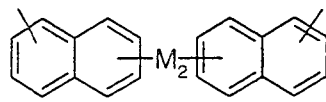
- kumpikin näistä radikaaleista on substituimaton tai substituoitu 1 - 5 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{20} alkyyli, bentsoyyli tai C_1 - C_{20} alkanoyyli; tai mainittu fenyyli tai naftyyli on
- 30 substituoitu fenyyllillä tai bentsoyyllillä, jotka kumpikin on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai mainittu fenyyli tai naftyyli on substituoitu C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyllillä, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai usealla OH:lla; tai mainittu fenyyli tai naftyyli on substituoitu substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 tai
- 35 NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fenyyli- tai naftyylirenkkaan muiden substituenttien tai fenyyli- tai naftyylirenkkaan yhden C-atomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar_1 on furyyli, pyrrolyyli, tienyyli, bentsofuranyyli, indolyyli, bentsofiofenyyli tai

pyrriidyyli, edellyttäen, että R_1 on asetyyli; jolloin kukin näistä radikaaleista on substituoimaton tai substituoitu 1 - 4 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{20} alkyyli, bentsyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, fenyyli, C_1 - C_{20} alkanoyyli, bentsoyyli, C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyli, fenoksikarbonyyli, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 ;

5 x on 2;



10 , joista kukin on mahdollisesti substituoitu 1 - 4 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, bentsyyli, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai fenyyllillä, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai bentsoyllillä, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai C_1 - C_{12} alkanoyyllillä; tai C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyllillä, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä;

M_2 on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, - NR_3 -, -(CO)-, C_1 - C_{12} alkyleeni, fenyleeni, -(CO)O-(C_2 - C_{12} alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH_2CH_2O) $_n$ -(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂-alkyleeni)-(CO)-; tai M_2 on C_4 - C_{12} alkyleeni tai C_4 - C_{12} alkyleenidioksi-, joista kummankin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai - NR_3 -;

M_3 on suora sidos, - CH_2 -, -O-, -S-, - NR_3 tai -(CO)-;

R_3 on vety tai C_1 - C_{20} alkyyli; tai R_3 on C_2 - C_{12} alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -O(CO)- C_1 - C_4 alkyyli, -O(CO)-fenyyli, -(CO)O(C_1 - C_4 alkyyli), -N(C_1 - C_4 alkyyli)₂, -N(CH_2CH_2OH)₂, -N[CH_2CH_2O -(CO)- C_1 - C_4 alkyyli]₂ tai morfolinyyli; tai R_3 on C_2 -

25 C_{12} alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R_3 on -(CH_2CH_2O) $_{n+1}$ H, -(CH_2CH_2O) $_n$ (CO)- C_1 - C_8 alkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 alkyyli, C_2 - C_8 alkanoyyli, C_3 - C_{12} alkenyli tai C_3 - C_6 alkenyli; tai R_3 on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla C_1 - C_6 alkyyllillä, halogeenilla tai C_1 - C_4 alkoksilla; tai R_3 on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_1 - C_{12} alkoksi, fenyyli- C_1 - C_3 alkoksi, fenoksi, C_1 - C_{12} alkyyliisulfanyyli, fenyyliisulfanyyli, -N(C_1 - C_{12} alkyyli)₂, difenyyliamino tai -(CO) R_7 ;

n on 1 - 20;

35 R_4 on vety, C_1 - C_{20} alkyyli, C_3 - C_{12} alkenyli, fenyyli- C_1 - C_3 alkyyli; C_2 - C_8 alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -O(CO)- C_1 - C_4 alkyyli, -O(CO)-fenyyli tai -(CO)O(C_1 - C_4 alkyyli); tai R_4 on C_2 - C_{12} alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O- tai -S-; tai R_4 on -(CH_2CH_2O) $_{n+1}$ H, -(CH_2CH_2O) $_n$ (CO)- C_1 - C_8 alkyyli, C_2 - C_8 alkanoyyli, C_3 - C_{12} alkenyli tai C_3 - C_6 alkenyli; tai R_4 on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_1 - C_{12} alkoksi tai

-(CO)R₇;

R₅ ja R₆ ovat toisistaan riippumatta vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₂-C₄hydroksialkyyli, C₂-C₁₀alkokksialkyyli, fenyyl-C₁-C₃alkyyli, C₁-C₄alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenoyyli tai bentsoyyli; tai ovat fenyyl tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla

- 5 C₁-C₁₂alkyyli tai C₁-C₁₂alkoksi; tai R₅ ja R₆ yhdessä ovat C₂-C₆alkyleeni, jonka mahdollisesti keskeyttää -O- tai -NR₃ ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu substituentilla hydroksyyli, C₁-C₄alkoksi, C₂-C₄alkanoyylioksi tai bentsoyylioksi; ja

R₇ on vety, C₁-C₂₀alkyyli; tai on C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla halogeeni, fenyyl, -OH, -SH, C₃-C₆alkeenioksi, -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyl tai

- 10 -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₇ on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₇ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli tai C₃-C₁₂alkenyyli; tai on fenyyl, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyyliisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂ tai difenyyliamino.

15

Edullinen on edellä kuvattu valoherkkä koostumus, jossa komponentti (B) on kaavan I mukainen yhdiste, jossa

R₁ on C₂-C₄alkanoyyli;

Ar₁ on fenyyl tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla
20 halogeeni, C₁-C₈alkyyli, NR₃R₆ tai OR₃, jolloin substituentit OR₃ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃ kautta fenyyl- tai naftyyliarenkaan muiden substituenttien kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita; tai Ar₁ on 2-furyyli, 2-pyrrolyyli, 2-tienyyli, 3-indolyli, edellyttäen, että R₁ on asetyyli;

25

M₁ on  ;

x on 2;

R₃ on C₁-C₂₀alkyyli; tai R₃ on C₂-C₁₂alkyyli, joka on substituoitu substituentilla OH, -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -N(C₁-C₄alkyyli)₂, -N(CH₂CH₂OH)₂, -N[CH₂CH₂O-(CO)-C₁-

30

C₄alkyyli]₂ tai morfolinyyli; tai R₃ on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₃ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H tai -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₄alkyyli;

n on 1 - 3; ja

R₅ ja R₆ ovat C₁-C₄alkyyliä.

35

Kaavojen I ja II mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää valokäynnisteinä etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden tai sellaisia yhdisteitä käsittävien seosten valopolymeerointiin.

Keksinnön mukaisen koostumuksen komponentti (A) on monomeeriä, oligomeeriä tai

polymeeriä, joka on alkaliseen kehittimeen liukoista.

Esimerkkejä sopivista komponenteista (A) ovat oligomeerit ja polymeerit, joiden moolimassa on noin 500 - 2 000 000, edullisesti 1 000 - 1 000 000. Esimerkkejä alkalilla

- 5 kehitettävistä sideaineista ovat akryyilipolymeeri, jossa on karboksyylihappofunktio alkaliin liukoiseksi tekevänä sivuryhmänä, kuten tavanomaisesti tunnetut kopolymeerit, jotka saadaan kopolymeroimalla etyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa, kuten (met)akryylihappoa, 2-karboksietyyli(met)akryylihappoa, 2-karboksiisopropyyli(met)akryylihappoa, itakonihappoa, krotonihappoa, maleiinihappoa ja
- 10 fumaarihappoa yhden tai usean monomeerin kanssa, joka on joukosta (met)akryylihapon esterit, kuten metyyli(met)akrylaatti, etyyli(met)akrylaatti, propyyli(met)akrylaatti, butyyli(met)akrylaatti, bentsyyli(met)akrylaatti, 2-etyyliheksyyli(met)akrylaatti, hydroksietyyli(met)akrylaatti, hydroksiisopropyyli(met)akrylaatti; vinyyliaromaattiset yhdisteet, kuten styreeni, α -metyylistyreeni, vinyylitolueeni, p-klooristyreeni; amidityyppiset
- 15 tyydyttymättömät yhdisteet, (met)akryyliamidi, diasetoniakryyliamidi, N-metyyliakryyliamidi, N-butoksimetakryyliamidi; ja polyolefiinityyppiset yhdisteet, kuten butadieeni, isopreeni, kloropreeni ja vastaavat; metakrylonitrili, metyyliisopropenyylimketoni, vinyliasetaatti, vinyylipropionaatti tai vinyylipivalaatti. Esimerkkejä kopolymeereistä ovat akrylaattien ja metakrylaattien kopolymeerit akryylihapon tai
- 20 metakryylihapon kanssa ja styreenin tai substituoidun styreenin kanssa, fenolihartsit, esimerkiksi novolakka, (poly)hydroksistyreeni, ja hydroksistyreenin kopolymeerit alkyyliaakrylaattien, akryylihapon ja/tai metakryylihapon kanssa. Edustavia esimerkkejä kopolymeereistä ovat metyylimetakrylaatti/metakryylihappo-kopolymeerit,
- 25 bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo-kopolymeerit, metyylimetakrylaatti/etyyliakrylaatti/metakryylihappo-kopolymeerit, bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo/styreeni-kopolymeerit, bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo/hydroksietyylimetakrylaatti-kopolymeerit, metyylimetakrylaatti/butyylimetakrylaatti/metakryylihappo/styreeni-kopolymeerit, metyylimetakrylaatti/bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo/hydroksifenyylimetakrylaatti-
- 30 kopolymeerit.

Yhdiste (A) voi myös olla alkaliliukoista monomeeristä yhdistettä, edellyttäen, että sen konsentraatio formulaatiossa on riittävän suuri tehdäkseen koko formulaation alkaliseen kehittimeen liukoiseksi.

35 Yhdisteessä (A) olevat funktionaaliset ryhmät, jotka antavat tulokseksi hyvän alkaliliukoisuuden, ovat edullisesti karboksyylihapporyhmiä. Mahdollisia ovat kuitenkin myös muut ryhmät, jotka antavat tulokseksi alkaliliukoisuuden. Esimerkkejä sellaisista

ryhmistä ovat fenoliset ryhmät, sulfonihapporyhmät ja anhydridiryhmät.

Lisäksi, yhdiste (A) voi olla alkaliliukoista polyimidiprekursoria, esimerkiksi poly(aamihappoesteri)yhdistettä (poly(amic acid ester)), jossa on mahdollisesti molekyylissä
 5 valopolymeroituvia sivuryhmiä kiinnittyneenä joko runkoon tai esteriryhmiin ja riittävästi vapaita fenolisia ryhmiä tai karboksyylihapporyhmiä tehdäkseen tämän materiaalin vesipohjaiseen emäkseen liukoiseksi, tai se voi olla esimerkiksi poly(aamihappoa).

Muita esimerkkejä alkaliliukoisista yhdisteistä (A) ovat hydroksistyreenin kopolymeerit
 10 styreenin, alkyylakrylaattien, akryylihapon, alkyylimetakrylaattien ja metakryylihapon kanssa.

Muita esimerkkejä komponentista (A) ovat oligomeerit tai polymeerit, jotka on saatu tyydyttyneen tai tyydyttymättömän moniemäksisen happoanhydridin reaktiolla
 15 epoksiyhdisteen ja tyydyttymättömän monokarboksyylihapon reaktiotuotteen kanssa. Valmistukseen käytettyinä epoksiyhdisteinä ovat kiinnostavimpia novolakkatyypiset epoksidit.

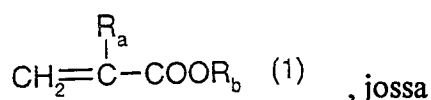
Edellä mainittu hartsi, joka voidaan kovettaa aktivoitulla energiasäteellä, saadaan
 20 saattamalla novolakkatyypisen epoksiyhdisteen (joka kuvataan alla) ja tyydyttymättömän monokarboksyylihapon reaktiotuotteen reagoimaan kaksiemäksisen happoanhydridin kuten ftalihappoanhydridin tai aromaattisen polykarboksyylihappoanhydridin kuten trimelliitihappoanhydridin tai pyromelliitihappoanhydridin kanssa. Tässä tapauksessa hartsi
 25 osoittautuu erityisen sopivaksi, jos sen valmistuksessa reaktioon käytetty edellä mainitun happoanhydridin määrä on yli 0,15 mol kutakin novolakkatyypisen epoksiyhdisteen ja tyydyttymättömän karboksyylihapon reaktiotuotteen sisältämää hydroksyyli ryhmää kohden. Näin saadun hartsin happoluku on sopivasti alueella 45 - 160 mg KOH/g, edullisesti 50 - 140 mg KOH/g (happoluku ilmaistaan kaliumhydroksidin milligrammamääränä, jota tarvitaan 1 hartsigramman neutraloimiseksi).

30 Kun aktivoitulla energiasäteellä kovettavissa olevan hartsin molekyylisyksikössä läsnä olevien etyleenisesti tyydyttymättömien sidosten lukumäärä on pieni, koska valossa kovettuminen etenee hitaasti, on toivottavaa käyttää raaka-aineena novolakkatyypistä epoksiyhdistettä. Musteen viskositeetin alentamiseksi on sen sijaan mahdollista käyttää
 35 bisfenoli A-tyyppisiä epoksiyhdisteitä.

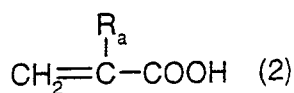
Novolakkatyypisiä epoksiyhdisteitä edustavat fenolinovolakkatyypiset epoksihartsit ja kresolinovolakkatyypiset epoksihartsit. Sellaisia yhdisteitä tuotetaan tyypillisesti

saattamalla epikloorihydriiniä reagoimaan novolakkahartsin kanssa.

- Tyypillisiä esimerkkejä edellä mainituista happoanhydrideistä ovat kaksiemäksiset happoanhydritit kuten esimerkiksi maleiinihappoanhydridi, meripihkahappoanhydridi, itakonihappoanhydridi, ftaalihappoanhydridi, tetrahydroftaalihappoanhydridi, heksahydroftaalihappoanhydridi, metyyliheksahydroftaalihappoanhydridi, endo-metyleenitetrahydroftaalihappoanhydridi, metyyli-endo-metyleenitetrahydroftaalihappoanhydridi, klorendiinihappoanhydridi (chlorendic anhydride) ja metyyli-tetrahydroftaalihappoanhydridi; aromaattiset polykarboksyylihappoanhydritit kuten esimerkiksi trimelliittihappoanhydridi, pyromelliittihappoanhydridi ja bentsofenoni-tetrakarboksyylihappodianhydridi: ja polykarboksyylihappoanhydridijohdannaiset kuten 5-(2,5-dioksotetrahydrofuryyli)-3-metyyli-3-syklohekseeni-1,2-dikarboksyylihappoanhydridi.
- Muita esimerkkejä komponentista (A) ovat reaktiotuotteet, jotka saadaan lisäämällä epoksiryhmän sisältäviä akryylihappoesteri- tai metakryylihappoesteriyhdisteitä osaan karboksyyliyhdistä kopolymerissä, joka on tulosta akrylaatin tai metakrylaatin reaktiosta akryylihapon tai metakryylihapon kanssa. Esimerkkejä sellaisista yhdisteistä esitetään yleisillä kaavoilla (1) ja (2).



R_a on vetyatomi tai metyyli-ryhmä, R_b on alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 6 hiiliatomia, ja yleisen kaavan (2) mukainen akryylihappo ja/tai metakryylihappo;



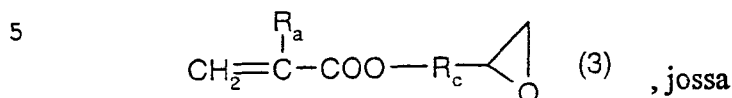
jossa R_a :lla on sama merkitys kuin edellä, rutiininomaisilla menetelmillä kuten liuospolymeroinnilla.

Akryylihappoesterin ja/tai metakryylihappoesterin ja akryylihapon ja/tai metakryylihapon välinen moolisuhde on edullisesti 30:70 - 70:30.

Akryylihappoesterissä ja/tai metakryylihappoesterissä kummassakin oleva esteriryhmä voidaan valita sopivasti erilaisista alifaattisista ryhmistä, joissa on 1 - 6 hiiliatomia.

Reaktiotuote saadaan lisäämällä näin saatuun kopolymeriin akryylihappoesteriä ja/tai

metakryylihappoesteriä, jossa on terminaalinen epoksiryhmä, ja joka on seuraavan yleisen kaavan (3) mukainen;



R_a :lla on sama merkitys kuin edellä;

R_c on alifaattinen hiilivetyryhmä tai aromaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 12 hiiliatomia.

10

Keksinnön mukaisesti sopivan reaktiotuotteen saamiseksi lisätään kaavan (3) mukaista yhdistettä edellä mainittuihin kaavan (1) ja (2) mukaisiin monomeereihin suhteessa 10 - 40 mol-%, jolloin saadaan kopolymeeriä, joka on kovetettavissa ultraviolettivalolla.

- 15 Täten saadun reaktiotuotteen keskimääräinen moolimassa on edullisesti alueella 20 000 - 70 000; pehmenemispiste on sopivasti alueella 35 - 130 °C, ja happoluku on 50 - 150.

Muita esimerkkejä komponentista (A) ovat hartsit, joissa on sivuketjuissa α,β -tyydyttymättömiä kaksoissidoksia, ja joiden happoluku on 50 - 200. Valopolymeroituva harts

20 harts koostuu esimerkiksi 70 - 95 painoprosentista etyleenisesti tyydyttymätöntä happokomponenttia ja sen kopolymeroituvaa komponenttia. Se on additiotuotetta, joka on muodostunut happoluvun ei alle 500, edullisesti ei alle 600 ja erityisesti ei alle 620 ja lukukeskimääräisen moolimassan 1 000 - 100 000, edullisesti 3 000 - 70 000 omaavan karboksyyli-

25 ryhmän sisältävän hartsin ja α,β -tyydyttymättömän kaksoissidoksen ja epoksiryhmän sisältävän tyydyttymättömän yhdisteen välillä. Etyleenisesti tyydyttymättömän happokomponentin pitoisuus valopolymeroituvan hartsin karboksyyli-

30 ryhmän sisältävässä hartsissa on 70 - 95 paino-%, mistä johtuen valopolymeroituva harts (A) ei muutu liukenemattomaksi vedessä tai laimeassa alkalisisessä vesiliuoksessa edes sen jälkeen, kun siihen on lisätty tyydyttymätöntä yhdistettä, jossa on α,β -tyydyttymättömän kaksoissidos ja epoksiryhmä, ja sen liukoisuus säilyy. Esimerkkejä sellaisista hartseista kuvataan JP-julkaisussa 8-339081-A.

Karboksyyli-

35 ryhmän sisältävää hartsia (A) tuotetaan esimerkiksi liuottamalla 70 - 95 paino-%, edullisesti 78 - 88 paino-% ja erityisesti 80 - 85 paino-% etyleenisesti tyydyttymätöntä happomonomeeriä ja 5 - 30 paino-%, edullisesti 12 - 22 paino-% ja erityisesti 15 - 20 paino-% kopolymeroituvaa monomeeriä sopivaan ei-reaktiiviseen liuottimeen ja polymeroimalla liuos lämmöllä 45 - 120 °C:ssa lämpöpolymeroitikäynnisteen läsnä ollessa. Täten voidaan tuottaa hyvin turvallisesti ja hyvällä stabiilisuudella karboksyyli-

jonka happoluku ei ole alle 500 ja jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 1 000 - 100 000.

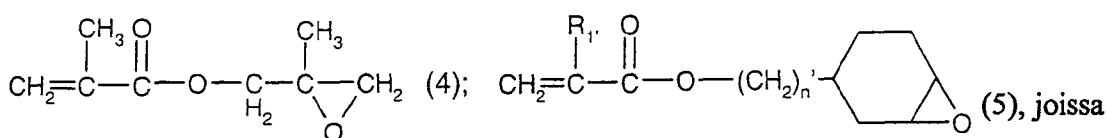
- Erityisiä esimerkkejä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä, joka soveltuu
- 5 karboksyyliyhdyntymän sisältävän hartsin (A) valmistukseen, ovat akryylihapo, metakryylihapo, krotonihap, iso-krotonihap, angelikahap, tigliinihapo (tiglic acid), 2-etyyliakryylihapo, 3-propyyliakryylihapo, 3-isopropyyliakryylihapo, meripihkahappomonohydroksietyyliakrylaatti, ftalihappomonohydroksietyyliakrylaatti, dihydroftalihappomonohydroksietyyliakrylaatti, tetrahydroftalihap-
- 10 monohydroksietyyliakrylaatti, heksahydroftalihappomonohydroksietyyliakrylaatti, akryylihappodimeeri, akryylihappotrimeri, omega-karboksipolykaprolaktonimonoakrylaatti ja omega-karboksipolykaprolaktonimonometakrylaatti. Näistä monomeereistä edullisia ovat akryylihapo, metakryylihapo, krotonihap, isokrotonihap, angelikahap, tigliinihapo, 2-etyyliakryylihapo, 3-propyyliakryylihapo, 3-isopropyyliakryylihapo,
- 15 omega-karboksipolykaprolaktonimonoakrylaatti, omega-karboksipolykaprolaktonimonometakrylaatti ja vastaavat; ja erityisen edullisia ovat akryylihapo, metakryylihapo, krotonihap, isokrotonihap, angelikahap, tigliinihapo, 2-etyyliakryylihapo, 3-propyyliakryylihapo, 3-isopropyyliakryylihapo, omega-karboksipolykaprolaktonimonoakrylaatti ja omega-karboksipolykaprolaktoni-
- 20 monometakrylaatti. Näitä monomeerejä voidaan käyttää joko yksinään tai kahden tai useamman seoksena.

- Sopivia kopolymeroituvia monomeerejä ovat akryylihappoesterit, metakryylihappoesterit, vinyylimonomeerit, styreenityyppiset monomeerit ja sykliset esterimonomeerit. Erityisiä
- 25 esimerkkejä näistä ovat hydroksimetyyliakrylaatti, hydroksimetyylimetakrylaatti, 2-hydroksietyyliakrylaatti, 2-hydroksietylimetakrylaatti, 2-hydroksipropyyliakrylaatti, 2-hydroksipropylimetakrylaatti, etyleeniglykolimonometyylietteriakrylaatti, etyleeniglykolimonometyylietterimetakrylaatti, etyleeniglykolimonoetylietteriakrylaatti, etyleeniglykolimonoetylietterimetakrylaatti, glyseroliakrylaatti, glyserolimetakrylaatti,
- 30 dipentaerytritolipentametakrylaatti, dipentaerytritolipenta-akrylaatti, dimetyyliamino-etyyliakrylaatti, dimetyyliamino-etyylimetakrylaatti, tetrahydrofurfuryyliakrylaatti, tetrahydrofurfuryylimetakrylaatti, akryylihappoamidi, metakryylihappoamidi, akrylonitriili, metakrylonitriili, metyyliakrylaatti, metylimetakrylaatti, etyyliakrylaatti, etylimetakrylaatti, butyyliakrylaatti, butylimetakrylaatti, isobutyyliakrylaatti, isobutylimetakrylaatti,
- 35 2-etyyliheksyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyli-metakrylaatti, bentsyyliakrylaatti, bentsylimetakrylaatti, akryylihappokarbitoli, metakryylihappokarbitoli, epsilon-kaprolaktonimodifioitu tetrahydrofurfuryyliakrylaatti, epsilon-kaprolaktonimodifioitu

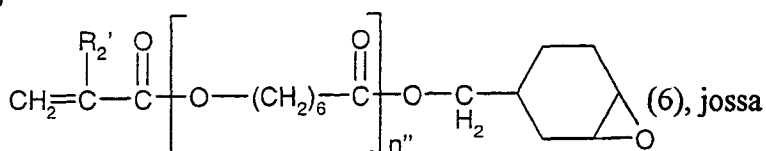
- tetrafurfuryliakrylaatti, epsilon-kaprolaktonimodifioitu tetrafurfuryylimetakrylaatti, dietyleeniglykolietyyliakrylaatti, isodekyyliakrylaatti, isodekyylimetakrylaatti, oktyyliakrylaatti, oktyylimetakrylaatti, lauryyliakrylaatti, lauryylimetakrylaatti, tridekyyliakrylaatti, tridekyylimetakrylaatti, stearyyliakrylaatti, stearyylimetakrylaatti ja
- 5 vastaavat. Näitä monomeerejä voidaan käyttää joko yksinään tai kahden tai useamman seoksina.

- Sopivia lämpöpolymeroitinkäynnisteitä ovat esimerkiksi 2,2'-atsobis-(2,4-dimetyylivaleronitriili) (käyttökelpoinen lämpötila 45 - 70 °C), 2,2'-atsobis(isobutyronitriili)
- 10 (käyttökelpoinen lämpötila 60 - 90 °C), 2,2'-atsobis(2-metyyli-isobutyronitriili) (käyttökelpoinen lämpötila 60 - 95 °C), tert-butyyliperoktoaatti (käyttökelpoinen lämpötila 75 - 100 °C), 1,1'-atsobis(sykloheksaani-1-karbonitriili) (käyttökelpoinen lämpötila 80 - 110 °C) tai 1-[(1-diatso-1-metyylietyyli)atso]formamidi (käyttökelpoinen lämpötila 95 - 120 °C). Ainakin yhtä edellä mainituista yhdisteistä käytetään.

- 15 Sitten edellä kuvatulla menetelmällä tuotettu karboksyyliyhdyntäjä sisältävä hartsi modifioidaan valopolymeroituvaksi hartsiksi, jonka karboksyyliyhdyntäjä on esteröity ja jonka sivuketjuissa on α,β -tyydyttymättömiä kaksoissidoksia, esteröimällä tyydyttymättömällä yhdisteellä, jossa on α,β -tyydyttymätön kaksoissidos ja epoksiryhmä.
- 20 esimerkkejä sopivista yhdisteistä, joissa on α,β -tyydyttymätön kaksoissidos ja epoksiryhmä. Käytetään ainakin yhtä jäsentä, joka on valittu joukosta glysidyyliakrylaatti, glysidyyylimetakrylaatti ja kaavojen 4, 5 ja 6 mukaiset yhdisteet, jotka määritellään alla.



R_1' on vety tai metyyli ja n' on kokonaisluku 1 - 10;



35 R_2' on vety tai metyyli ja n'' on kokonaisluku 1 - 3.

Näistä erityisen edullisia ovat alisyklisiä epoksiryhmiä sisältävät yhdisteet, koska nämä yhdisteet ovat hyvin reaktiivisia karboksyyliyhdyntäjän sisältävien hartsien kanssa, niinpä

reaktioaikaa voidaan lyhentää. Edelleen nämä yhdisteet eivät aiheuta geelinmuodostusta reaktion kuluessa ja tekevät reaktion stabiilin suorituksen mahdolliseksi. Toisaalta glysidyyliakrylaatti ja glysidyylietakrylaatti ovat herkkyyden ja lämmönkestävyyden kannalta edullisia, koska niillä on alhainen moolimassa ja ne voivat antaa korkean esteröintikonversion.

Edellä saadulla menetelmällä saadun valopolymeroituvan hartsin sivuketjuissa on α,β -tyydyttymättömiä kaksoissidoksia. Sen happoluku on 50 - 200, edullisesti 70 - 150, ja erityisesti 85 - 120. Sen lukukeskimääräinen moolimassa on 7 000 - 10 000, ja sen lasittumispiste (lyhennetään tämän jälkeen Tg) on 30 - 120 °C. Valopolymeroituvaa hartsia juotteenestopinnoitteena käytettäessä edullinen on happoluku ei alle 70, koska koostumukseen voidaan lisätä edelleen muita lisäainevalmistusaineita.

Esteröinnin ja valoherkän hartsikoostumuksen valmistuksen aikana käytetään inerttiä orgaanista liuotinta.

Kaupallisesti saatavia edellä kuvattuja tyydyttymättömiä monomeeri-, oligomeeri- ja polymeerikomponentteja (A) ovat esimerkiksi M-5300, M-5400, M-5600 (TOAGOSEI), EB3800, EB9692, EB9694, EB9695, EB9696 (UCB Chemicals), KAYARAD TCR1025 (Nippon Kayaku Co., LTD.), NEOPOL8319 (U-Pica), EA-6340 (Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.), ACA200M, ACA250 (Daicel Industries, Ltd.).

Erityisen kiinnostava on valoherkkä koostumus, jossa yhdiste (A) on oligomeeri- tai polymeeriyhdiste.

Edullinen on koostumus, jossa oligomeeri tai polymeeri (A) on sideainepolymeeriä, erityisesti (met)akrylaatin ja (met)akryylihapon kopolymeeriä, tai hartsia, joka on saatu tyydyttyneen tai tyydyttymättömän moniemäksisen happoanhydridin reaktiolla epoksiyhdisteen ja tyydyttymättömän monokarboksylihapon reaktiotuotteen kanssa, tai se on karboksyyli ryhmän sisältävän hartsin ja α,β -tyydyttymättömän kaksoissidoksen ja epoksiryhmän sisältävän tyydyttymättömän yhdisteen välillä muodostunutta additiotuotetta.

Esimerkkejä keksinnön mukaisiin koostumuksiin sopivista yhdisteistä (C) ovat valopolymeroituvat vinyylityyppiset monomeerit. Edustavia esimerkkejä valopolymeroituvista vinyylityyppisistä monomeereistä ovat hydroksialkyyliakrylaatit kuten 2-hydroksietyyliakrylaatti, 2-hydroksibutyyliakrylaatti ja vastaavat; glykolin mono- tai diakrylaatit kuten etyleeniglykoli, metoksisetraetyleeniglykoli, polyetyleeniglykoli, propyleeniglykoli ja vastaavat; akryyliamidit kuten N,N-dimetyyliakryyliamidi,

- N,N-dimetyyliaminoetyyliakrylaatti ja vastaavat; monenarvoisten alkoholien tai niiden etyleenioksidi- tai propyleenioksidiadditiotuotteiden kuten heksaanidiolin, trimetylolipropaanin, pentaerytritolin, dipentaerytritolin, tris-hydroksietyyli-isosyanuraatin monenarvoiset akrylaatit ja vastaavat; fenoksiakrylaatti, bisfenoli A-diakrylaatti ja näiden
- 5 fenolien etyleenioksidi- tai propyleenioksidiadditiotuotteiden akrylaatit, ja vastaavat; glysidyylietterien kuten glyserolidiglysidyylietterin, trimetylolipropaanitriglysidyylietterin, triglysidyyli-isosyanuraatin ja vastaavien akrylaatit; ja melamiiniakrylaatti, ja/tai edellä olevia akrylaatteja vastaavat metakrylaatit, ja vastaavat.
- 10 Muita esimerkkejä komponentista (C) ovat suhteellisen suurimoolimassaiset polytyydyttymättömät yhdisteet, esimerkiksi oligomeerit tai polymeerit, jotka ovat akryloituja epoksihartseja, polyestereitä, jotka sisältävät akrylaatti-, vinyylieetteri- tai epoksiryhmiä, ja myös polyuretaanit ja polyeetterit. Muita esimerkkejä tyydyttymättömistä oligomeereista ovat tyydyttymättömät polyesterihartsit, jotka on tavallisesti valmistettu
- 15 maleiinihaposta, ftalihaposta ja yhdestä tai useasta diolista, ja joiden moolimassat ovat noin 500 - 3 000. Lisäksi on myös mahdollista käyttää vinyylieetterimonomeerejä ja -oligomeerejä, ja myös maleaattipäätettyjä oligomeerejä, joissa on polyesteri-, polyuretaani-, polyeetteri-, polyvinyylieetteri- ja epoksipäätettyjä. Erityisen sopivia ovat yhdistelmät vinyylieetteriryhmiä sisältävistä oligomeereistä ja polymeereistä, jotka kuvataan julkaisussa
- 20 W090/01512. Sopivia ovat kuitenkin myös vinyylieetterin ja maleiinihappofunktionaalisoitujen monomeerien kopolymeerit. Tämän tyyppisiä tyydyttymättömiä oligomeerejä voidaan kutsua myös esipolymeereiksi.
- Edellä kuvattuja valoverkkoutettavia yhdisteitä (C) käytetään yksinään tai kahden tai
- 25 useamman seoksena. Sopiva määrä on 5 - 300 paino-osaa, edullisesti 10 - 150 paino-osaa, komponentin (A) 100 paino-osan pohjalta.
- Jos valoverkkoutettava yhdiste (C) on alhaisen viskositeetin omaavaa nestettä, sitä voidaan käyttää seoksen komponenttien laimentamiseen niin, että se voidaan helposti päällystää.
- 30 Toinen tarkoitus on valoverkkoutumistehokkuuden parantaminen.
- Edullista on edellä kuvattu valoherkkä koostumus, jossa valopolymeroituva yhdiste (C) on nestettä.
- 35 Valopolymerointia voidaan kiihdyttää myös lisäämällä muita valoherkkeitä tai apukäynnisteitä (komponenttina (D)), jotka siirtävät tai laajentavat spektriherkkyyttä. Näitä ovat erityisesti aromaattiset yhdisteet, esimerkiksi bentsofenoni ja sen johdannaiset, tioksantoni ja sen johdannaiset, antrakinoni ja sen johdannaiset, kumariini ja fenotiatsiini ja

niiden johdannaiset, ja myös 3-(aroyylimetyyleeni)tiatsoliinit, rodaniini, kamferikinoni, mutta myös eosini, rodamiini, erytrosiini, ksanteeni, tioksanteeni, akridiini, esimerkiksi 9-fenyyliakridiini, 1,7-bis(9-akridinyyli)heptaani, 1,5-bis(9-akridinyyli)pentaani, ja syaniini- ja merosyaniinivärit.

5

Erityisiä esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat

1. Tioksantonit

tioksantoni, 2-isopropyylitioksantoni, 2-klooritioksantoni, 1-kloori-4-propoksitioksantoni, 2-dodekyylitioksantoni, 2,4-dietyylitioksantoni, 2,4-dimetyylitioksantoni,

- 10 1-metoksikarbonyylitioksantoni, 2-etoksikarbonyylitioksantoni, 3-(2-metoksietoksikarbonyyli)-tioksantoni, 4-butoksikarbonyylitioksantoni, 3-butoksikarbonyyli-7-metyylitioksantoni, 1-syaani-3-klooritioksantoni, 1-etoksikarbonyyli-3-klooritioksantoni, 1-etoksikarbonyyli-3-etoksitioksantoni, 1-etoksikarbonyyli-3-aminotioksantoni, 1-etoksikarbonyyli-3-fenyylisulfuryylitioksantoni,
- 15 3,4-di-[2-(2-metoksietoksi)etoksikarbonyyli]-tioksantoni, 1,3-dimetyyli-2-hydroksi-9H-tioksanten-9-oni-2-etyyliheksyylietteri, 1-etoksikarbonyyli-3-(1-metyyli-1-morfolinoetyyli)-tioksantoni,

2-metyyli-6-dimetoksimetyyli-tioksantoni, 2-metyyli-6-(1,1-dimetoksibentsyyli)-tioksantoni, 2-morfolinometyylitioksantoni, 2-metyyli-6-morfolinometyylitioksantoni, N-

- 20 allyylitioksantoni-3,4-dikarboksimidi, N-oktyylitioksantoni-3,4-dikarboksimidi, N-(1,1,3,3-tetrametyyli-1-butyyli)-tioksantoni-3,4-dikarboksimidi, 1-fenoksitioksantoni, 6-etoksikarbonyyli-2-metoksitioksantoni, 6-etoksikarbonyyli-2-metyylitioksantoni, tioksantoni-2-karboksylihappopolyetyleeniglykoliesteri, 2-hydroksi-3-(3,4-dimetyyli-9-okso-9H-tioksanton-2-yylioksi)-N,N,N-trimetyyli-1-propanaminiumkloridi;

2. Bentsofenonit

bentsofenoni, 4-fenyylibentsofenoni, 4-metoksibentsofenoni, 4,4'-dimetoksibentsofenoni, 4,4'-dimetyylibentsofenoni, 4,4'-diklooribentsofenoni, 4,4'-bis(dimetyyliamino)-bentsofenoni, 4,4'-bis(dietyyliamino)bentsofenoni, 4,4'-bis(metyylietyyliamino)bentsofenoni, 4,4'-bis(p-isopropyylifenoksi)bentsofenoni, 4-metyylibentsofenoni, 2,4,6-trimetyylibentsofenoni, 4-(4-metyyllitiofenyyli)-bentsofenoni, 3,3'-dimetyyli-4-metoksibentsofenoni, metyyli-2-bentsoyylibentsoaatti, 4-(2-hydroksietyyli-thio)-bentsofenoni, 4-(4-tolyyllitio)bentsofenoni, 1-[4-(4-bentsoyyli-fenyyli-sulfanyyli)-fenyyli]-2-metyyli-2-(tolueeni-4-sulfonyyli)-propan-1-oni, 4-bentsoyyli-N,N,N-trimetyylibentseenimetanaminiumkloridi, 2-hydroksi-3-(4-bentsoyylifenoksi)-N,N,N-trimetyyli-1-propanaminiumkloridi monohydrate,

- 30 4-(13-akryloyyli-1,4,7,10,13-pentaoksatriidekyyli)bentsofenoni, 4-bentsoyyli-N,N-dimetyyli-N-[2-(1-okso-2-propenyli)oksi]jetyylibentseenimetanaminiumkloridi;

3. Kumariinit

kumariini 1, kumariini 2, kumariini 6, kumariini 7, kumariini 30, kumariini 102, kumariini

- 106, kumariini 138, kumariini 152, kumariini 153, kumariini 307, kumariini 314, kumariini 314T, kumariini 334, kumariini 337, kumariini 500, 3-bentsoyylikumariini, 3-bentsoyyli-7-metoksikumariini, 3-bentsoyyli-5,7-dimetoksikumariini, 3-bentsoyyli-5,7-dipropoksikumariini, 3-bentsoyyli-6,8-dikloorikumariini, 3-bentsoyyli-6-kloori-kumariini, 3,3'-karbonyyli-bis[5,7-di(propoksi)-kumariini], 3,3'-karbonyyli-bis(7-metoksikumariini), 3,3'-karbonyyli-bis(7-dietyyliamino-kumariini), 3-isobutyroyylikumariini, 3-bentsoyyli-5,7-dimetoksi-kumariini, 3-bentsoyyli-5,7-dietoksi-kumariini, 3-bentsoyyli-5,7-dibutoksikumariini, 3-bentsoyyli-5,7-di(metoksietoksi)-kumariini, 3-bentsoyyli-5,7-di(allyylioksi)kumariini, 3-bentsoyyli-7-dimetyyliaminokumariini, 3-bentsoyyli-7-dietyyliaminokumariini, 3-isobutyroyyli-7-dimetyyliaminokumariini, 5,7-dimetoksi-3-(1-naftoyyli)-kumariini, 5,7-dietoksi-3-(1-naftoyyli)-kumariini, 3-bentsoyylibentso[f]kumariini, 7-dietyyliamino-3-tienoyylikumariini, 3-(4-syaanibentsoyyli)-5,7-dimetoksikumariini, 3-(4-syaanibentsoyyli)-5,7-dipropoksikumariini, 7-dimetyyliamino-3-fenyylikumariini, 7-dietyyliamino-3-fenyylikumariini, kumariinijohdannaiset, jotka kuvataan JP-julkaisuissa 09-179299-A ja 09-325209-A, esimerkiksi 7-[[4-kloori-6-(dietyyliamino)-S-triatsin-2-yyli}amino]-3-fenyylikumariini;

4 3-(Aroyylimetyleeni)-tiatsoliinit

- 3-metyyli-2-bentsoyyylimetyleeni- β -naftotiatsoliini, 3-metyyli-2-bentsoyyylimetyleeni-bentsotiatsoliini, 3-etyyli-2-propionyyylimetyleeni- β -naftotiatsoliini;

5 Rodaniinit

- 4-dimetyyliaminobentsaalirodaniini, 4-dietyyliaminobentsaalirodaniini, 3-etyyli-5-(3-oktyyli-2-bentsotiatsolinylideeni)-rodaniini, rodaniinijohdannaiset, kaavat [1], [2], [7], jotka kuvataan JP-julkaisussa 08-30501 9A;

6 Muut yhdisteet

- asetofenoni, 3-metoksiasetofenoni, 4-fenyyliasetofenoni, bentsiili, 4,4'-bis(dimetyyliamino)bentsiili, 2-asetyyli-naftaleeni, 2-naftaldehydi, dansyylihappojohdannaiset, 9,10-antrakini, antraseeni, pyreeni, aminopyreeni, peryleeni, fenantreeni, fenantreenikini, 9-fluoreni, dibentsosuberoni, kurkumiini, ksantoni, tiomichlerin ketoni, α -(4-dimetyyliaminobentsylideeni)ketoni, esimerkiksi 2,5-bis(4-dietyyliamino-bentsylideeni)syklopentanoni, 2-(4-dimetyyliamino-bentsylideeni)-indan-1-oni, 3-(4-dimetyyliamino-fenyyli)-1-indan-5-yyli-propenoni, 3-fenyyli-ftalimidi, N-metyyli-3,5-di(etyylitio)-ftalimidi, N-metyyli-3,5-di(etyylitio)ftalimidi, fenotiatsiini, metyyli-fenotiatsiini, amiinit, esimerkiksi N-fenyyli-glysiini, trietanoliamiini, N-metyyldietanoliamiini, etyyli-p-dimetyyliaminobentsoaatti, 2-(dimetyyliamino)etyyli-bentsoaatti, 2-etyyli-heksyyli-p-dimetyyliaminobentsoaatti, oktyyli-para-N,N-dimetyyliaminobentsoaatti, N-(2-hydroksietyyli)-N-metyyli-para-toluidiini, butoksietyyli-4-dimetyyliaminobentsoaatti,

4-dimetyyliaminoasetofenoni, trietanoliamiini, metyyliidietanoliamiini, dimetyyliaminoetanoli, 2-(dimetyyliamino)etyylibentsoaatti, poly(propyleeniglykoli)-4-(dimetyyliamino)bentsoaatti ja Michlerin ketoni. Amiinien vaikutusta voidaan tehostaa lisäämällä bentsofenonityyppisiä aromaattisia ketoneja. Esimerkkejä amiineista, joita voidaan käyttää hapenpoistoaineina, ovat substituoidut N,N-dialkyylianiiniinit, jotka kuvataan EP-patenttijulkaisussa 339841. Muita kiihdyttimiä, apukäynnisteitä ja itsehapetusaineita ovat tiolit, tioetterit, disulfidit, fosfoniumsuolat, fosfiinioksidit tai fosfiinit, jotka kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 438123, GB-julkaisussa 2180358 ja JP-julkaisussa (Kokai) Hei 6-68309.

- 10 Edullinen on valopolymeroituva koostumus, joka käsittää muuna lisäaineena (D) valoherkisteyhdistettä, joka on joukosta bentsofenoni ja sen johdannaiset, tioksantoni ja sen johdannaiset, antrakini ja sen johdannaiset, tai kumariinijohdannaiset.

- 15 Komponenttia (D) käytetään sopivasti määrä 0,015 - 60 paino-osaa, edullisesti 0,03 - 30 paino-osaa, yhdisteiden (A), (B) ja (C) summan 100 paino-osan pohjalta.

- Joissakin tapauksissa voi olla eduksi käyttää herkisteyhdisteitä yhdistelmänä kaavan I ja II mukaisten yhdisteiden kanssa. Tämän vuoksi keksinnön eräänä muuna kohteena on koostumus, joka komponenttien (A), (B) ja (C) lisäksi käsittää ainakin yhtä
20 valoherkisteyhdistettä (D), ja/tai muita lisäaineita (E).

Valokäynnisteen ja/tai herkisteyhdisteen lisäksi valopolymeroituvat seokset voivat sisältää erilaisia lisäaineita (E).

- 25 Komponentti (E) on esimerkiksi yhdistettä, jossa on epoksiryhmä ja joka antaa koostumukselle lämmössäkovettumisominaisuudet. Voidaan käyttää kiinteää tai nestemäistä tunnettua epoksiyhdistettä, ja mainittua epoksiyhdistettä käytetään vaadituista ominaispiirteistä riippuen. Esimerkiksi kun on parannettava galvanoinninkestävyyttä, käytetään nestemäistä epoksihartsia, ja vedenkestävyyttä vaadittaessa käytetään epoksihartsia, jossa on suuri joukko metyyliiryhmiä bentseenirenkaassa tai sykloalkyyliarenkaassa. Erästä edullista epoksihartsia on bisfenoli S-tyyppinen epoksiharts, kuten BPS-200, jota tuottaa yhtiö Nippon Kayaku Co., Ltd., EPX-30, jota tuottaa yhtiö ACR Co., Epiculon EXA-1514, jota tuottaa yhtiö Dainippon Ink & Chemicals Inc., ja vastaavat; bisfenoli A-tyyppinen epoksiharts, kuten Epiculon N-3050, N-7050, N-9050, joita tuottaa yhtiö Dainippon Ink & Chemicals Inc., XAC-5005, GT-7004, 6484T, 6099, joita tuottaa yhtiö Ciba Specialty Chemicals Inc., ja vastaavat; bisfenoli F-tyyppinen epoksiharts, kuten YDF-2004, YDF2007, joita tuottaa yhtiö Tohto Kasei Co., ja vastaavat; diglysidyyliatlaattiharts, kuten Blemmer DGT, jota tuottaa yhtiö Nippon Oil and Fats Co.,

- Ltd., ja vastaavat; heterosyklinen epoksihartsi, kuten TEPIC, jota tuottaa yhtiö Nissan Chemical Industries, Ltd., Araldite PT810, jota tuottaa yhtiö Ciba Specialty Chemicals Inc., ja vastaavat; biksilylenolityyppinen epoksihartsi, kuten YX-4000, jota tuottaa yhtiö Yuka Shell Co., ja vastaavat; bifenolityyppinen epoksihartsi, kuten YL-6056, jota tuottaa yhtiö
- 5 Yuka Shell Co., ja vastaavat; tetraglysidyyliksylenooylietaanihartsi, kuten ZX-1063, jota tuottaa yhtiö Tohto Kasei Co., ja vastaavat; novolakkatyypinen epoksihartsi, kuten EPPN-201, EOCN-103, EOCN-1020, EOCN-1025 ja BRRN, joita tuottaa yhtiö Nippon Kayaku Co., Ltd., ECN-278, ECN-292 ja ECN-299, joita tuottaa yhtiö Asahi Chemical Industry Co., Ltd., GY-1180, ECN-1273 ja ECN-1299, joita tuottaa yhtiö Ciba Specialty Chemicals
- 10 Inc., YDCN-220L, YDCN-220HH, YDCN-702, YDCN-704, YDPN-601 ja YDPN-602, joita tuottaa yhtiö Tohto Kasei Co., Epiculon-673, N-680, N-695, N-770 ja N-775, joita tuottaa yhtiö Dainippon Ink & Chemicals Inc., ja vastaavat; novolakkatyypinen epoksihartsi bisfenoli A:sta, kuten EPX-8001, EPX-8002, EPPX-8060 ja EPPX-8061, joita tuottaa yhtiö Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Epiculon N-880, jota tuottaa yhtiö
- 15 Dainippon Ink & Chemicals Inc., ja vastaavat; kelaattityyppinen epoksihartsi, kuten EPX-49-69 ja EPX-49-30, joita tuottaa yhtiö Asahi Denka Kogyo K.K., ja vastaavat; glyksaalityyppinen epoksihartsi, kuten YDG-414, jota tuottaa yhtiö Tohto Kasei Co., ja vastaavat; aminoryhmän sisältävä epoksihartsi, kuten YH-1402 ja ST-110, joita tuottaa yhtiö Tohto Kasei Co., YL-931 ja YL-933, joita tuottaa yhtiö Yuka Shell Co., ja vastaavat;
- 20 kumilla modifioitu epoksihartsi, kuten Epiculon TSR-601, jota tuottaa yhtiö Dainippon Ink & Chemicals Inc., EPX-84-2 ja EPX-4061, joita tuottaa yhtiö Asahi Denka Kogyo K.K., ja vastaavat; disyklopentadieenifenolityyppinen epoksihartsi, kuten DCE-400, jota tuottaa yhtiö Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd., ja vastaavat; silikonilla modifioitu epoksihartsi, kuten X-1359, jota tuottaa yhtiö Asahi Denka Kogyo K.K., ja vastaavat; epsilon-kaprolaktonilla modifioitu epoksihartsi, kuten Plaque G-402 ja G-710, joita tuottaa yhtiö Dical Chemical Industries, Ltd., ja vastaavat ja muut. Lisäksi voidaan käyttää näiden epoksiyhdisteiden osittaisesteröityjä yhdisteitä (esimerkiksi (met)akrylaateilla esteröityjä) yhdistelmänä.

Sen vuoksi keksinnön kohteena on edellä kuvattu valoherkkä koostumus, joka käsittää lisäksi epoksiyhdistettä, jonka molekyylissä on ainakin kaksi epoksiryhmää.

Keksinnön mukaisesti käytettävän lämmössä kovettuvan komponentin sopiva määrä on 10 - 150 paino-osaa, edullisesti 20 - 80 paino-osaa, komponentin (A) 100 painon-osan pohjalta.

Edullisesti lämmössä kovettuva komponentti on bisfenoli A-, bisfenoli S-, bisfenoli F- tai novolakkatyypistä epoksiyhdistettä.

Esimerkkejä muista lisäaineista (E) ovat lämpöinhibiittorit, joiden tarkoitus on estää

- ennenaikainen polymeroituminen, ja esimerkkejä lämpöinhibiittoreista ovat hydrokinoni, hydrokinonijohdannaiset, p-metoksifenoli, β -naftoli tai steerisesti estyneet fenolit, kuten 2,6-di-tert-butyylip-kresoli. Stabiilisuden lisäämiseksi pimeässä säilytettäessä on esimerkiksi mahdollista käyttää kupariyhdisteitä, kuten kuparinaftenaatti, -stearaatti tai -oktoaatti, fosforiyhdisteitä, esimerkiksi trifenyylifosfiinia, tributyylifosfiinia, trietyylifosfiittia, trifenyylifosfiittia tai tribentsyylifosfiittia, kvaternaarisia ammoniumyhdisteitä, esimerkiksi tetrametyyliammoniumkloridia tai trimetyylibentsyyliammoniumkloridia, tai hydroksyyliamiinijohdannaisia, esimerkiksi N-dietyylihydroksyyliamiinia. Ilmakehän hapen pois sulkemiseksi polymeroinnin aikana on mahdollista lisätä parafiinia tai samanlaisia vahamaisia aineita, jotka, ollen riittämättömän liukoisia polymeeriin, vaeltavat pinnalle polymeroinnin alussa ja muodostavat läpinäkyvän pintakerroksen, joka estää ilman sisääntulon. On myös mahdollista lisätä happitiivis kerros. Valostabilointiaineita, joita voidaan lisätä pieni määrä, ovat UV-absorptioaineet, esimerkiksi hydroksifenyylibentsotriatsoli-, hydroksifenyyli-bentsofenoni, oksaaliamidi- tai hydroksifenyyli-s-triatsiinityypiset. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai seoksina, steerisesti estyneiden amiinien (HALS) kanssa tai ilman näitä.

Esimerkkejä sellaisista UV-absorptioaineista ja valostabilointiaineista ovat

- 1 2-(2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsolit, esimerkiksi 2-(2'-hydroksi-5'-metyylifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert-butyylip-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(5'-tert-butyylip-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(2'-hydroksi-5'-(1,1,3,3-tetrametyylibutyylip-fenyyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert-butyylip-2'-hydroksifenyyli)-5-klooribentsotriatsoli, 2-(3'-tert-butyylip-2'-hydroksi-5'-metyylifenyyli)-5-klooribentsotriatsoli, 2-(3'-sec-butyylip-5'-tert-butyylip-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(2'-hydroksi-4'-oktoksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert-amyylip-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetyylibentsyyli)-2'-hydroksifenyyli)-bentsotriatsoli, 2-(3'-tert-butyylip-2'-hydroksi-5'-(2-oktyylioksikarbonyylietyyli)fennyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyylip-5'-[2-(2-etyyliheksyylioksi)karbonyylietyyli]-2'-hydroksifenyyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyylip-2'-hydroksi-5'-(2-metoksikarbonyylietyyli)fennyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyylip-2'-hydroksi-5'-(2-metoksikarbonyylietyyli)fennyli)-bentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyylip-2'-hydroksi-5'-(2-oktyylioksikarbonyylietyyli)fennyli)bentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyylip-5'-[2-(2-etyyliheksyylioksi)karbonyylietyyli]-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsolin, 2-(3'-dodekyylip-2'-hydroksi-5'-metyylifenyyli)bentsotriatsolin ja 2-(3'-tert-butyylip-2'-hydroksi-5'-metyylifenyyli)bentsotriatsolin seos, 5'-(2-iso-oktyylioksikarbonyylietyyli)fennylibentsotriatsoli, 2,2'-metyleenibis[4-(1,1,3,3-tetrametyylibutyylip-6-bentsotriatsol-2-yyli-fenoli)]; 2-[3'-tert-butyylip-5'-(2-metoksikarbonyylietyyli)-2'-hydroksi-fenyyli]-bentsotriatsolin vaihtoesteröintituote polyeteleeniglykoli 300:n kanssa; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-, jossa

R = 3'-tert-butyli-4'-hydroksi-5'-2H-bentsotriatsol-2-yyli-fenyyli.

2. 2-Hydroksibentsofenonit, esimerkiksi 4-hydroksi-, 4-metoksi-, 4-oktoksi-, 4-dekyylioksi-, 4-dodekyylioksi-, 4-bentsyylioksi-, 4,2',4'-trihydroksi- ja 2'-hydroksi-4,4'-dimetoksijohdannainen.

- 5 3. Substituoitujen tai substituoimattojen bentsoehappojen esterit, esimerkiksi 4-tert-butyylifenyyლისალისლაატი, fenyyლისალისლაატი, oktyylifenyyლისალისლაატი, dibentsoyyliresorsinoli, bis(4-tert-butyylibentsoyyl)resorsinoli, bentsoyyliresorsinoli, 2,4-di-tert-butyylifenyyli 3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsoaatti, heksadekyyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksi-bentsoaatti, oktadekyyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsoaatti ja 2-metyyli-4,6-di-tert-butyylifenyyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsoaatti.

4. Akrylaatit, esimerkiksi iso-oktyyli tai etyyli- α -syaani- β,β -difenyyliakrylaatti, metyyli- α -karbometoksikinnamaatti, butyyli- tai metyyli- α -syaani- β -metyyli-p-metoksikinnamaatti, metyyli- α -karboksimeetoksi-p-metoksikinnamaatti ja N-(β -karbometoksi- β -syaanivinyyli)-2-metyyli-indoliini.

- 15 5. Steerisesti estyneet amiinit, esimerkiksi bis-(2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sebasaatti, bis-(2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sukkinaatti, bis-(1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)sebasaatti, bis-(1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli -n-butyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsyyli)malonaatti, 1-hydroksietyyli-2,2,6,6-tetrametyyli-4-hydroksipiperidiiniin ja meripihkahapon kondensaatiotuote, N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)

- 20 heksametyleenidiamiiniin ja 4-tert-oktyyliamino-2,6-dikloori-1,3,5-s-triatsiinin kondensaatiotuote, tris-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)nitrilotriasettaatti, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)-1,2,3,4-butaanitetraaatti, 1,1'-(1,2-etaanidyyli) bis(3,3,5,5-tetrametyylipiperatsinoni), 4-bentsoyyl-2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini, 4-stearyylioksi-2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini, bis-(1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)-2-n-butyli-2-(2-hydroksi-3,5-di-tert-butylibentsyyli)malonaatti, 3-n-oktyyli-7,7,9,9-tetrametyyli-1,3,8-triatsaspiro[4,5]dekaani-2,4-dioni, bis-(1-oktyylioksi-2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sebasaatti, bis-(1-oktyylioksi-2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sukkinaatti, N,N'-bis-(2,2,6,6-tetra-metyyli-4-piperidyyli)heksametyleenidiamiiniin ja 4-morfolino-2,6-dikloori-1,3,5-triatsiinin kondensaatiotuote, 2-kloori-4,6-di-

- 30 (4-n-butyliamino-2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)-1,3,5-triatsiinin ja 1,2-bis-(3-aminopropyliamino)etaanin kondensaatiotuote, 2-kloori-4,6-di-(4-n-butyliamino-1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)-1,3,5-triatsiinin ja 1,2-bis-(3-aminopropyliamino)etaanin kondensaatiotuote, 8-asetyyli-3-dodekyyli-7,7,9,9-tetrametyyli-1,3,8-triatsaspiro [4,5]dekaani-2,4-dioni, 3-dodekyyli-1-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)pyrrolidiini-2,5-dioni ja 3-dodekyyli-1-(1,2,2,6,6-pentametyyli-4-piperidyyli)-pyrrolidiini-2,5-dioni.

6. Oksaaliamidit, esimerkiksi 4,4'-dioktyylioksioksanilidi, 2,2'-dietoksioksanilidi, 2,2'-dioktyylioksi-5,5'-di-tert-butylioksanilidi, 2,2'-didodekyylioksi-5,5'-di-tert-butylioksanilidi, 2-etoksi-2'-etyyli-oksaniilidi, N,N'-bis-(3-dimetyyliaminopropyli)-

oksaaliamidi, 2-etoksi-5-tert-butyli-2'-etyylioksanilidi ja sen seos 2-etoksi-2'-etyyli-5,4'-di-tert-butylioksanilidin kanssa, o- ja p-metoksi- ja o- ja p-etoksi-disubstituoitujen oksanalidien seokset.

7. 2-(2-Hydroksifenyyli)-1,3,5-triatsiinit, esimerkiksi 2,4,6-tris(2-hydroksi-4-

- 5 oktyylioksifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2-hydroksi-4-oktyylioksifenyyli)-4,6-bis-(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2,4-dihydroksifenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2,4-bis(2-hydroksi-4-propyylioksi-fenyyli)-6-(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2-hydroksi-4-oktyylioksifenyyli)-4,6-bis(4-metyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2-hydroksi-4-dodekylioksifenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini,
- 10 2-[2-hydroksi-4-(2-hydroksi-3-butylioksi-propyylioksi)fenyyli]-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-[2-hydroksi-4-(2-hydroksi-3-oktyylioksi-propyylioksi)fenyyli]-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini,
- 2-[4-dodekyli/tridekylioksi-(2-hydroksipropyyli)okdi-2-hydroksi-fenyyli]-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini.

- 15 8. Fosfiitit ja fosfoniitit, esimerkiksi trifenyylifosfiitti, difenyylialkyyli fosfiitit, fenyylialkyyli fosfiitit, tris(nonyylifenyyli)fosfiitti, trilauryli fosfiitti, trioktadekyli fosfiitti, distearylipentaerytritylidifosfiitti, tris-(2,4-di-tert-butyylifenyyli)fosfiitti, di-isodekyli-pentaerytritylidifosfiitti, bis-(2,4-di-tert-butyylifenyyli)pentaerytritylidifosfiitti, bis-(2,6-di-tert-butyli-4-metyylifenyyli)pentaerytritylidifosfiitti, bis-isodekylioksi-
- 20 pentaerytritylidifosfiitti, bis-(2,4-di-tert-butyli-6-metyylifenyyli)pentaerytritylidifosfiitti, bis-(2,4,6-tri-tert-butyylifenyyli)pentaerytritylidifosfiitti, tristearyyli sorbityylitrifosfiitti, tetrakis-(2,4-di-tert-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniitti, 6-iso-oktyylioksi-2,4,8,10-tetra-tert-butyli-12H-dibentso[d,g]-1,3,2-dioksa fosfosiini, 6-fluori-2,4,8,10-tetra-tert-butyli-12-metyyli-dibentso[d,g]-1,3,2-dioksa fosfosiini, bis-(2,4-di-tert-butyli-6-
- 25 metyyli fenyyli) metyyli fosfiitti ja bis(2,4-di-tert-butyli-6-metyylifenyyli) etyyli fosfiitti.

Keksinnön mukaisessa valoherkässä hartsikoostumuksessa voidaan, mikäli välttämätöntä, käyttää ominaispiirteiden kuten tarttuvuuden, kovuuden ja vastaavien parantamiseksi epäorgaanista täyteainetta, kuten esimerkiksi bariumsulfaatti, bariumtitanaatti,

30 piidioksidijauhe, partikkelimuotoinen silikonioksidi, amorfinen silika, talkki, savi, magnesiumkarbonaatti, kalsiumkarbonaatti, alumiinioksidi, alumiinihydroksidi, kiillejauhe ja vastaavat. Täyteaineen määrä formulaatiossa on 0 - 60 paino-%, edullisesti 5 - 40 paino-% valoherkstä lämmössä kovettuvasta hartsikoostumuksesta.

35 Edelleen voidaan, mikäli välttämätöntä, käyttää tunnettuja lisäaineita kuten tunnettuja väriaineita, esimerkiksi ftalosyaanisisinistä, ftalosyaanivihreää, diatsokeltaista, kristalliviolettiä, titaanioksidia, hiilimustaa, naftaleenimustaa ja vastaavia.

Mahdollisesti koostumus käsittää lisäksi komponenttina (E) epoksikovettumisen edistäjiä, kuten esimerkiksi amiiniyhdistettä, imidatsoliyhdistettä, karboksyylihappoa, fenolia, kvaternaarista ammoniumsuolaa tai metyyloliryhmän sisältävää yhdistettä. Mainitun käytettävän kovetusaineen määrä on alueella 0 - 10 paino-%, edullisesti 0,05 - 5 paino-%, valoherkästä lämmössä kovettuvasta hartsikoostumuksesta.

Valopolymeroinnin kiihdyttämiseksi on mahdollista lisätä amiineja, esimerkiksi trietanoliamiinia, N-metyyli dietanoliamiinia, p-dimetyyliaminobentsoaattia tai Michlerin ketonia ja edellä kuvattuja yhdisteitä. Amiinien vaikutusta voidaan tehostaa lisäämällä bentsofenonityyppejä aromaattisia ketoneja. Esimerkkejä amiineista, joita voidaan käyttää hapenpoistoaineina, ovat substituoidut N,N-dialkyliamiinit, jotka kuvataan EP-patenttijulkaisussa 339841. Muita kiihdyttämiä, apukäynnisteitä ja itsehapetusaineita ovat tiolit, tioetterit, disulfidit, fosfoniumsuolat, fosfiinioksidit tai fosfiinit, jotka kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 438123, GB-julkaisussa 2180358 ja JP-julkaisussa (Kokai) Hei 6-68309.

Edelleen keksinnön mukaisiin koostumuksiin voidaan lisätä alalla tavanomaisia ketjunsiirotoaineita. Esimerkkejä ovat merkaptaanit ja amiinit.

Kovetustapahtumaa voidaan auttaa, erityisesti, koostumuksilla, jotka sisältävät pigmenttiä (esimerkiksi titaanidioksidia), ja myös lisäämällä komponenttia, joka muodostaa vapaita radikaaleja termisissä oloissa, esimerkiksi atsoyhdistettä, kuten 2,2'-atsobis(4-metoksi-2,4-dimetyylivaleronitriliä), triatseenia, diatsosulfidia, penta-atsadieeniä tai peroksiyhdistettä, esimerkiksi hydroperoksidia tai peroksikarbonaattia, esimerkiksi t-butyylhydroperoksidia, kuten kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 245639.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat käsittää muuna lisäaineena (E) valossa pelkistyvää väriä, esimerkiksi, ksanteeni-, bentsoksaanteeni-, bentsotioksaanteeni, tiatsiini-, pyroniini-, porfyriini- tai akridiinivärejä, ja/tai trihalogeenimetyyliyhdisteitä, jotka voidaan lohkaista säteilyllä. Samanlaisia koostumuksia kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 445624.

Muita tavanomaisia lisäaineita (E), aiotusta käytöstä riippuen, ovat optiset kirkasteet, kostutusaineet tai tasoittumista edistävät aineet.

Paksujen ja pigmenttipitoisten päällysteiden kovettamiseksi on soveliaista lisätä lasimikropalloja tai jauhettuja lasikuituja, kuten kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 5013768.

Niinpä keksinnön kohteena ovat edellä kuvatut koostumukset, jotka käsittävät muita lisäaineita (E), jotka on valittu joukosta epoksiyhdisteet, lämpöpolymeroitumisen estäjät, epäorgaaniset täyteaineet, väriaineet, epoksikovetusaineet, amiinit, ketjunsiiroaineet, lämpöradikaalimestäjät, valossa pelkistävät värit, optiset kirkasteet, sakeutusaineet, 5 vaahtoamisenestoaineet ja tasoitusaineet, erityisesti epäorgaaniset täyteaineet.

Lisäaine(id)en (E) valinta tehdään käyttöalasta ja tällä alalla vaadituista ominaisuuksista riippuen. Edellä kuvatut lisäaineet ovat alalla tavanomaisia, ja niinpä niitä lisätään vastaavassa sovellutuksessa tavalliset määrät.

10

Keksinnön kohteena on myös koostumus, joka käsittää lisäksi ainakin yhtä valokäynnistettä (B1).

Tietyissä tapauksissa voi olla eduksi käyttää kahden tai useamman uuden valokäynnisteen seoksia. On tietysti myös mahdollista käyttää seoksia tunnettujen valokäynnisteiden (B1) 15 kanssa, esimerkiksi seoksia seuraavien kanssa: kamferikinoni, bentsofenoni, bentsofenonijohdannaiset, asetofenoni, asetofenonijohdannaiset, esimerkiksi α -hydroksisyyloalkyyli-fenyylketonit tai dialkoksiasetofenonit, α -hydroksiasetofenonit, esimerkiksi 2-hydroksi-2-metyyli-1-fenyli-propanoni, tai α -aminoasetofenonit, esimerkiksi 20 (4-metyyli-tiobentsoyyli)-1-metyyli-1-morfolinoetaani, (4-morfolinobentsoyyli)-1-bentsoyyli-1-dimetyyliaminopropaani, 4-aryyli-1,3-dioksolaanit, bentsoiinialkyylietterit ja bentsiiliketaalit, esimerkiksi dimetyylibentsiiliketaali, fenyyliglyoksaalihappoesterit ja niiden johdannaiset, dimeeriset fenyyliglyoksaalihappoesterit, diasetyyli, peresterit, esimerkiksi bentsofenonitetra-karboksylihappoperesterit, jotka kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 25 126541, monoasyylifosfiinioksidit, esimerkiksi (2,4,6-trimetyylibentsoyyli) difenyylifosfiinioksidi, bisasyylifosfiinioksidit, bis(2,6-dimetoksi-bentsoyyli)-(2,4,4-trimetyyli-pentyyli)fosfiinioksidi, bis(2,4,6-trimetyylibentsoyyli)-fenyylifosfiinioksidi, bis(2,4,6-trimetyylibentsoyyli)-2,4-dipentoksyfenyylifosfiinioksidit, trisasyylifosfiinioksidit, halogeenimetyylitriatsiinit, esimerkiksi 2-[2-(4-metoksi-fenyli)-vinyli]-4,6-bis- 30 trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-(4-metoksi-fenyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-(3,4-dimetoksyfenyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-metyyli-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-(4-N,N-di(etoksykarbonyylimetyyli)aminofenyli)-4,6-bis(trikloorimetyyli)-[1,3,5]triatsiini, 2-(4-metoksi-naftyyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-(1,3-bentsodioksol-5-yyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 35 2-[2-[4-(pentyylioksi)fenyyli]etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[2-(3-metyyli-2-furanyyli)-etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[2-(5-metyyli-2-furanyyli)-etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[2-(2,4-dimetoksi-fenyli)etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[2-(2-metoksi-fenyli)etenyyli]-

- 4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[2-[4-isopropyylioksi-fenyyli]-etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[2-(3-kloori-4-metoksifenyyli)etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[2-bromi-4-N,N-di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]-triatsiini, 2-[2-kloori-4-N,N-
- 5 di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[3-bromi-4-N,N-di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini, 2-[3-kloori-4-N,N-di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiini tai muut halogeenimetyylitriatsiinit, jotka kuvataan esimerkiksi julkaisussa G. Buhr, R. Dammel ja C. Lindley Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269
- 10 (1989), ja EP-julkaisussa 0262788; halogeenimetyyli-oksatsoli-valokäynnisteiden kanssa, jotka kuvataan US-patenttijulkaisuissa 4371606 ja 4371607; 1,2-disulfonit, jotka kuvataan julkaisussa E. A. Bartmann, Synthesis 5, 490 (1993); heksa-aryylibisimidatsolit, ja heksa-aryylibisimidatsoli/apukänniste-järjestelmät, esimerkiksi orto-klooriheksafenyyli-bisimidatsoli yhdistettynä 2-merkaptobentstiatsolin, ferroseeniyhdisteiden, tai titanoseenien,
- 15 esimerkiksi bis(syklopentadienyyli)-bis(2,6-difluori-3-pyrryyli-fenyyli)titaanin kanssa.

- Kun uusia valokäynnistejärjestelmiä käytetään hybridijärjestelmissä, käytetään, uusien vapaaradikaalikovettimien lisäksi, kationisia valokäynnisteitä, peroksidiyhdisteitä, kuten bentsoyyliperoksidia (muuita sopivia peroksiedeja kuvataan US-patenttijulkaisussa 4950581,
- 20 palsta 19, rivit 17 - 25), aromaattisia sulfonium-, fosfonium- tai jodoniumsuoloja, jotka kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4950581, palstan 18 riviltä 60 palstan 19 riville 10, tai syklopentadienyyli-areeni-rauta(II)-kompleksisuoloja, esimerkiksi (η^6 -iso-propyylibentseeni)(η^5 -syklopentadienyyli)-rauta(II)heksafluorifosfaattia, samoin kuin oksiimisulfonihappoestereitä, jotka kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 780729.
- 25 Yhdistelmänä uusien valokäynnisteiden kanssa voidaan käyttää myös pyridinium- ja (iso)kinoliniumsuoloja, jotka kuvataan esimerkiksi EP-julkaisuissa 497531 ja 441232.

- Valokäynnisteitä (B), joko yksinään tai seoksina muiden tunnettujen valokäynnisteiden (B1) ja herkisteiden (D) kanssa, voidaan käyttää myös vesidispersion tai -emulsion tai
- 30 vesipitoisten liuosten muodossa.

- Valokäynnistettä (B) lisätään tavallisesti määrä 0,015 - 60 paino-osaa, edullisesti 0,03 - 30 paino-osaa, komponenttien (A) ja (C) summan 100 paino-osan pohjalta.

- 35 Määrä viittaa kaikkien lisättyjen valokäynnisteiden summaan, mikäli käytetään käynnisteiden seoksia. Niinpä määrä viittaa joko valokäynnisteeseen (B) tai valokäynnisteisiin (B) + (B1).

Keksintö koskee myös koostumuksia, jotka käsittävät 100 paino-osaa komponenttia (A),

0,015 - 120 paino-osaa komponenttia (B), 5 - 500 paino-osaa, esimerkiksi 5 - 300 paino-osaa komponenttia (C) ja 0,015 - 120 paino-osaa komponenttia (D).

- Uusilla säteilylle herkillä koostumuksilla on käyttöä negatiiviestopinnoitteina, koska ne ovat hyvin herkkiä valolle ja ne voidaan kehittää alkalisessa vesipitoisessa väliaineessa niiden turpoamatta. Ne soveltuvat elektroniikan valoestopinnoitteiksi (sähköttömän pinnoitteen estopinnoitteeksi, galvanointiestopinnoitteeksi, etsausestopinnoitteeksi, juotteenestopinnoitteeksi, valolla muotoiltavaksi eristeeksi ja eristekerrokseksi).
- 10 Koostumusta lisätään alustalle tasaisesti tunnetuilla päällystystekniikoilla, esimerkiksi kehruupäällystyksellä, kastopäällystyksellä, kaavinpäällystyksellä, verholakkauksella, silkkipainannalla, sivelemällä, suihkuttamalla, erityisesti sähköstaattisella suihkutuksella, ja käänteistelapäällystyksellä, ja myös elektroforeettisella kerrostuksella. On myös mahdollista lisätä valoherkkä kerros tilapäiselle, joustavalle kantajalle ja sitten päällystää lopullinen
- 15 kantaja, esimerkiksi kupari/päällyste-piirilevy siirtämällä kerros laminoimalla.

Esimerkkejä sopivista orgaanisista liuottimista, jotka säätävät koostumuksen viskositeetin käytettyyn päällystystekniikkaan sopivaksi, ovat ketonit kuten etyyliimetyyliketoni, sykloheksanoni, syklopentanoni, 2-pentanoni, 2-heptanoni ja vastaavat; aromaattiset

20 hiilivedyt kuten tolueeni, ksyleeni, tetrametyyli-bentseeni ja vastaavat; glykolieetterit kuten metyyli-sellosolvi, etyyli-sellosolvi, butyyli-sellosolvi, bentsyyli-sellosolvi, fenyyli-sellosolvi, metyyli-karbitoli, butyyli-karbitoli, propyleeniglykolimonometyyli-etteri, dipropyleeniglykolimonometyyli-etteri, dipropyleeniglykolimonobutyyli-etteri, trietyleeniglykolimonoetyyli-etteri, ja vastaavat; esterit kuten etyyli-asetaatti, butyyli-asetaatti,

25 etyyli-laktaatti, metyyli-3-metoksi-propionaatti, etyyli-3-etoksi-propionaatti ja esteröidyt tuotteet edellä mainituista glykolieettereistä kuten sellosolviasetaatti, butyyli-sellosolviasetaatti, propyleeniglykolimonometyyli-etteriasetaatti, karbitoliasetaatti, butyyli-karbitoliasetaatti; alkoholit kuten etanoli, propanoli, n-butanoli, n-heksanoli, n-heptanoli, n-oktanoli, etyleeniglykoli, propyleeniglykoli ja vastaavat; alifaattiset hiilivedyt

30 kuten oktaani, dekaani ja vastaavat; maaöljytyyppinen liuotin kuten petrolieetteri, ligroiini (petroleum naphta), hydrattu ligroiini, liuotusbensiini (solvent naphta) ja vastaavat, ja muut, kuten esimerkiksi, N-metyyli-pyrrolidinoni ja gamma-butyrolaktoni. Orgaanista liuotinta käytetään hartsin laimentamiseen siten, että se voidaan päällystää helposti.

35 Lisätty määrä (päällysteen paksuus) ja alustan (kantajakerroksen) luonne riippuvat toivotusta sovellutus-alasta. Päällystepaksuudet ovat yleensä alueella noin 0,1 - yli 100 μm , esimerkiksi 0,1 μm - 1 cm, edullisesti 0,5 μm - 1 000 μm .

Alustojen päällystämisen jälkeen liuotin poistetaan, yleensä kuivaamalla, jolloin alustalle jää

oleellisen kuiva kalvo valoestopinnoitteesta.

- Käsitteeseen "kuviomainen" valotus luetaan mukaan sekä valotus valorajausmaskin läpi, joka käsittää ennalta määrätyn kuvion, esimerkiksi kuvalevyn (slide), kromimaskin, 5 kaavainmaskin tai verkon, samoin kuin valotuksen laser- tai valonsäteen avulla, jota esimerkiksi siirretään tietokoneohjauksella päällystetyn alustan pinnan yläpuolella, ja tällä tavalla syntyy kuva, ja säteilytys tietokoneen ohjaamalla elektronisäteillä. On myös mahdollista käyttää nestekiteistä valmistettuja maskeja, jotka voidaan kohdistaa pikseli pikseliltä digitaalikuvien luomiseksi, kuten kuvataan esimerkiksi julkaisuissa: A. Bertsch, 10 J.Y. Jezequel, J.C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, sivut 275 - 281; ja K.-P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, sivut 34 - 37.

- Kuten jo mainittiin, uudet koostumukset voidaan kehittää vesipitoisilla alkaliliuoksilla. Eriytyisen sopivia vesipitoisia alkalisia kehiteliuoksia ovat tetra-alkyyliammonium- 15 hydroksidien tai alkalimetallisilikaattien, -fosfaattien, -hydroksidien ja -karbonaattien vesipitoiset liuokset. Haluttaessa näihin liuoksiin voidaan lisätä myös vähäisemmät määrät kostutusaineita ja/tai orgaanisia liuottimia. Esimerkkejä tyypillisistä orgaanisista liuottimista, joita kehiteliuoksiin voidaan lisätä pieniä määriä, ovat sykloheksanoni, 2-etoksietanoli, tolueeni, asetoni, N-metyyli pyrrolidinoni ja tällaisten liuottimien seokset.

20

Uusien koostumusten valoherkkyys voi yleensä ulottua alueelle noin 150 - 600 nm, esimerkiksi 190 - 600 nm (UV-vis-alue). Sopivaa säteilyä esiintyy esimerkiksi auringonvalossa tai keinovalolähteiden valossa. Näin ollen käytetään suurta joukkoa hyvin eri tyyppisiä valolähteitä. Sekä pistelähteet että järjestelmät ("lamppumatot") ovat sopivia. 25 Esimerkkejä ovat hiilikaarilamput, ksenonkaarilamput, ylisuur-, suur-, keskinkertaisen paineen- ja matalapaine-elohopealamput, joissa on mahdollisesti metallihalogenidiseosteita (metallihalogeenilamput), mikroaaltostimuloidut metallihöyrylamput, eksimeerilamput, superaktiini fluoresoivat putket, fluoresenssilamput, argonhehkulamput, elektroniset salamavalot, valokuvaustulvalamput, valoa emittoivat diodit (LED), elektronisäteet ja 30 röntgensäteet. Lampun ja valotettavan alustan välinen etäisyys voi vaihdella keksinnön mukaisesti aiotusta sovellutuksesta ja lampun tyypistä ja tehosta riippuen, ja voi olla esimerkiksi 2 - 150 cm. Sopivia ovat myös laservalolähteet, esimerkiksi eksimeerilaserit, kuten KrF-laserit 248 nm:n valotuksella, ArF-laserit 193 nm:n valotuksella ja F2-laserit 157 nm:n valotuksella. Voidaan käyttää myös näkyvällä alueella toimivia lasereita.

35

Tämän vuoksi keksinnössä aikaansaadaan myös valopolymerointimenetelmä yhdisteille, jotka sisältävät ainakin yhden etyleenisesti tyydyttymättömän kaksoissidoksen, joka menetelmä käsittää ainakin yhden, edellä mainitun kaavan I tai II mukaisen valokäynnisteen lisäämiseen edellä mainittuihin yhdisteisiin ja tulokseksi saadun koostumuksen säteilytyksen

5 sähkömagneettisella säteilyllä, erityisesti valolla, jonka aallonpituus on 150 - 600 nm, toisin sanoen valopolymerointimenetelmän yhdisteille, jotka sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömiä kaksoissidoksia, joka menetelmä käsittää edellä kuvatun koostumuksen säteilytyksen sähkömagneettisella säteilyllä alueella 150 - 600 nm.

10 Keksintö koskee myös päällystettyä alustaa, jonka ainakin yksi pinta on päällystetty edellä kuvatulla koostumuksella, samoin kuin menetelmää kohokuvien tuottamiseksi valokuvauksella, jossa menetelmässä mainittu päällystetty alusta alistetaan kuviomaiselle valotuksella sähkömagneettisella säteilyllä alueella 150 - 600 nm, ja sitten valottumattomat osat poistetaan liuottimella.

15 Keksinnön mukaisilla koostumuksilla on hyvä herkkyys ja resoluutio jopa valokäynnisteen alhaisella konsentraatiolla, herkistimen kanssa tai ilman, ja ne ovat erityisen sopivia vesipitoisissa järjestelmissä kehitettäviin valoestopinnoitesovellutuksiin. Niillä on hyvä lämmönkestävyys ja vähäinen haihtuvuus.

20 Uusilla säteilyllä herkillä koostumuksilla on käyttöä negatiiviestopinnoitteina, koska ne ovat hyvin valoherkkiä ja koska ne voidaan kehittää vesipitoisessa alkalisessa väliaineessa niiden turpoamatta. Ne soveltuvat elektroniikan valoestopinnoitteiksi, kuten galvanointi-estopinnoitteeksi, etsausestopinnoitteeksi, sekä neste- että kuivina kalvoina,

25 juotteenestopinnoitteeksi, estopinnoitteeksi valmistettaessa värisuodattimia erilaisiin näyttösovellutuksiin tai rakenteiden muodostukseen plasmanäyttöpanelien ja elektroluminenssinäyttöjen valmistusprosessissa, painolevyjen kuten offsetpainolevyjen tai silkkipainantalevyjen valmistuksessa, kohopainoon tarkoitettujen painomuottien valmistukseen, laakapainatukseen, syväpainoon tai silkkipainantarajausmaskeihin,

30 kohokuvakopioiden valmistukseen, esimerkiksi tekstien painamiseen pistekirjoituksella, postimerkkien valmistukseen, käyttöön kemiallisessa työstössä tai mikroestopinnoitteena piirilevyjen valmistuksessa. Edelleen koostumuksia voidaan käyttää valomuotoiltavana eristekerroksena tai päällysteenä, kapselointimateriaalina ja eristepäällysteenä tietokonesirujen, piirilevyjen ja muiden sähkö- tai elektronisten komponenttien

35 valmistuksessa. Mahdolliset kerrosalustat ja alustojen päällystysolot ovat yhtä vaihtelevia.

Koska keksinnön mukaisilla valolla kovettavilla koostumuksilla on hyvä lämmönkestävyys ja ne ovat riittävän kestäviä hapella inhiboitumista vastaan, ne ovat

erityisen sopivia värisuodatinten tai värimosaikkijärjestelmien valmistukseen, jollaiset suodattimet ja järjestelmät kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 320264. Värisuodattimia käytetään tavallisesti LCD-näyttöjen, projektorijärjestelmien ja kuva-anturien valmistuksessa. Värisuodattimia voidaan käyttää esimerkiksi televisiovastaanotinten, videomonitorien tai tietokoneiden näyttöön ja kuvaskanneriin, litteäpanelinäyttö-
 5 teknologioissa ja vastaavissa sovellutuksissa.

Niinpä keksinnön eräänä kohteena on värisuodatinestopinnoite, joka sisältää edellä ja alla yksityiskohtaisesti kuvattua koostumusta.

10

Värisuodattimet valmistetaan tavallisesti muodostamalla punaisia, vihreitä ja sinisiä pikseleitä ja mustaa matriisia lasialustalle. Näissä prosesseissa voidaan käyttää keksinnön mukaisia valolla kovetettavia koostumuksia. Eräs erityisen edullinen käyttömenetelmä käsittää alustan päällystämisen keksinnön mukaisella koostumuksella, päällysteen
 15 kuivauksen lyhyellä lämpökäsittelyllä, päällysteen kuviomaisen valotuksen valosäteilyllä ja kuvion seuraavan kehityksen vesipitoisessa alkalisessa kehitysluoksessa ja mahdollisesti lämpökäsittelyn. Lisäämällä seuraavaksi päällekkäin punaista, vihreää ja sinistä pigmenttipäällystettä, missä hyvänsä järjestyksessä, tällä menetelmällä voidaan täten tuottaa värisuodatinkerros, jossa on punaisia, vihreitä ja sinisiä väripikseleitä.

20

Kehitys suoritetaan pesemällä sopivalla alkalisella kehitysluoksella pois alueet, jotka eivät ole polymeroituneet. Tämä prosessi toistetaan lukuisia värejä sisältävän kuvan muodostamiseksi.



25

Keksinnön mukaisessa valoherkässä hartsikoostumuksessa, prosessilla, jossa läpinäkyvälle alustalle muodostetaan ainakin yksi tai useita kuvaelementtejä ja valotetaan sitten läpinäkyvän alustan puolelta, jolle edellä mainittuja kuvaelementtejä ei ole muodostunut, edellä mainittuja kuvaelementtejä voidaan käyttää valosuojamaskina. Tässä tapauksessa, esimerkiksi tapauksessa, jossa suoritetaan kokonaisvalotus, maskin sijainnin asetus on

30

tarpeetonta ja huoli sen asennon muuttumisesta poistuu. Ja on mahdollista kovettaa koko se osa, jolle edellä mainittuja kuvaelementtejä ei ole muodostunut. Lisäksi tässä tapauksessa on edelleen mahdollista kehittää ja poistaa osuuden osa, jolle edellä mainittuja kuvaelementtejä ei ole muodostunut osittaista valosuojamaskia käyttämällä.



35

Koska aikaisemmin ja myöhemmin muodostettujen kuvaelementtien välille ei kummassakaan tapauksessa muodostu rakoa, keksinnön mukainen koostumus soveltuu, esimerkiksi, värisuodattimen kaavausmateriaaliksi. Konkreettisesti, keksinnön mukaiseen valoherkkään hartsikoostumukseen lisätään väriaineet, punaisen, vihreän ja sinisen värin,

- värit ja pigmentit, ja toistetaan kuvanmuodostusprosessit punaisen, vihreän ja sinisen värin kuvaelementtien muodostamiseksi. Sitten koko pinnalle lisätään valoherkkää hartsikoostumusta, johon on lisätty esimerkiksi mustia väriaineita, värejä ja pigmenttejä. Sille voidaan käyttää kokonaisvalotusta (tai osittaista valotusta valosuojamaskin kautta)
- 5 mustien kuvaelementtien muodostamiseksi kaikkiin punaisen, vihreän ja sinisen värin kuvaelementtien välissä oleviin tiloihin (tai kaikkiin paitsi valosuojamaskin osa-alueelle).

- Menetelmän lisäksi, jossa valoherkkää hartsikoostumusta päällystetään alustalle ja kuivataan, keksinnön mukaista valoherkkää hartsikoostumusta voidaan samoin käyttää
- 10 kerroksensiirtomateriaalina. Ts., valoherkkää hartsikoostumusta lisätään kerroksittain suoraan tilapäiselle alustalle, edullisesti polyetyleenitereftalaattikalvolle, tai polyetyleenitereftalaattikalvolle, joka on varustettu happisuojaerroksella ja irti repäistävällä kerroksella tai irti repäistävällä kerroksella ja happisuojaerroksella. Tavallisesti sille laminoidaan synteettisestä hartsista valmistettu irrotettava päällysarkki suojaamaan
- 15 käsittelyn aikana. Edelleen sille voidaan myös lisätä kerrosrakenne, jossa on alkaliliukoisien, lämmössä kovettuvan hartsin kerros ja välikerros tilapäisellä alustalla ja joka on edelleen varustettu valoherkän hartsikoostumuksen kerroksella (JP 5-173320-A).

- Käytössä yläpuolinen päällysarkki poistetaan, ja valoherkkä hartsikoostumuskerros
- 20 laminoidaan pysyväälle alustalle. Seuraavaksi suoritetaan irrotus näiden kerrosten ja tilapäisen alustan välillä kun käytetään happisuojaerrosta ja irrotettavaa kerrosta, ja irrotettavan kerroksen ja happisuojaerroksen välillä, kun käytetään irrotettavaa kerrosta ja happisuojaerrosta, ja tilapäisen alustan ja valoherkän hartsikoostumuskerroksen välillä, kun joko irrotettavaa kerrosta tai happisuojaerrosta ei käytetä, ja tilapäinen alusta poistetaan.



- 25 Värisuodattimen alustana voidaan käyttää metallialustaa, lasia, keraamista alustaa ja synteettistä hartsikalvoa. Erityisen edullisia ovat lasi ja synteettinen hartsikalvo, joka on läpinäkyvää ja jolla on erinomainen muotostabiilisuus.



- 30 Valoherkän hartsikoostumuskerroksen paksuus on tavallisesti 0,1 - 50 µm, erityisesti 1 - 5 µm.

- Keksinnön mukaisen valoherkän hartsikoostumuksen kehitysluoksena käytetään alkalisen aineen laimeaa vesiliuosta, ja edelleen myös liuosta, joka on valmistettu lisäämällä siihen
- 35 pieni määrä veteensekoitettavaa orgaanista liuotinta.

Esimerkkejä sopivista alkalisista materiaaleista ovat muun muassa alkalimetallihydroksidit (esimerkiksi natriumhydroksidi ja kaliumhydroksidi), alkalimetallikarbonaatit (esimerkiksi

- natriumkarbonaatti ja kaliumkarbonaatti), alkalimetallibikarbonaatit (esimerkiksi natriumbikarbonaatti ja kaliumbikarbonaatti), alkalimetallisilikaatit (esimerkiksi natriumsilikaatti ja kaliumsilikaatti), alkalimetallimetasilikaatit (esimerkiksi natriummetasilikaatti ja kaliummetasilikaatti), trietanoliamiini, dietanoliamiini, 5 monoetanoliamiini, morfoliini, tetra-alkyyliammoniumhydroksidit (esimerkiksi tetrametyyliammoniumhydroksidi), tai trinatriumfosfaatti. Alkalisen aineen konsentraatio on 0,01 - 30 paino-%, ja pH-arvo on edullisesti 8 - 14.

- Sopivia veteensekoitettavia orgaanisia liuottimia ovat muun muassa metanoli, etanoli, 10 2-propanoli, 1-propanoli, butanoli, diasetonialkoholi, etyleeniglykoli monometyylieetteri, etyleeniglykoli monoetyylieetteri, etyleeniglykoli mono-n-butyylieetteri, bentsyylialkoholi, asetoni, metyylietyliketoni, sykloheksanoni, epsilon-kaprolaktoni, gamma-butyrolaktoni, dimetyyliformamidi, dimetyyliasetamidi, heksametyylifosforamidi, etyyliilaktaatti, metyyliilaktaatti, epsilon-kaprolaktaami ja N-metyyliyppirrolidoni. Veteensekoittuvan 15 orgaanisen liuottimen konsentraatio on 0,1 - 30 paino-%.

Edelleen voidaan lisätä ammattimiesten yleisesti tuntemaa pinta-aktiivista ainetta. Pinta-aktiivisen aineen konsentraatio on edullisesti 0,001 - 10 paino-%.

- 20 Kehitysluosta voidaan käyttää joko haudeliuoksen tai suihkuliuoksen muodossa. Valoherkän hartsikoostumuskerroksen kovettumattoman osan poistamiseksi voidaan yhdistää menetelmiä kuten hankaus pyörivällä harjalla ja hankaus määrällä sienellä. Tavallisesti kehitysluoksen lämpötila on edullisesti huoneenlämpötila ja suunnilleen huoneenlämpötilasta 40 °C:seen. Kehitysaika voi vaihdella valoherkän hartsikoostumuksen 25 erityistyyppistä, kehitysluoksen alkalisuudesta ja lämpötilasta ja tapauskohtaisesti lisätyn orgaanisen liuottimen luonteesta ja konsentraatiosta riippuen. Tavallisesti se on 10 sekunnista 2 minuuttiin. Kehitysvaiheen jälkeen voidaan sijoittaa huuhteluvaihe.

- Kehitysprosessin jälkeen suoritetaan edullisesti lopullinen lämpökäsittely. Niinpä alustaa, 30 jolla on valopolymeroitu kerros (kutsutaan tämän jälkeen valokovetetuksi kerrokseksi), kuumennetaan sähköuunissa ja kuivaimessa, tai valokovetettua kerrosta säteilytetään infrapunalampulla tai kuumennetaan kuumalla levyllä. Kuumennuslämpötila ja -aika riippuvat käytetystä koostumuksesta ja muodostuneen kerroksen paksuudesta. Yleensä käytetään edullisesti kuumennusta noin 120 - noin 250 °C:ssa, noin 5 - noin 60 min ajan.

- 35 Pigmentti, jota voi sisältyä keksinnön mukaiseen koostumukseen, mukaan lukien pigmenttiä sisältävään värisuodatusuojapinnoitekoostumukseen, on edullisesti käsiteltyä pigmenttiä, esimerkiksi jauhemaista tai tahnamaista tuotetta, joka on valmistettu dispergoimalla

pigmenttiä perusteellisesti ainakin yhteen hartsiin, joka on joukosta akryylihartsi, vinyylidikloridi/vinyyliaasetatti-kopolymeeri, maleiinihappohartsi ja etyyliiselluloosahartsi.

Punainen pigmentti käsittää esimerkiksi antrakinonityypistä pigmenttiä yksinään, 5 peryleenityypistä pigmenttiä yksinään, tai seosta, joka koostuu ainakin yhdestä näistä ja disatsotyypisistä keltaisista pigmentistä tai isoindoliinityypisistä keltaisista pigmentistä, erityisesti C.I.-pigmentistä punainen (C.I. Pigment Red) 177 yksinään, C.I.-pigmentistä punainen 155 yksinään, tai seosta, joka koostuu ainakin yhdestä jäsenestä joukosta C.I.-pigmentti punainen 177, C.I.-pigmentti punainen 155 ja C.I.-pigmentti keltainen 83 tai C.I.-pigmentti keltainen 139 ("C.I." viittaa väri-indeksiin (Color Index), joka on ammattimiesten 10 tuntema ja josta saa yleisesti tietoja). Muita sopivia esimerkkejä pigmentistä ovat C.I.-pigmentti punainen 105, 144, 149, 176, 177, 185, 202, 209, 214, 222, 242, 254, 255, 264, 272 ja C.I.-pigmentti keltainen 24, 31, 53, 83, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 166 ja C.I.-pigmentti oranssi 43.

15 Vihreä pigmentti käsittää esimerkiksi halogenoitua ftalosyaniinityypistä pigmenttiä yksinään tai sen seosta disatsotyypisen keltaisen pigmentin tai isoindoliinityypisen keltaisen pigmentin kanssa, erityisesti C.I.-pigmentti vihreä 7 yksinään, C.I.-pigmentti vihreä 36 yksinään, C.I.-pigmentti vihreä 37 yksinään, tai seosta, joka koostuu ainakin 20 yhdestä jäsenestä joukosta C.I.-pigmentti vihreä 7, C.I.-pigmentti vihreä 36, C.I.-pigmentti vihreä 37, C.I.-pigmentti vihreä 136 ja C.I.-pigmentti keltainen 83 tai C.I.-pigmentti keltainen 139. Muita sopivia vihreitä pigmenttejä ovat C.I.-pigmentti vihreä 15 ja 25.

Esimerkkejä sopivista sinisistä pigmenteistä ovat ftalosyaniinityypiset pigmentit, joita 25 käytetään joko yksinään tai yhdistelmänä dioksatsiinityypisen violetin pigmentin kanssa, esimerkiksi yhdistelmää C.I.-pigmentti sinisestä 15:3 ja C.I.-pigmentti violetista 23. Muita esimerkkejä sinisistä pigmenteistä ovat muun muassa C.I. sininen 15:3, 15:4, 15:6, 16 ja 60, ts. ftalosyaniini C.I.-pigmentti sininen 15:3, tai ftalosyaniini C.I.-pigmentti sininen 15:6. Muita sopivia pigmenttejä ovat sellaiset, jotka ovat C.I.-pigmentti sinisestä 22, 28, C.I.-pigmentti violetista 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 ja C.I.-pigmentti oranssista 73. 30

Mustan matriisivalopolymeerikoostumuksen pigmentti käsittää edullisesti ainakin yhtä 35 jäsentä joukosta hiili, titaanimusta ja rautaoksidi. Voidaan kuitenkin käyttää myös seosta muista pigmenteistä, jotka kokonaisuudessaan antavat mustan ulkonäön. Voidaan esimerkiksi käyttää myös C.I.-pigmentti mustaa 1 ja 7 yksinään tai yhdistelmänä.

Mitä hyvänsä väriä varten voidaan myös käyttää yhdistelmiä useammasta kuin kahdesta pigmentistä. Erityisen sopivia värisuodatinsovellutuksiin ovat jauhemaiset käsitellyt

pigmentit, jotka on valmistettu dispergoimalla edellä mainitut pigmentit perinpohjaisesti hartsiin.

Pigmentin konsentraatio kokonaiskiintoainekomponentissa (eri värien pigmentit ja hartsi) on
 5 esimerkiksi alueella 5 - 80 paino-%, esimerkiksi 10 - 50 paino-%, erityisesti alueella 20 - 45 paino-%.

Värisuodatinestopinnoitekoostumuksessa olevien pigmenttien keskimääräinen
 partikkelihalkaisija on edullisesti näkyvän valon aallonpituutta (400 - 700 nm) pienempi.
 10 Erityisen edullinen on pigmentin keskimääräinen halkaisija <100 nm.

Mikäli välttämätöntä, valoherkässä koostumuksessa olevat pigmentit voivat olla stabiloitu
 esikäsittelemällä pigmentit dispergoimisaineella pigmentin dispersiostabiilisuuden
 parantamiseksi nestemäisessä formulaatiossa.

15

Esimerkkejä värisuodatinestopinnoitteista, sellaisten estopinnoitteiden koostumuksesta ja
 käsittelyoloista esitetään julkaisuissa: T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998)
 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid
 State Technol. marraskuu 1992, sivut S15 - S18; US 5368976; US 5800952; US 5882843;
 20 US 5879855; US 5866298; US 5863678; JP 06-230212-A; EP 320264; JP 09-269410-A;
 JP 10-221843-A; JP 01-090516-A; JP 10-171119-A, US 5821016, US 5847015,
 US 5882843, US 5719008, EP 881541 tai EP 902327.

Keksinnön mukaisia valokäynnisteitä voidaan käyttää värisuodatinestopinnoitteissa,
 25 esimerkiksi edellä esimerkkeinä esitetyissä, tai ne voivat osittain tai täysin korvata tunnetut
 valokäynnisteet sellaisissa estopinnoitteissa. Ammattimies ymmärtää, ettei keksinnön
 mukaisten uusien valokäynnisteiden käyttö ole rajoittunut tässä edellä esitettyjen
 värisuodatinestopinnoite-esimerkkien erityisiin sideainehartseihin, ristiliittämisreagensseihin
 ja formulaatioihin, vaan niitä voidaan käyttää minkä hyvänsä radikaalisesti polymeroituvan
 30 komponentin yhteydessä yhdistelmänä värin tai väripigmentin tai latentin pigmentin kanssa
 valoherkän värisuodatinmusteen tai värisuodatinestopinnoitteen valmistamiseksi.

Niinpä keksinnön kohteena on myös värisuodatin, joka on valmistettu punaisista, vihreistä ja
 sinisistä (RGB) värielementeistä ja, mahdollisesti mustasta matriisista, jotka kaikki
 35 käsittävät valoherkkää hartsia ja pigmenttiä läpinäkyvällä alustalla ja aikaansaamalla joko
 alustan pinnalle tai värisuodatinkerroksen pinnalle läpinäkyvän elektrodin, jolloin mainittu
 valoherkkä hartsi käsittää polyfunktionaalista akrylaattimonomeeriä, orgaanista
 polymeerisideainetta ja edellä kuvatun kaavan I tai II mukaista

valopolymeroitikäynnistettä. Monomeeri- ja sideainekomponentit, samoin kuin sopivat pigmentit ovat edellä kuvattuja. Värisuodatinten valmistuksessa läpinäkyvä elektrodikerros voidaan joko lisätä läpinäkyvän alustan pinnalle tai aikaansaada punaisten, vihreiden ja sinisten värielementtien ja mustan matriisin pinnalle. Läpinäkyvä alusta on esimerkiksi

5 lasialusta, jonka pinnalla voi lisäksi olla elektrodikerros. Värisuodattimen kontrastin parantamiseksi on edullista käyttää eri värien värialueiden välissä mustaa matriisia.

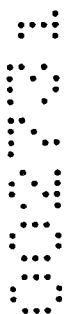
Mustan matriisin valoherkkää koostumusta käyttämällä muodostamisen ja mustan valoherkän koostumuksen valolitografisesti kuviomaisesti valottamalla (ts. sopivan maskin

10 läpi) punaiset, vihreät ja siniset alueet toisistaan erottavan mustan kuvion läpinäkyvälle alustalle muodostamisen sijasta on vaihtoehtoisesti mahdollista epäorgaanista mustaa matriisia. Sellainen epäorgaaninen musta matriisi voidaan muodostaa kerrostetusta (ts. sputteroidusta) metalli(-, ts. kromi)kalvosta läpinäkyvälle alustalle sopivalla kuvanmuodostusprosessilla, esimerkiksi käyttämällä valolitografista kuvionmuodostusta

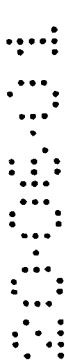
15 etsausestopinnoitteen avulla, ja sitten syövyttämällä epäorgaanisen kerroksen alueilla, joita ei ole suojattu etsausestopinnoitteella, ja sitten poistamalla jäljellä olevan etsausestopinnoitteen.

On olemassa erilaisia tunnettuja menetelmiä miten ja missä vaiheessa värisuodattimen-

20 valmistusprosessia musta matriisi voidaan lisätä. Se voidaan jopko lisätä suoraan läpinäkyvälle alustalle ennen punaisen, vihreän ja sinisen (ROB) värisuodattimen valmistusta edellä jo mainitulla tavalla, tai se voidaan lisätä sen jälkeen, kun RGB-värisuodatin on muodostettu alustalle.



25 Nestekidenäytölle tarkoitetun värisuodattimen eräässä erilaisessa suoritusmuodossa, joka kuvataan US-patenttijulkaisussa 5626796, musta matriisi voidaan lisätä alustalle myös vastapäätä RGB-värisuodatinelementin sisältävää alustaa, joka on erotettu edellä mainitusta nestekidekerroksella.



30 Jos läpinäkyvä elektrodikerros kerrostetaan RGB-värisuodatinelementtien ja - mahdollisesti - mustan matriisin lisäämisen jälkeen, voidaan värisuodatinkerrokselle lisätä lisäpäälyyskalvo suojakerrokseksi ennen elektrodikerroksen kerrostamista, esimerkiksi US-patentti-julkaisussa 5650263 kuvatulla tavalla.

35 Värisuodattimen päällyskerroksen muodostamiseen käytetään valoherkkää hartsia tai lämmössä kovettuvia hartsikoostumuksia. Keksinnön mukaista valoherkkää koostumusta voidaan käyttää myös sellaisten päällyskerrosten muodostamiseen, koska koostumuksen kovetetulla kalvolla on erinomainen tasaisuus, kovuus, kemiallinen - ja lämmönkestävyys,

- läpinäkyvyys erityisesti näkyvällä alueella, tarttuminen alustaan, ja soveltuvuus läpinäkyvän sähköä johtavan kalvon, esimerkiksi ITO-kalvon muodostamiseksi sille. Suojakerroksen valmistuksessa on vaadittu suojakerroksen tarpeettomien osien poistamista alustalta, esimerkiksi markkeerausviivoilla alustan leikkaamiseksi ja kiinteiden kuva-anturien
- 5 pehmusteiden kiinnittämisaueilla, kuten kuvataan JP-julkaisuissa 57-42009-A, 1-130103-A ja 1-134306-A. Tässä mielessä edellä mainituilla lämmössä kovettuvilla hartseilla on vaikeaa muodostaa suojakerros selektiivisesti hyvällä tarkkuudella. Valoherkkä koostumus sallii kuitenkin suojakerroksen tarpeettomien osien helpon poiston valolitografialla.
- 10 Ammattimiehille on selvää, että keksinnön mukaisia valoherkkiä koostumuksia voidaan käyttää punaisten, vihreiden ja sinisten väripikselien ja mustan matriisin muodostukseen värisuodattimen valmistamiseksi edellä kuvatuista prosessointieroista, mahdollisesti lisättävistä lisäkerroksista ja värisuodattimen suunnittelun eroista huolimatta. Sellaisten värisuodattimien erilaisia suunnitelmia ja valmistusprosesseja ei saa pitää keksinnön
- 15 mukaisen koostumuksen käyttöä värillisten elementtien muodostuksessa rajoittavana.

- Yhdisteenä (A), jota käytetään värisuodatinestopinnoitekoostumuksessa, joka on alkaliseen vesipitoiseen liuokseen liukoista ja veteen liukenematonta, voidaan käyttää esimerkiksi homopolymeeriä polymeroituvasta yhdisteestä, jonka molekyylissä on yksi tai useampi
- 20 happoryhmä ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos, tai kopolymeeriä kahdesta tai useammasta tällaisesta, ja kopolymeeriä yhdestä tai useammasta polymeroituvasta yhdisteestä, jossa on yksi tai useampi näiden yhdisteiden kanssa
- 25 kopolymeroituva tyydyttymätön sidos ja joka ei sisällä happoryhmää. Sellaista yhdistettä voidaan saada kopolymeroimalla yhtä tai useampaa pienimolekyylistä yhdistetyyppeä, jonka molekyylissä on yksi tai useampi happoryhmä ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos, yhden tai useamman polymeroituvan yhdisteen kanssa, jossa on yksi tai useampi näiden yhdisteiden kanssa kopolymeroituva tyydyttymätön sidos eikä happoryhmää. Esimerkkejä happoryhmistä ovat ryhmä -COOH, ryhmä -SO₃H, ryhmä -SO₂NHCO-, fenolinen hydroksiryhmä, ryhmä -SO₂NH- ja ryhmä -CO-NH-CO-. Näistä erityisen edullinen on suurimolekyylinen yhdiste, jossa on ryhmä -COOH.
- 30

- Edullisesti värisuodatinestopinnoitekoostumuksessa yhdisteenä (A) käytetty orgaaninen polymeerisideaine käsittää alkaliliukoista kopolymeeriä, joka sisältää,
- 35 additiopolymeroituvina monomeeriyksikköinä, ainakin yhtä tyydyttymätöntä orgaanista happoyhdistettä kuten akryylihapo, metakryylihapo ja vastaavat. Polymeerisideaineeseen on edullista käyttää ominaisuuksien kuten alkaliliukoisuuden, tarttumisyökykyden, kemiallisen kestävyuden ja vastaavien tasapainottamiseksi edelleen muuna komonomeerinä tyydyttymätöntä orgaanista happoesteriyhdistettä kuten metyyliakrylaatti,

etyyli(met)akrylaatti, bentsyyli(met)akrylaatti, styreeni ja vastaavat.

Orgaaninen polymeerisideaine voi olla joko satunnaissekapolymeeriä tai lohkoksekapolymeeriä, jollaisia kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 5368976.

5

Esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on molekyylissä yksi tai useampi happoryhmä ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos, ovat muun muassa seuraavat yhdisteet:

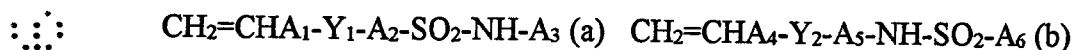
Akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, krotonihappo, maleiinihappo,
10 vinyylibentsoehappo ja kanelihappo ovat esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on molekyylissä yksi tai useampi ryhmä -COOH ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos.

Vinyylibentseenisulfonihappo ja 2-(met)akryyliamidi-2-metyylipropanisulfonihappo ovat
15 esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä joissa on yksi tai useampi ryhmä -SO₃H ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos.

N-metyylisulfonyyli(met)akryyliamidi, N-etyylisulfonyyli(met)akryyliamidi, N-fenyyli-
sulfonyyli(met)akryyliamidi ja N-(p-metyylifenyyli)sulfonyyli(met)akryyliamidi ovat
20 esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on yksi tai useampi ryhmä -SO₂NHCO- ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos.

Esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on molekyylissä yksi tai useampi fenolinen
hydroksiryhmä ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos, ovat muun muassa
25 hydroksifenyyli(met)akryyliamidi, dihydroksifenyyli(met)akryyliamidi, hydroksifenyyli-
karbonyylioksietyyli(met)akrylaatti, hydroksifenyylioksietyyli(met)akrylaatti,
hydroksifenyyilitioetyyli(met)akrylaatti, dihydroksifenyylikarbonyylioksietyyli(met)akrylaatti,
dihydroksifenyylioksietyyli(met)akrylaatti ja dihydroksi-fenyyilitioetyyli(met)akrylaatti.

30 Esimerkkejä polymeroituvasta yhdisteestä, jonka molekyylissä on yksi tai useampi ryhmä
-SO₂NH- ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos molekyylissä, ovat muun
maussa kaavan (a) tai (b) mukaiset yhdisteet:



joissa Y₁ ja Y₂ ovat kumpikin -COO-, -CONA- tai yksinkertainen sidos; A₁ ja A₄ ovat
35 kumpikin H tai CH₃; A₂ ja A₅ ovat kumpikin C₁-C₁₂alkyleeni, jossa mahdollisesti on
substituentti, sykloalkyleeni, aryleeni tai aralkyleeni, tai C₂-C₁₂alkyleeni, johon on sijoitettu
eetteriryhmä ja tioeetteriryhmä, sykloalkyleeni, aryleeni tai aralkyleeni; A₃ ja A₆ ovat
kumpikin H, C₁-C₁₂alkyyli, jossa mahdollisesti on substituentti, sykloalkyyli-ryhmä,

aryyliryhmä tai aralkyyliiryhmä; ja A_7 on H, C_1 - C_{12} alkyyli, jossa mahdollisesti on substituentti, sykloalkyyliiryhmä, ariyliryhmä tai aralkyyliiryhmä.

- Polymeroituvia yhdisteitä, joissa on yksi tai useampi ryhmä -CO-NH-CO- ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos, ovat maleimidi ja N-akryloyyli-akryyliamidi. Nämä polymeroituvat yhdisteet muuttuvat suurimolekyyllisiksi yhdisteiksi, jotka käsittävät ryhmän -CO-NH-CO-, jossa polymeroitumalla muodostuu rengas yhdessä primaarisen ketjun kanssa. Edelleen voidaan samoin käyttää metakryylihapojohdannaisista ja akryylihapojohdannaisista, joista kummassakin on ryhmä -CO-NH-CO-. Sellaisia metakryylihapojohdannaisia ja akryylihapojohdannaisia ovat esimerkiksi metakryyliamidijohdannainen kuten N-asetyylimetakryyliamidi, N-propionyyli-metakryyliamidi, N-butanoyylimetakryyliamidi, N-pentanoyylimetakryyliamidi, N-dekanoyylimetakryyliamidi, N-dodekanoyylimetakryyliamidi, N-bentsoyyli-metakryyliamidi, N-(p-metyylibentsoyyli)metakryyliamidi, N-(p-klooribentsoyyli) metakryyliamidi, N-(naftyyli-karbonyyli)metakryyliamidi, N-(fenyyliasetyyli)-metakryyliamidi ja 4-metakryloyyliaminofthalimidi, ja akryyliamidijohdannainen, jossa on sama substituentti kuin edellä mainituissa. Nämä polymeroituvat yhdisteet polymeroituvat yhdisteiksi, joissa on ryhmä -CO-NH-CO- sivuketjussa.

20

Esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos eikä happoryhmää, ovat polymeroituvan tyydyttymättömän sidoksen sisältävä yhdiste, joka on joukosta (met)akrylaattit, (met)akryyliamidit, allyyliyhdiste, vinyylieetterit, vinyliesterit, styreenit ja krotonaatit, ja erityisesti mukaan luetaan (met)akrylaattit kuten alkyyli(met)akrylaatti tai substituoitu alkyyli(met)akrylaatti (esimerkiksi metyyli(met)akrylaatti, etyyli(met)akrylaatti, propyyli(met)akrylaatti, isopropyyli(met)akrylaatti, butyyli(met)akrylaatti, amylyli(met)akrylaatti, heksyyli(met)akrylaatti, sykloheksyyli(met)akrylaatti, etyyliheksyyli(met)akrylaatti, oktyyli(met)akrylaatti, t-oktyyli(met)akrylaatti, kloori-etyyli(met)akrylaatti, allyyli(met)akrylaatti, 2-hydroksi-etyyli(met)akrylaatti, 2-hydroksipropyyli(met)akrylaatti, 4-hydroksibutyyli(met)akrylaatti, 2,2-dimetyyli-3-hydroksipropyyli(met)akrylaatti, 5-hydroksipentyyli(met)akrylaatti, trimetylolipropaanimono(met)akrylaatti, pentaerytritolimono(met)akrylaatti, bentsoyyli(met)akrylaatti, metoksi-bentsoyyli(met)akrylaatti, klooribentsoyyli(met)akrylaatti, furfuryyli(met)akrylaatti, tetrahydrofurfuryyli(met)akrylaatti, fenoksietyyli(met)akrylaatti ja ariyli(met)akrylaatti (esimerkiksi fenyyli(met)akrylaatti, kresyyli(met)akrylaatti ja naftyyli(met)akrylaatti); (met)akryyliamidit, kuten (met)akryyliamidi, N-alkyyli(met)akryyliamidi (alkyyliiryhmään luetaan mukaan esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, t-butyli, heptyyli, oktyyli,

- etyyliheksyyli, sykloheksyyli, hydroksietyyli ja bentsyyli), N-aryyli(met)akryyliamidi (aryyliryhmään luetaan mukaan esimerkiksi fenyyli, tolyyli, nitrofenyyli, naftyyli ja hydroksifenyyli), N,N-dialkyyli(met)akryyliamidi (alkyyliiryhmään luetaan mukaan esimerkiksi metyyli, etyyli, butyyli, isobutyyli, etyyliheksyyli ja sykloheksyyli),
- 5 N,N-diaryyli(met)akryyliamidi (aryyliryhmään luetaan mukaan esimerkiksi fenyyli), N-metyyli-N-fenyyli(met)akryyliamidi, N-hydroksietyyli-N-metyyli(met)akryyliamidi, N-2-asetamidietyyli-N-asetyyli(met)akryyliamidi, N-(fenyyli-sulfonyyli)(met)akryyliamidi ja N-(p-metyylifenyylisulfonyyli)(met)akryyliamidi;
- allyyliyhdiste kuten allyyliesterit (esimerkiksi allyyliasetaatti, allyylikaproaatti,
- 10 allyylikaprylaatti, allyyilauraatti, allyylipalmitaatti, allyylistearaatti, allyylibentsoaatti, allyyliasetoasetaatti ja allyyilaktaatti), ja allyylioksietanoli;
- vinyylietterit kuten alkyylivinyylietteri (alkyyliiryhmään luetaan mukaan esimerkiksi heksyyli, oktyyli, dekyyli, etyyliheksyyli, metoksietyyli, etoksietyyli, kloorietyyli, 1-metyyli-2,2-dimetyylipropyli, 2-etyylibutyyli, hydroksietyyli, hydroksietoksietyyli,
- 15 dimetyyliaminoetyyli, dietyyliaminoetyyli, butyyliaminoetyyli, bentsyyli ja tetrahydrofurfuryli), ja vinyyliaryylietteri (aryyliryhmään luetaan mukaan esimerkiksi fenyyli, tolyyli, kloorifenyyli, 2,4-dikloori-fenyyli, naftyyli ja antranyyli);
- vinyyliesterit kuten vinyylibutylaatti, vinyyli-isobutylaatti, vinyyli-trimetyyliasettaatti, vinyyli-dietyyli-asettaatti, vinyylibaraatti, vinyylikaproaatti, vinyylikloori-asettaatti,
- 20 vinyyli-diklooriasetaatti, vinyyli-metoksisasettaatti, vinyylibutoksisasettaatti, vinyyli-fenyyliasetaatti, vinyyliasetoasetaatti, vinyyli-laktaatti, vinyyli-b-fenyylibutylaatti, vinyyli-sykloheksyylikarboksylaatti, vinyylibentsoaatti, vinyyli-salisylaatti,
- vinyyliklooribentsoaatti, vinyyli-tetraklooribentsoaatti ja vinyyli-naftoaatti;
- styreenit kuten styreeni, alkyylistyreeni (esimerkiksi metyylistyreeni, dimetyylistyreeni,
- 25 trimetyylistyreeni, etyylistyreeni, dietyylistyreeni, isopropyylistyreeni, butyylistyreeni, heksyylistyreeni, sykloheksyylistyreeni, dekyylistyreeni, bentsyylistyreeni, kloorimetyylistyreeni, trifluorimetyylistyreeni, etoksimetyylistyreeni, ja asetoksimetyylistyreeni), alkoksistyreeni (esimerkiksi metoksisstyreeni, 4-metoksi-3-metyylistyreeni ja dimetoksisstyreeni) ja halogeenistyreeni (esimerkiksi klooristyreeni,
- 30 diklooristyreeni, triklooristyreeni, tetraklooristyreeni, pentaklooristyreeni, bromistyreeni, dibromistyreeni, jodistyreeni, fluoristyreeni, trifluoristyreeni, 2-bromi-4-trifluori-metyylistyreeni ja 4-fluori-3-trifluorimetyylistyreeni);
- krotonaatit kuten alkyylikrotonaatti (esimerkiksi butyylikrotonaatti, heksyylikrotonaatti ja glyseriinimonokrotonaatti);
- 35 dialkyyli-itakonaatit (esimerkiksi dimetyyli-itakonaatti, dietyyli-itakonaatti ja dibutyyli-itakonaatti);
- dialkyylimaleaatit tai -fumaraatit (esimerkiksi dimetyylimaleaatti ja dibutyylifumaraatti); ja (met)akrylonitrili.

Samoin voidaan käyttää hydroksistyreeneihomo- tai -sekapolymeerejä tai novolakkatyyppistä fenolihartsia, esimerkiksi poly(hydroksistyreeniä) ja poly(hydroksistyreeni-ko-vinyylisykloheksanolia), novolakkahartsia, kresolinovolakkahartsia ja halogenoitua fenolinovolakkahartsia. Erityisemmin mukaan luetaan esimerkiksi

- 5 metakryylihapposekapomeerit, akryylihapposekapomeerit, itakonihapposekapomeerit, krotonihapposekapolymeerit, maleiinihappoanhydridisekapolymeerit, esimerkiksi styreenikomonomeerin kanssa, ja maleiinihapposekapolymeerit, ja osittain esteröidyt maleiinihapposekapomeerit, jotka kukin kuvataan esimerkiksi julkaisussa JP 59-44615-B4 (käsité "JP-B4" tässä käytettäessä tarkoittaa tutkittua JP-patenttijulkaisua), JP 54-34327-
- 10 B4, JP58-12577-B4, ja JP54-25957-B4, JP59-53836-A, JP59-71048-A, JP60-159743-A, JP 60-258539-A, JP 1-152449-A, JP 2-199403-A, ja JP 2-199404-A, ja jotka kopolymeerit voidaan edelleen saattaa reagoimaan amiinin kanssa, esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 5650263 kuvatulla tavalla; edelleen voidaan käyttää selluloosajohdannaisista, jossa on karboksyyli-ryhmä sivuketjussa, ja erityisen edullisia ovat bentsyyli(met)akrylaatin ja
- 15 (met)akryylihapon kopolymeerit ja bentsyyli(met)akrylaatin, (met)akryylihapon ja muiden monomeerien kopolymeerit, jotka kuvataan esimerkiksi julkaisuissa US 4139391, JP 59-44615-B4, JP 60-159743-A ja JP 60-258539-A.

- Edellä mainituissa orgaanisissa sideainepolymeereissä, joissa on karboksyylihapporyhmiä,
- 20 voidaan kaikki tai osa karboksyylihapporyhmistä saattaa valoherkkyyden, päällyskalvon lujuuden, päällysteen liuotin- ja kemiallisen kestävyys ja alustaan tarttumisen parantamiseksi reagoimaan glysidyyli(met)akrylaatin tai epoksi(met)akrylaatin kanssa,
- 25 jolloin saadaan valopolymeroituvia orgaanisia sideainepolymeerejä. Esimerkkejä kuvataan julkaisuissa: JP 50-34443-B4 ja JP 50-34444-B4; US 5153095; T. Kudo et al., J. Appl. Phys., Vol. 37 (1998), sivut 3594 - 3603; US 5677385; ja US 5650233.

Sideaineiden massakeskimääräinen moolimassa on edullisesti 500 - 1 000 000, esimerkiksi 3 000 - 1 000 000, edullisemmin 5 000 - 400 000.

- 30 Näitä yhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai kahden tai useamman tyyppin seoksena. Sideainepitoisuus valoherkässä hartsikoostumuksessa on edullisesti 10 - 95 paino-%, edullisemmin 15 - 90 paino-% kokonaiskiintoaineen perusteella.

- Keksinnön mukainen värisuodatinsuojapinnoitekoostumus sisältää yhdisteenä (C) lisäksi
- 35 ainakin yhtä additiopolymeroituvaa monomeeristä yhdistettä.

Esimerkiksi seuraavia yhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai yhdistelmänä muiden monomeerien kanssa keksinnön mukaisesti käytettynä additiopolymeroituvana

- monomeerinä, jossa on etyleenisesti tyydyttymätön kaksoissidos. Erityisesti niitä ovat t-butyylimetakrylaatti, etyleeniglykolimetakrylaatti, 2-hydroksipropyylimetakrylaatti, trietyleeniglykolimetakrylaatti, trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, 2-etyyli-2-butyylipropaanidiolimetakrylaatti, pentaerytritolitrimetakrylaatti,
- 5 pentaerytritolitetra(metakrylaatti, dipentaerytritolihexa(metakrylaatti, dipentaerytritolipenta(metakrylaatti, polyoksietyloitu trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, tris(2-(metakryloyylioksietyyli)isosyanuraatti, 1,4-di-isopropenyylimetakrylaatti, 1,4-dihydroksibentseenimetakrylaatti, dekametyleniglykolimetakrylaatti, styreeni, diallylifumaraatti, triallyylitrimellitaaatti, lauryylimetakrylaatti, (metakryyliamidi ja
- 10 ksyleenibis(metakryyliamidi. Edelleen voidaan käyttää reaktiotuotetta hydroksyyliyhdyntä sisältävästä yhdisteestä, kuten 2-hydroksietyylimetakrylaattia, 2-hydroksipropyylimetakrylaattia ja polyetyleeniglykolimono(metakrylaattia di-isosyanaatin, kuten heksametyleenidi-isosyanaatin, tolueenidi-isosyanaatin ja ksyleenidi-isosyanaatin kanssa. Erityisen edullisia ovat pentaerytritolitetra-akrylaatti, dipentaerytritolihexa-akrylaatti,
- 15 dipentaerytritolipenta-akrylaatti ja tris(2-akryloyylioksietyyli)-isosyanuraatti.

Valopolymeroituvaan koostumukseen sisältyvien monomeerien kokonaismäärä värisuodatinestopinnoitekoostumuksessa on edullisesti 5 - 80 paino-%, erityisesti 10 - 70 paino-% koostumuksen kokonaissiintoainepitoisuuden pohjalta.

20

Edelleen voi värisuodattimessa kunkin värin kokonaissiintoainekomponentti sisältää ionisia epäpuhtauksia poistavaa ainetta, esimerkiksi orgaanista yhdistettä, jossa on epoksiryhmä. Ionisia epäpuhtauksia poistavan aineen konsentraatio kokonaissiintoainekomponentissa on yleensä alueella 0,1 - 10 paino-%.

25

Esimerkkejä värisuodattimista, erityisesti edellä kuvattujen pigmentti- ja ionisia epäpuhtauksia poistavan aineen yhdistelmien suhteen, esitetään EP-julkaisussa 320264. Ymmärretään, että keksinnön mukaiset valokäynnisteet, ts. kaavan I ja II mukaiset yhdisteet, voivat korvata EP-julkaisussa 320264 kuvatuissa värisuodatinformulaatioissa triatsiinikäynnisteyhdisteet.

30

Lisäksi tämän keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää verkkoutusainetta, joka aktivoituu hapolla, esimerkiksi JP-julkaisussa 10 221843-A kuvattua, ja yhdistettä, joka muodostaa happoa termisesti tai valosäteilyllä ja joka aktivoi verkkoutusreaktion.

35

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset voivat myös sisältää latentteja pigmenttejä, jotka muuttuvat latenttia pigmenttiä sisältävän valoherkän kuvion tai päällysteen lämpökäsittelyn aikana hienojakoisesti dispergoituiksi pigmenteiksi. Lämpökäsittely voidaan suorittaa

latentia pigmenttiä sisältävän valokuvauskerroksen valotuksen tai kehityksen jälkeen. Sellaiset latentit pigmentit ovat liukoisia pigmenttiprekursoreita, jotka voidaan muuttaa liukenemattomiksi pigmenteiksi kemiallisilla -, lämpö-, fotolyysi- tai säteilyindusoiduilla menetelmillä, jotka kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 5879855. Tätä sellaisten

5 latenttien pigmenttien muuttumista voidaan edistää lisäämällä yhdistettä, joka vapauttaa happoa valotettaessa, tai lisäämällä koostumukseen hapanta yhdistettä. Sen vuoksi voidaan myös valmistaa värisuodatinestopinoite, joka sisältää latenttia pigmenttiä keksinnön mukaisessa koostumuksessa.

10 Alustojen päällystämisen jälkeen liuotin poistetaan, yleensä kuivaamalla, jolloin alustalle jää valoestopinoitteen oleellisen kuiva estopinoitekalvo.

Keksinnön mukaista valoherkkää koostumusta voidaan sopivasti käyttää värisuodattimen muodostukseen, mutta se ei ole tähän käyttöön rajoittunut. Samoin se on käyttökelpoista

15 muihin sovellutuksiin, esimerkiksi tallennusmateriaaleihin, valoestopinoitteisiin, näyttöihin, näyttöelementteihin, maaleihin ja painomusteisiin.

Keksinnön mukaiset valoherkät koostumukset soveltuvat myös välrieristekerrosten tai eristekerrosten valmistukseen nestekidenäytössä, ja erityisemmin heijastustyyppisessä

20 nestekidenäytössä, joka sisältää aktiivisen matriisityyppisen näytön, jossa on ohutkalvotransistori (TFT) kytkinlaitteena, ja passiivista matriisityyppiä ilman kytkinlaitetta.

25 Nestekidenäyttöjä on viime vuosina käytetty niiden pienen paksuuden ja vähäisen painon ansiosta laajalti esimerkiksi tasku-TV-vastaanottimissa ja kommunikointiin tarkoitetuissa päätelaitteissa. Erityisesti vaaditaan heijastustyyppistä nestekidenäyttöä ilman taustavalonkäyttötarvetta, koska se on erittäin ohut ja keveä, ja se voi vähentää virrankulutusta merkittävästi. Kuitenkin, vaikka taustavalo poistetaan nykyisin saatavilla olevasta transmissiotyyppisestä värinestekidenäytöstä ja lisätään valonheijastuslevy näytön alemmalle pinnalle, aiheutuisi ongelma siitä, että valojen käytön tehokkuus on huono, eikä voida saavuttaa käytännöllistä valoisuutta.

30

Tämän ongelman ratkaisuksi on ehdotettu erilaisia heijastustyyppisiä nestekidenäyttöjä valojen käytön tehokkuuden parantamiseksi. Määrätty heijastustyyppinen nestekidenäyttö on esimerkiksi suunniteltu sisältämään pikselielektrodi, jolla on heijastustehtävä.

35

Heijastustyyppinen nestekidenäyttö sisältää eristävän alustan ja vasta-alustan, joka on määrättyllä etäisyydellä eristävästä alustasta. Alustojen välinen tila on täytetty nestekiteillä. Eristävälle alustalle on muodostettu ohjauselektrodi, ja sekä ohjauselektrodi että eristävä

alusta on peitetty ohjauseristekalvolla. Sitten ohjauseristekalvolle ohjauselektrodin
yläpuolelle on muodostettu puolijohdekerros. Ohjauseristekalvolle on myös muodostettu
lähde-elektrodi ja nieluelektrodi kontaktiin puolijohdekerroksen kanssa. Lähde-elektrodi,
nieluelektrodi, puolijohdekerros ja ohjauselektrodi toimivat keskenään yhdessä muodostaen
5 täten pohjaohjaustyyppisen TFT:n kytkinlaitteeksi.

On muodostettu välieristekalvo, joka peittää lähde-elektrodin, nieluelektrodin,
puolijohdekerroksen ja ohjauseristekalvon. Koko nieluelektrodin päällä olevan
välieristekalvon läpi on muodostettu kontaktiaukko. Sekä välieristekalvon että
10 kontaktiaukon sisäseinämälle on muodostettu alumiininen pikselielektrodi. TFT:n
nieluelektrodi on lopulta kontaktissa pikselielektrodin kanssa välieristekalvon kautta.
Välieristekerros on yleensä suunniteltu siten, että sillä on rosoinen pinta, jolla
pikselielektrodi toimii heijastuslevynä, joka hajottaa valot laajemman katselukulman
(näkyvyyskulman) saavuttamiseksi.

15 Heijastustyyppinen nestekidenäyttö lisää valojen käytön tehokkuutta huomattavasti sen
ansiosta, että pikselielektrodi toimii valonheijastuslevynä.

Välieristekalvo on suunniteltu edellä mainitussa heijastustyyppisessä nestekidenäytössä
20 valolitografialla siten, että siinä on ulkonemia ja syvennyksiä. Ulkonemien ja syvennysten
hienomuodon muodostamiseksi ja kontrolloimiseksi μm -alueella pinnan karkeuden suhteen
ja kontaktiaukkojen muodostamiseksi käytetään valolitografiamenetelmiä, joissa käytetään
positiivisia ja negatiivisia valoestopinnoitteita. Keksinnön mukaiset koostumukset ovat
erityisen sopivia näihin estopinnoitteisiin.

25 Edelleen keksinnön mukaisia valoherkkiä koostumuksia voidaan käyttää valmistettaessa
välitteitä, jotka kontrolloivat nestekideosan solurakoa nestekidenäyttöpaneileissa. Koska
nestekidenäytön nestekidekerroksen läpi kulkeneen tai heijastuneen valon ominaisuudet
riippuvat soluraosta, paksuuden tarkkuus ja yhtäläisyys pikselijärjestelmässä ovat kriittisiä
parametrejä nestekidenäyttöyksikön toiminnalle. Nestekidesolussa alustojen välinen etäisyys
30 solussa pidetään vakiona jakamalla alustojen välille hajalleen lasi- tai polymeeripalloja,
joiden halkaisija on useita mikrometrejä. Täten välitteet pysyvät alustojen välissä pitäen
alustojen välisen etäisyyden vakioarvossa. Välitteiden halkaisija määrää etäisyyden.
Välitteet varmistavat alustojen välisen minietäisyyden; ts., ne estävät alustojen välisen
35 etäisyyden pienenemisen. Ne eivät kuitenkaan voi estää alustojen toisistaan erkanemista, ts.,
alustojen välisen etäisyyden kasvua. Lisäksi tällä menetelmällä, jossa käytetään välikehelmiä,
on ongelmana välikehelmien halkaisijan tasaisuus ja vaikeus dispergoida välikehelmet
tasaisesti panelille, samoin kuin epäyhtenäinen suuntautuminen ja kirkkauden ja/tai optisen

aukon pieneneminen riippuen välikkeiden sijainnista pikselimuodostelma-alueella. Nestekidenäytöt, joissa on suuri kuvanäyttöalue, ovat viime aikoina saaneet osakseen paljon huomiota. Nestekidesolun alueen kasvu aiheuttaa kuitenkin yleensä solun muodostavien alustojen vääristymisen. Nestekiteen kerrosrakenteella on taipumus tarvettyä alustan vääntymisen johdosta. Täten, vaikka alustojen välisen etäisyyden vakiona pitämiseen käytetään välikkeitä, ei suuren kuvanäyttöalueen omaava nestekidenäyttö ole sovellutuskelpoinen, koska näytössä tapahtuu häiriöitä. Edellä kuvatus välikepallojendispergoimismenetelmän sijasta on ehdotettu menetelmää, jossa solurakoon muodostetaan pylväitä välikkeiksi. Tässä menetelmässä pikselimuodostelma-alueen ja vastaelektrodin väliselle alueelle on muodostettu hartsista pylväitä määrätyn soluraon muodostamiseksi. Valoherkkiä materiaaleja, joilla on tarttuvuusominaisuuksia valolitografiassa, käytetään tavallisesti esimerkiksi värisuodattimien valmistusprosessissa. Tämä menetelmä on tavanomaiseen välikehelmiä käyttävään menetelmään verrattuna edullinen siinä mielessä, että välikkeiden sijaintia, lukumäärää ja korkeutta voidaan kontrolloida vapaasti. Värinestekidenäyttöpaneelissa sellaisia välikkeitä muodostetaan ei-kuva-alueelle värisuodatinelementtien mustan matriisin alle. Siksi valoherkkiä koostumuksia käyttäen muodostetut välikkeet eivät vähennä kirkkautta tai pienennä optista aukkoa.

Värisuodattimille tarkoitetun, välikkeitä sisältävän suojakerroksen valmistukseen tarkoitetut valoherkät koostumukset kuvataan JP-julkaisussa 2000-81701-A, ja välikemateriaaleihin tarkoitetut kuivakalvotyypiset valoestopinnoitteet kuvataan myös JP-julkaisuissa 11-174459-A ja 11-174464-A. Kuten julkaisuissa kuvataan, valoherkät koostumukset, neste- ja kuivakalvovaloestopinnoitteet koostuvat ainakin yhdestä alkali- tai happoliukoisesta sideainepolymeeristä, radikaalisesti polymeroituvasta monomeeristä ja radikaalikäynnisteestä. Joissakin tapauksissa voidaan lisäksi sisällyttää lämmössä verkkoutuvia komponentteja kuten epoksidia ja karboksyylihappoa.

Välikkeiden muodostamisen vaiheet valoherkkää koostumusta käyttäen ovat seuraavat: valoherkkää koostumusta lisätään alustalle, esimerkiksi värisuodatinpanelille, ja sen jälkeen kun alusta on esikuumennettu, se valotetaan maskin läpi. Sitten alusta kehitetään kehittimellä ja sille muodostuu kuvio haluttujen välikkeiden muodostamiseksi. Jos koostumus sisältää joitakin lämmössä kovettuvia komponentteja, suoritetaan tavallisesti jälkikuumennus koostumuksen kovettamiseksi lämmöllä.

Keksinnön mukaiset valolla kovettavat koostumukset soveltuvat (edellä kuvattujen) nestekidenäyttöjen välikkeiden valmistukseen, koska niillä on suuri herkkyys.

Keksinnön mukaiset valoherkät koostumukset soveltuvat myös nestekidenäyttöpaneelissa,

kuva-antureissa ja vastaavissa käytettyjen mikrolinssiryhmien valmistukseen.

Mikrolinssit ovat mikroskooppisia passiivisia optisia komponentteja, jotka soveltuvat aktiivisiin optoelektronisiin laitteisiin kuten detektorit, näytöt, ja valoa emittoivat laitteet
 5 (valoa emittoivat diodit, poikittais- ja pystysuoraontelolaserit) niiden optisen syöttö- tai ulosantolaadun parantamiseksi. Käyttöalat ovat laajat ja kattavat alat kuten televiestintä, informaatioteknologia, audiovisuaaliset palvelut, aurinkokennot, detektorit, kiinteätilaiset valolähteet ja optiset liitosyksiköt.

10 Nykyisissä optisissa järjestelmissä käytetään erilaisia tekniikoita mikrolinssien ja mikro-optisten laitteiden välisen tehokkaan kytkennän saavuttamiseksi.

Mikrolinssiryhmiä käytetään valaisevan valon keskittämiseen ei-valaisevan näyttölaitteen, kuten nestekidenäyttölaitteen kuvaelementtialueille, näytön kirkkauden lisäämiseen,
 15 sisääntulevan valon kohdistamiseen tai keinona kuvan muodostamiseen valosähköisille muutosalueille rivikuva-anturissa, jota käytetään esimerkiksi telefakseissa ja vastaavissa näiden laitteiden herkkyyden parantamiseksi, ja tulostettavan kuvan muodostukseen valoherkällä laitteella, jota käytetään nestekidetulostimissa tai LED(valoa emittoiva diodi)-tulostimissa.

20

Tavallisin sovellutus on niiden käyttö parantamaan valodetektorijärjestelmien tehokkuutta kiinteätilaisessa kuva-anturissa kuten varaussiirtorekisterissä (charge coupled device, CCD).

Detektorijärjestelmässä toivotaan mahdollisimman suuren valomäärän keskittämistä
 kuhunkin detektorielementtiin tai pikseliin. Jos kunkin pikselin päälle sijoitetaan mikrolinssi,
 25 kukin linssi kerää sisääntulevan valon ja kohdistaa sen aktiiviselle alueelle, joka on linssin kokoa pienempi.

Tekniikan tason mukaisesti mikrolinssijärjestelmiä voidaan tuottaa erilaisilla menetelmillä:

30 (1) Kuperien linssien valmistamiseen tarkoitettu menetelmä, jossa linssien muoto tasossa piirretään lämpömuovautuvlle hartsille tavanomaisella valolitografiatekniikalla tai vastaavilla, ja sitten lämpömuovautuva hartsi kuumennetaan hartsin pehmenemispisteen yläpuolelle valuvuuden aikaansaamiseksi, aiheuttaen täten valumisen kuvion reunassa (niin kutsuttu "uudelleenvirtaus") (katso esimerkiksi JP-julkaisuja 60-38989-A, 60-165623-A,
 35 61-67003-A ja 2000-39503-A). Kun tässä menetelmässä käytetty lämpömuovautuva hartsi on valoherkkää, linssien muoto voidaan saavuttaa altistamalla tämä hartsi valolle.

(2) Muovi- tai lasimateriaalin muotoiluun tarkoitettu menetelmä, jossa käytetään muottia tai

meistiä. Tässä menetelmäsä voidaan käyttää linssimateriaalina valossa kovettuvaa hartsia ja lämmössä kovettuvaa hartsia (katso esimerkiksi julkaisua WO99/38035).

- (3) Menetelmä kuperien linssien muodostamiseksi perustuen ilmiöön, jossa valoherkkää hartsia halutun kuvion omaavalle valolle suuntaajaa käyttäen altistettaessa, jolloin reagoimattomat monomeerit liikkuvat valottamattomilta alueilta valotetuille alueille, mistä seuraa valotettujen alueiden turpoaminen (katso esimerkiksi julkaisuja Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol. 5, No. 2, sivut 118 - 123 (1987) ja Vol. 6, No. 2, sivut 87 - 92 (1988)).

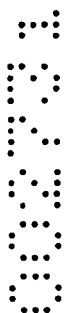
10

Kantaja-alustan yläpinnalle muodostetaan valoherkän hartsin kerros. Sen jälkeen valoherkän hartsikerroksen yläpinta alistetaan erillistä varjostusmaskia käyttäen elohopealampusta tai vastaavasta tulevalle valolle, niin että valoherkkä hartsikerros valottuu. Seurauksena valoherkän hartsikerroksen valotetut osat turpoavat kuperien linssien muotoisiksi, jolloin muodostuu valoa kohdistava kerros, jolla on lukuisia mikrolinssejä.

15

- (4) Menetelmä kuperien linssien saamiseksi, jossa valoherkkää hartsia alistetaan valolle läheisyysvalotustekniikalla, jossa valorajausmaskia ei saateta kontaktiin hartsin kanssa, epätarkkuuden aiheuttamiseksi kuvion reunalla, niin että valokemiallisten reaktiotuotteiden määrä jakautuu kuvion reunan epätarkkuusasteesta riippuen (katso esimerkiksi JP-julkaisua 61-153602-A).

20



25

- (5) Menetelmä linssivaikutuksen aikaansaamiseksi, jossa valoherkkää hartsia alistetaan valolle erityisellä intensiteettijakaumalla taittoindeksin jakaumakuvion muodostamiseksi valon intensiteetistä riippuen (katso esimerkiksi JP-julkaisuja 60-72927-A ja 60-166946-A).

Keksinnön mukaisia valoherkkiä koostumuksia voidaan käyttää missä hyvänsä edellä mainituista menetelmistä mikrolinssijärjestelmien muodostamiseksi valossa kovettuvia hartsikoostumuksia käyttäen.

30



35

Eräs erityinen tekniikkaluokka keskittyy mikrolinssien muodostamiseen lämpömuovautuvilla hartseilla kuten valoestopinnoitteilla. Erään esimerkin on julkaissut Popovic et al. viitteessä SPIE 898, sivut 23 - 25 (1988). Tekniikka, jota kutsutaan uudelleenvirtaustekniikaksi (reflon technique), käsittää vaiheet, joissa määritellään linssien ”jalanjälki” lämpömuovautuvassa hartsissa, esimerkiksi valolitografialla valoherkkässä hartsissa kuten valoestopinnoitteessa, ja seuraavaksi tämä materiaali kuumennetaan uudelleenvirtauslämpötilansa yläpuolelle. Pintajännitys vetää valoestopinnoitteen saarekkeen pallomaiseksi kuvuksi, jonka tilavuus on yhtä suuri kuin alkuperäisen saarekkeen ennen

uudelleenvirtausta. Tämä kupu on tasokupera mikrolinssi. Tekniikan etuja ovat, muiden muassa, yksinkertaisuus, toistettavuus, ja mahdollisuus integroida suoraan valoa emittoivan tai valoa ilmaisevan optoelektronisen laitteen päälle.

- 5 Joissakin tapauksissa kuvioitujen linssiyksiköiden päälle muodostetaan ennen uudelleenvirtausta suorakaiteen muotoinen päällyskerros, jotta vältettäisiin hartsisaarekkeen väsähtäminen keskellä ilman uudelleenvirtausta pallomaiseksi kuvuksi uudelleenvirtausvaiheessa. Päällyys toimii pysyvänä suojakerroksena. Myös päällyskerros koostuu valoherkästä koostumuksesta.

10

Mikrolinssijärjestelmiä voidaan myös valmistaa käyttämällä muottia tai meistiä, kuten kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 0932256A2. Menetelmä tasomaisen mikrolinssijärjestelmän valmistamiseksi on seuraavanlainen: irrotusainetta päällystetään meistin muotoilupinnalle, jolla on tiheästi järjestyneitä kuperia osuuksia, ja meistin muotoilupinnalle lisätään valossa kovettuvaa synteettistä hartsimateriaalia, jolla on suuri taittoindeksi. Seuraavaksi pohjlasilevy painetaan synteettisen hartsimateriaalin päälle, täten synteettisen hartsimateriaalin levittämiseksi, ja synteettinen hartsimateriaali kovetetaan ultraviolettisäteilytyksellä tai kuumentamalla ja muotoillaan kuperien mikrolinssien muodostamiseksi. Sen jälkeen meisti irrotetaan. Sitten kuperien mikrolinssien päälle

20

päällystetään lisäksi tarrakerrokseksi valossa kovettuvaa synteettistä hartsimateriaalia, jolla on pieni taittoindeksi, ja painetaan päällyslasilevyksi tehty lasialusta synteettisen hartsimateriaalin päälle, sen levittämiseksi täten. Sitten synteettinen hartsimateriaali kovetetaan, ja lopulta muodostuu tasomainen mikrolinssijärjestelmä.

...

...

...

...

...

...

...

...

...

25

US-patenttijulkaisussa 5969867 kuvatulla tavalla samanlaista menetelmää, jossa käytetään muottia, sovelletaan valmistettaessa prisma-arkkia, jota käytetään värinestekidenäyttöpaneelien taustavaloyksiköiden osana kirkkauden lisäämiseksi. Prisma-arkki, joka muodostaa prismaarivin toiselle puolelle, asennetaan taustavalon valoa emittoivan pinnalle. Prisma-arkin valmistamiseksi aktiivisella energiasäteellä kovetettavaa koostumusta valetaan ja levitetään metallista, lasista tai hartsista tehtyyn linssimuottiin, jolloin muodostuu prismaarivin ja vastaavien linssimuoto, minkä jälkeen sille sijoitetaan läpinäkyvä alusta-arkki, ja arkin läpi säteilytetään kovettamiseksi aktiivisia energiasäteitä aktiivisia energiasäteitä emittoivasta lähteestä. Sitten valmistettu linssiarkki irrotetaan linssimuotista linssiarkin saamiseksi.

30

...

...

...

...

...

...

...

35

Linssiosan muodostamiseen käytetyllä, aktiivisella energiasäteellä kovetettavalla koostumuksella on oltava erilaisia ominaisuuksia, mukaan lukien tarttuminen läpinäkyvään alustaan ja sopivat optiset ominaispiirteet.

...

...

...

Linssit ainakaan joidenkin nykyisten valoestopinnoitteiden kanssa eivät ole joihinkin sovellutuksiin haluttuja, koska optinen läpäisykyky näkyvän spektrin sinisessä päässä on huono.

- 5 Koska keksinnön mukaisilla valossa kovettuvilla koostumuksilla on vähäiset kellastumisominaisuudet, sekä lämmön vaikutuksesta että valokemiallisesti, ne soveltuvat edellä kuvattujen mikrolinssijärjestelmien valmistukseen.

- Uudet säteilyherkät koostumukset soveltuvat myös plasmanäyttöpanelien (PDP)
10 valmistusprosesseissa käytettyihin valolitografiavaiheisiin, erityisesti estoriman, fosforikerroksen ja elektrodien kuvausmuodostusprosessiin.

- PDP on tasomainen näyttö, joka on tarkoitettu kuvien ja informaation näyttöön
kaasupurkauksella muodostuneen valon emissiolla. Panelin muodostuksessa ja
15 toimintamenetelmässä tunnetaan kaksi tyyppiä, ts. tasavirta(DC)- ja vaihtovirta(AD)-tyyppi.

- Esimerkinomaisesti selitetään lyhyesti DC-tyyppisen väri-PDP:n periaate. DC-tyyppisessä väri-PDP:ssä kahden läpinäkyvän alustan (yleensä lasilevyjä) välinen tila on jaettu lukuisiksi erittäin pieniksi soluiksi hilamaisilla estorimoilla, jotka on sijoitettu läpinäkyvien alustojen
20 väliin. Yksittäisiin soluihin on suljettu purkauskasua, kuten He tai Xe. Kunkin solun takaseinällä on fosforikerros, joka purkauskasun purkauksessa muodostuneella ultraviolettivalolla viritettäessä emittoi näkyvää valoa, jossa on kolme perusväriä. Kahden alustan sisäpinnoille on sijoitettu vastakkain elektrodit kyseessä olevien solujen poikki.
- Yleensä katodit koostuvat läpinäkyvän sähköä johtavan materiaalin kuten NESA-lasin
25 kalvosta. Kun näiden etuseinälle ja takaseinälle muodostettujen elektrodien välillä käytetään korkeaa jännitettä, soluihin suljettu purkauskasua aiheuttaa plasmapurkauksen ja, näin ollen säteilleen ultraviolettivalon avulla, kiihottaa väriltään punaiset, siniset ja vihreät fluoresoivat elementit emittoimaan valoja ja aiheuttamaan kuvan näytön. Täysvärinäyttöjärjestelmässä kolme fluoresoivaa elementtiä yksittäisesti edellä mainituista kolmesta perusväristä
30 punainen, sininen ja vihreä muodostavat yhdessä yhden kuvaelementin.

- DC-tyyppisen PDP:n solut on jaettu hilan komponenttiestorimoilla, kun taas AC-tyyppisen PDP:n solut on jaettu estorimoilla, jotka on järjestetty keskenään rinnakkain alustojen pinnoille. Kummassakin tapauksessa solut on jaettu estorimoilla. Nämä estorimat on
35 tarkoitettu rajaamaan valopurkauksen tietylle alueelle väärän purkauksen tai vierekkäisten purkaussolujen välisen vuorovaikutuksen välttämiseksi ja ihanteellisen näytön varmistamiseksi.

Uusi koostumus liittyy myös valoherkkään lämmössä kovettuvaan hartsikoostumukseen ja menetelmään juotteenestopinnoitekuvion muodostamiseksi sitä käyttäen, ja erityisemmin se liittyy uuteen valoherkkään, lämmössä kovettuvaan hartsikoostumukseen, joka on käyttökelpoista materiaaleina piirilevyjen valmistuksessa, metalliesineiden

5 tarkkuusvalmistuksessa, lasi- ja kiviesineiden syövytyksessä, muoviesineiden kohokuvioinnissa, ja painolevyjen valmistuksessa ja erityisen käyttökelpoista piirilevyjen juotteenestopinnoitteena, ja menetelmään juotteenestopinnoitekuvion muodostamiseksi vaiheilla, joissa hartsikoostumuskerros alistetaan selektiivisesti valokemialliselle säteelle kuviollisen valorajausmaskin läpi, ja kehitetään kerroksen valottumaton osa.

10

Juotteenestopinnoite on ainetta, jota käytetään piirilevyn määrätyn osan juottamisen aikana estämään sulan juotosmetallin tarttumisen väärin osiin ja suojaamaan virtapiirejä. Siksi siltä vaaditaan sellaisia ominaisuuksia, kuten hyvä tarttuvuus, eristyksen kesto, juotoslämpötilan kesto, kestävyys liuottimia kohtaan, kestävyys alkaliliuoksia kohtaan, haponkesto ja

15

pinnoituksen kesto.

Keksinnön kohteena on myös juotteenestopinnoite, joka käsittää edellä kuvattua koostumusta.

20 Edullinen on kuvattujen lämmössä kovettuvia elementtejä, kuten keksinnön mukaista yhdistettä (E) sisältävien koostumusten käyttö kuvanmuodostusprosessissa, esimerkiksi prosessissa juotteenestomaskien valmistamiseksi, jossa

(1) sekoitetaan edellä kuvatun koostumuksen komponentit

(2) lisätään tulokseksi saatu koostumus alustalle ("alustan päällystys")

25 (3) liuotin, mikäli sitä on läsnä, haihdutetaan korotetussa lämpötilassa, esimerkiksi lämpötilassa välillä 80 - 90 °C

(4) päällystetty alusta alistetaan kuviomaisesti sähkömagneettiselle säteilylle negatiivimaskin läpi (käynnistäen täten akrylaatin reaktion)

(5) säteilytetty näyte kehitetään pesemällä vesipitoisella alkalisella liuoksella ja täten

30 poistetaan kovettumattomat alueet, ja

(6) näyte kovetetaan lämmöllä, esimerkiksi lämpötilassa noin 150 °C.

Tämä menetelmä on keksinnön eräs muu kohde.

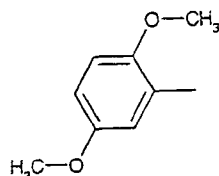
35 Kuumennusvaihe (6) suoritetaan tavallisesti lämpötiloissa >100 °C ja <200 °C, edullisesti lämpötiloissa 130 - 170 °C, esimerkiksi 150 °C:ssa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä yksityiskohtaisemmin. Ellei muuta mainita, osuudet

ja %-osuudet ovat sekä kuvauksen loppuosassa että patenttivaatimuksissa painon mukaan. Kun useampia kuin kolme hiiliatomia sisältäviin alkyyliaradikaaleihin viitataan ilman mainintaa erityisistä isomeereistä, tarkoitetaan aina n-isomeerejä.

5 Esimerkki 1: 2,5-dimetoksibentsaldehydioksiimi-O-asetaatin synteesi

Kaavassa (I): $Ar_1 =$



; $R_1 = COCH_3$

10

1.a 2,5-Dimetoksibentsaldehydioksiimi

16,6 grammaan (99,9 mmol) 2,5-dimetoksibentsaldehydiä etanolissa (100 ml) lisätään seosta, jossa on 7,64 g (169 mmol) $H_2NOH \cdot HCl$:ää ja 13,9 g (169 mmol) natriumasettaattia 50 millilitrassa H_2O :ta. Tämä reaktioseos kuumennetaan palautusjäähdytyslämpötilaan 2,5 tunniksi. Lisätään H_2O :ta saostuneen epäorgaanisen suolan liuottamiseksi, minkä jälkeen etanoli poistetaan haihduttamalla tyhjössä. Tulokseksi saatu valkoinen kiinteä aine suodatetaan pois ja pestään H_2O :lla. Saadaan 14,9 g valkoista kiinteää ainetta (82 %). 1H -NMR ($CDCl_3$). delta [ppm]: 3,79 (s, 3H), 3,82 (s, 3H), 6,85 (d, 1H), 6,92 (d, 1H), 7,25 (d, 1H), 8,00 (leveä s, 1H), 8,47 (s, 1H).

20

1.b 2,5-dimetoksibentsaldehydioksiimi-O-asetatti

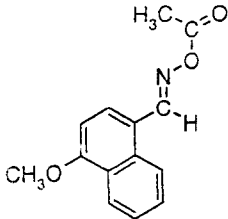
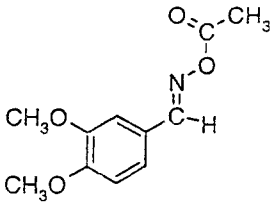
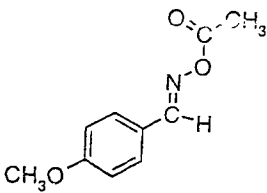
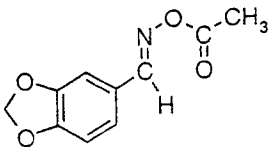
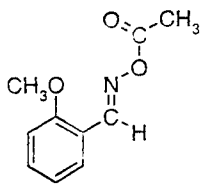
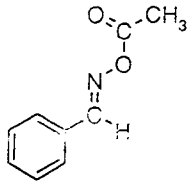
2,00 g (11,0 mmol) 2,5-dimetoksibentsaldehydioksiimia ja 1,13 g (14,3 mmol) asetyylikloridia liuotetaan 15 millilitraan tetrahydrofuraania (THF). Tähän liuokseen lisätään vähitellen 1,67 g (16,5 mmol) trietyyliamiinia jäähäudelämpötilassa. Lisäyksen loppuun suorittamisen jälkeen reaktioseosta sekoitetaan 3 tuntia huoneenlämpötilassa, ja lisätään sitten H_2O :ta tulokseksi saadun valkoisen kiinteän aineen liuottamiseksi. Raakatuote uutetaan etyyliasetaatilla. Tämä orgaaninen kerros pestään kahdesti kylläisellä $NaHCO_3$:n vesiliuoksella ja suolaliuoksella, minkä jälkeen kuivataan vedettömällä $MgSO_4$:llä. Jäännös alistetaan pylväskromatografialle silikalla käyttäen eluenttina etyyliasetaatti/heksaania (1:4). Saadaan 2,03 g valkoista kiinteää ainetta, joka sulaa 55 - 57 °C:ssa (83 %). Rakenne varmistetaan 1H -NMR-spektrillä ($CDCl_3$). delta [ppm]: 2,23 (s, 3H), 3,81 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 6,87 (d, 1H), 7,01 (dd, 1H), 7,47 (d, 1H), 8,75 (s, 1H).

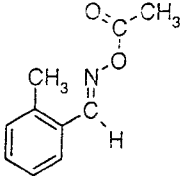
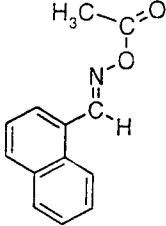
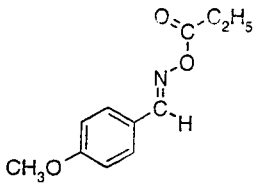
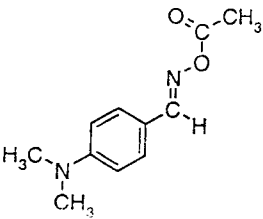
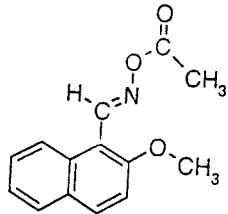
30

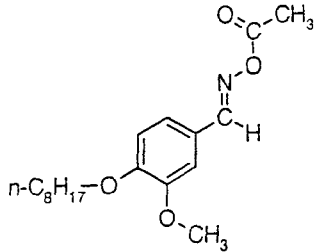
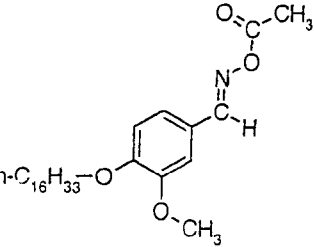
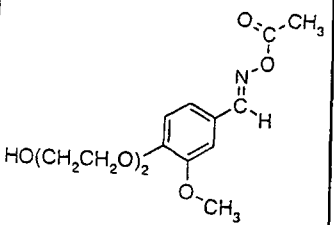
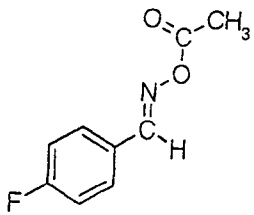
Esimerkit 2 - 30:

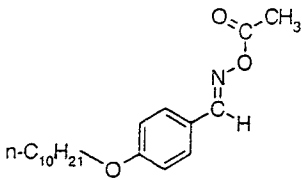
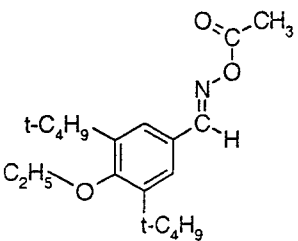
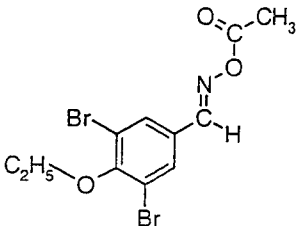
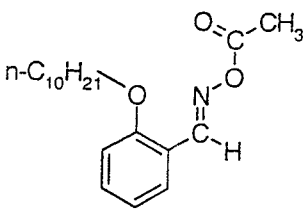
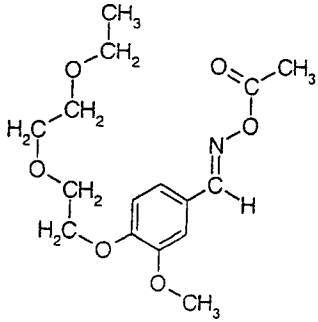
35 Esimerkkien 2 - 30 yhdisteet valmistetaan esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä vastaavista aldehydeistä. Yhdisteet ja niiden 1H -NMR-arvot esitetään taulukossa 1.

Taulukko 1

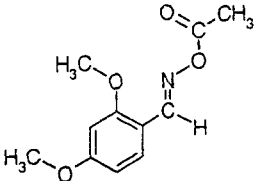
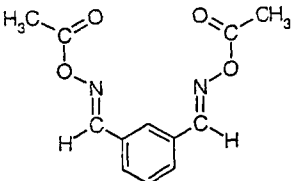
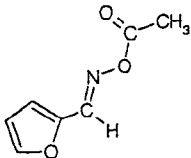
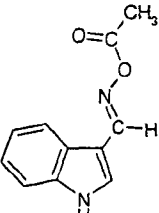
Esimerkki	rakenne	olomuoto/ sp. [°C]	¹ H-NMR, δ [ppm]
2		99-101	2,27 (s,3H), 4,05 (s, 3H), 6,84 (d, 1H), 7,54 (t, 1H), 7,65 (t,1H), 7,81 (d, 1H), 8,33 (d, 1H), 8,64 (d, 1H), 8,85 (s, 1H)
3		väritön neste	2,23 (s, 3H), 3,39 (s, 3H), 3,94 (s, 3H), 6,88 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 7,39 (s, 1H), 8,23 (s, 1H)
4		väritön neste	2,22 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 6,93 (d, 2H), 7,69 (d, 2H), 8,30 (s, 1H)
5		104-107	2,22 (s, 3H), 6,03 (s, 2H), 6,84 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 7,36 (s,1 H), 8,25 (s, 1H)
6		väritön neste	2,22 (s,3H), 3,87 (s,3H), 6,92 (d, 1H), 6,98 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,97 (d, 1H), 8,77 (s, 1H)
7		väritön neste	2,24 (s, 3H), 7,38-7,52 (m, 3H), 7,74 (d, 2H), 8,36 (s, 1H)

Esimerkki	rakenne	olomuoto/ sp. [°C]	¹ H-NMR, δ [ppm]
8		5 4-56	2,25 (s, 3H), 2,47 (s, 3H), 7,21-7,26 (m, 2H), 7,36 (dt, 1H), 7,84 (d, 1H), 8,62 (s, 1H)
9		83-84	2,30 (s, 3H), 7,50-7,59 (m, 2H), 7,65 (t, 1H), 7,91 (d, 2H), 7,98 (d, 2H), 8,57 (d, 1H), 8,99 (s, 1H)
10		58-59	1,23 (t, 3H), 2,49 (q, 2H), 3,85 (s, 3H), 6,93 (d, 2H), 7,68 (d, 2H), 8,30 (s, 1H)
11		103-106	2,21 (s, 3H), 3,03 (s, 6H), 6,68 (d, 2H), 7,59 (d, 2H), 8,23 (s, 1H)
12		76-77	2,30 (s, 3H), 4,00 (s, 3H), 7,28 (d, 1H), 7,40 (td, 1H), 7,62 (td, 1H), 7,78 (dd, 1H), 7,96 (d, 1H), 9,04 (d, 1H), 9,15 (s, 1H)

Esimerkki	rakenne	olomuoto/ sp. [°C]	¹ H-NMR, δ [ppm]
13		58-60	0,88 (t, 3H), 1,30 (m, 8H), 1,46 (tt, 2H), 1,86 (tt, 2H), 2,22 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,05 (t, 2H), 6,90 (d, 1H), 7,11 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)
14		81-84	0,88 (t, 3H), 1,26 (m, 24H), 1,50 (m, 2H), 1,86 (tt, 2H), 2,22 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,05 (t, 2H), 6,87 (d, 1H), 7,11 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 8,24 (s, 1H)
15		59-89	2,22 (s, 3H), 2,65 (br, 1H), 3,69 (m, 2H), 3,76 (br, 2H), 3,91 (s, 3H), 3,93 (t, 2H), 4,21 (t, 2H), 6,90 (d, 1H), 7,11 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)
16		77-78	2,24 (s, 3H), 7,13 (dd, 2H), 7,74 (dd, 2H), 8,34 (s, 1H)

Esimerkki	rakenne	olomuoto/ sp. [°C]	¹ H-NMR, δ [ppm]
17		68-71	0,89 (t, 3H), 1,20-1,46 (m, 14H), 1,81 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 4,01 (t, 2H), 6,90 (d, 1H), 6,96 (t, 1H), 7,41 (td, 1H), 7,97 (dd, 1H), 8,77 (s, 1H)
18		neste	1,42 (t, 3H), 1,42 (s, 18H), 2,23 (s, 3H), 3,76 (q, 2H), 7,57 (s, 2H), 8,29 (s, 1H)
19		77-79	1,50 (t, 3H), 2,24 (s, 3H), 4,13 (q, 2H), 7,90 (s, 2H), 8,21 (s, 1H)
20		neste	0,88 (t, 3H), 1,20-1,46 (m, 14H), 1,79 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 3,99 (t, 2H), 6,92 (dd, 2H), 7,66 (dd, 2H), 8,29 (s, 1H)
21		62-63	1,21 (t, 3H), 2,22 (s, 3H), 3,53 (q, 2H), 3,61 (m, 2H), 3,73 (m, 2H), 3,91 (s, 3H), 3,93 (t, 2H), 4,24 (t, 2H), 6,92 (d, 1H), 7,11 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)

Esimerkki	rakenne	olomuoto/ sp. [°C]	¹ H-NMR, δ [ppm]
22		neste	2,07 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 3,75-3,85 (m, 2H), 3,85-3,95 (m, 5H), 4,20-4,30 (m, 4H), 6,92 (d, 1H), 7,12 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 8,28 (s, 1H)
23		neste	2,01 (s, 6H), 1,99 (m, 2H), 2,74-2,78 (m, 6H), 2,22 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 4,08-4,14 (m, 6H), 6,89 (d, 1H), 7,12 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)
24		neste	2,05 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 2,48 (m, 4H), 2,54 (t, 2H), 3,72 (dd, 4H), 3,91 (s, 3H), 4,13 (t, 2H), 6,90 (d, 1H), 7,12 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)
25		66-69	0,88 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 12H), 1,46 (m, 2H), 1,86 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,05 (t, 2H), 6,87 (d, 1H), 7,11 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)
26		71-73	0,88 (t, 3H), 1,20-1,50 (m, 18H), 1,86 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 4,05 (t, 2H), 6,87 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,38 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)

Esimerkki	rakenne	olomuoto/ sp. [°C]	¹ H-NMR, δ [ppm]
27		93-95	2,21 (s, 3H), 3,85 (s, 6H), 6,44 (s, 1H), 6,52 (dd, 1H), 7,92 (d, 1H), 8,68 (s, 1H)
28		114-119	2,25 (s, 6H), 7,52 (t, 1H), 7,89 (dd, 2H), 8,06 (dd, 1H), 8,34 (s, 2H)
29		neste	2,22 (s, 3H), 6,53 (dd, 1H), 6,93 (d, 1H), 7,28 (d, 1H), 8,22 (s, 1H)
30		106-111	2,29 (s, 3H), 7,28 (m, 2H), 7,42 (dd, 1H), 7,54 (d, 1H), 8,14 (dd, 1H), 8,54 (s, 1H), 8,67 (br s, 1H)

Esimerkeissä 31 ja 32 käytetään seuraavia herkisteitä:

S-1 2-isopropyyliitioksantonin ja 4-isopropyyliitioksantonin seosta
(QUANTACURE® ITX, tuottaa yhtiö International Biosynthetics)

S-2 4,4'-bis(dietyyliamino)bentsofenoni (Michlerin ketoni)

Esimerkki 31

Valmistetaan herkkyydestiin valossa kovettuva formulaatio sekoittamalla seuraavat komponentit:

200,0 paino-osaa akryloitua akryylikopolymeeriä (RTMACA200M, tuottaa yhtiö Daicel Industries, Ltd., kiintoainepitoisuus on 50 paino-%)

15,0 paino-osaa dipentaerytritoliheksa-akrylaattia ((DPHA), tuottaa yhtiö UCB Chemicals),
100,0 paino-osaa asetonia

Tähän seokseen lisätään 0,5 % (kiintoainepitoisuuden perusteella) herkistintä ja 2 %

- 5 (kiintoainepitoisuuden perusteella) testattavaa käynnistettä ja sekoitetaan. Kaikki operaatiot suoritetaan keltaisissa valaistusoiloissa. Formulaatioita lisätään alumiinilevylle. Liuotin poistetaan kuumentamalla 15 min ajan 80 °C:ssa konvektiuunissa. Kuivan kalvon paksuus on 25 µm. Tälle päällysteelle lisätään asetaattikalvo, jonka päälle asetetaan standardisoitu testinegatiivi, jossa on 21 erilaisen optisen tiheyden omaavaa vaihetta (Stouffer-
- 10 vaiheharkko). Näyte peitetään toisella UV-läpäisevällä kalvolla ja puristetaan tyhjän avulla metallilevylle. Ensimmäisessä testisarjassa käytetään 40 sekunnin, toisessa sarjassa 80 sekunnin ja kolmannessa sarjassa 160 sekunnin valotusta käyttäen metallihalogenidilamppua (ORC, malli SMX 3000) 60 cm:n etäisyydeltä. Valotuksen jälkeen peitinkalvot ja maski poistetaan, ja valotettua kalvoa kehitetään 180 sekunnin ajan 30 °C:ssa 1-prosenttisella
- 15 natriumkarbonaatin vesiliuoksella spraytyyppistä kehityslaitetta (Walter Lemmen, malli T21) käyttäen. Käytetyn käynnistejärjestelmän herkkyys karakterisoidaan ilmoittamalla suurin kehityksen jälkeen jäljelle jääneiden (ts. polymeroitujen) vaiheiden lukumäärä. Mitä suurempi vaiheiden lukumäärä on, sitä herkempi on testattu järjestelmä.
- Tulokset on kerätty taulukkoon 2.

20

Taulukko 2

Valokäynniste esimerkistä	Herkiste	Jäljentyneiden vaiheiden lukumäärä, kun valotusaika oli		
		40 s	80 s	160 s
1	-	10	12	14
1	S-1	11	13	15
2	S-1	11	13	15
3	S-1	10	13	14
4	S-1	9	12	14
5	S-1	10	12	14
6	S-1	9	11	13
7	S-1	8	10	12

8	S-1	8	10	12
12	-	9	11	13
12	S-1	11	13	15
13	S-1	11	13	15
14	S-1	10	13	14
15	S-1	10	12	14
17	S-1	10	12	14
18	S-1	9	11	13
19	S-1	9	11	13
21	S-1	10	12	14
22	S-1	9	11	13
23	S-1	9	11	13
24	S-1	9	11	13
25	S-1	11	13	15
26	S-1	10	12	14
27	S-1	10	13	15

Esimerkki 32

Poly(bentsyylimetakrylaatti-ko-metakryylihapon) valmistus

24 g bentsyylimetakrylaattia, 6 g metakryylihappoa ja 0,525 g atsobisisobutyronitriliä (AIBN) liuotetaan 90 ml:aan propyleeniglykoli-1-monometyylieetteri-2-asetaattia (PGMEA).

Tulokseksi saatu reaktioseos sijoitetaan 80 °C:seen esikuumennettuun öljyhauteeseen. Sekoitetaan 5 tuntia 80 °C:ssa typen alla, minkä jälkeen tulokseksi saatu jäykkäliikkeinen liuos jäähdytetään huoneenlämpötilaan, ja sitä käytetään enempää puhdistamatta.

Kiintoainepitoisuus on noin 25 %.

Valmistetaan valossa kovettuva koostumus sekoittamalla seuraavat komponentit:

240,0 paino-osaa bentsyylimetakrylaatin ja metakryylihapon

kopolymeeriä (bentsyylimetakrylaatti:metakryylihappo = 80:20 painon mukaan)

- 25-prosenttista propyleeniglykoli-1-monometyylieetteri-2-asetatti(PGMEA)
-liuosta, valmistettu edellä kuvatulla tavalla
40,0 paino-osaa dipentaerytritoliheksa-akrylaattia ((DPHA),
toimittaa yhtiö UCB Chemicals),
- 5 2,0 paino-osaa valokäynnistettä,
1,2 paino-osaa herkistettä, ja
120,0 paino-osaa PGMEA:ta

- Kaikki operaatiot suoritetaan keltaisen valon alla. Koostumukset lisätään alumiinilevylle
- 10 sähköisellä applikaattorilla, jossa on lankavastuksellinen tanko. Liuotin poistetaan
kuumentamalla 2 min ajan 100 °C:ssa konvektiounissa. Kuivan kalvon paksuus on noin 2
µm. Standardisoitu testinegatiivikalvo, jossa on 21 eri optisen tiheyden omaavaa vaihetta
(Stouffer-vaiheharkko), sijoitetaan noin 100 µm:n ilmaraolla kalvon ja suojaopinnoitteen
väliin. Valotus suoritetaan käyttämällä 250 W ylisuurpaine-elohopealamppua (USHIO,
- 15 USH-250BY) 15 cm:n etäisyydellä. Kokonaisvalotusannos testinegatiivikalvolla on 500
mJ/cm² mitattuna optisella tehomittarilla (ORC UV-valomittari malli UV-M02, jossa on
UV-35-anturi). Valotuksen jälkeen valotettua kalvoa kehitetään 100 sekunnin ajan 30
°C:ssa 1-prosenttisella natriumkarbonaatin vesiliuoksella spraytyypistä kehityslaitetta
(Walter Lemmen, malli T21) käyttäen. Käytetyn herätejärjestelmän herkkyys
- 20 karakterisoidaan ilmoittamalla kehityksen jälkeen jäljelle jääneiden (ts. polymeroituneiden)
vaiheiden lukumäärä. Mitä suurempi vaiheiden lukumäärä on, sitä herkempi on testattu
järjestelmä. Tulokset luetellaan taulukossa 3.



Taulukko 3

Valokäynniste esimerkistä	Herkiste	Jäljentyneiden vaiheiden lukumäärä 500 mJ/cm ² :lla valotuksen jälkeen
1	-	10
1	S-2	12
2	S-1	10
2	S-2	12
3	S-1	10
3	S-2	11
4	S-1	9
4	S-2	11
5	S-1	10
5	S-2	13
6	S-1	9
6	S-2	11
10	S-2	10
11	S-1	9
11	S-2	11
12	S-1	10
12	S-2	10
13	S-2	10
15	S-2	9
16	S-2	9
17	S-2	9
18	S-2	10
19	S-1	9

19	S-2	9
20	S-1	9
20	S-2	10
21	S-2	10
23	S-2	10
24	S-1	9
24	S-2	10
25	S-2	9
26	S-2	9
27	S-1	10
27	S-2	11
28	S-2	9
30	S-2	10

RECEIVED

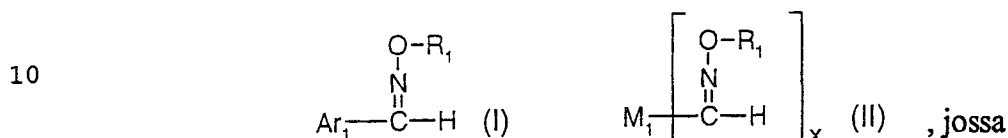
2000

Patenttivaatimukset

1. Emäksellä kehitettävissä oleva, valoherkkä koostumus,

t u n n e t t u siitä, että se käsittää

- 5 (A) ainakin yhtä emäsluukoista sideainehartsia, esipolymeeria tai monomeerikomponenttia;
(B) ainakin yhtä kaavan I tai II mukaista yhdistettä



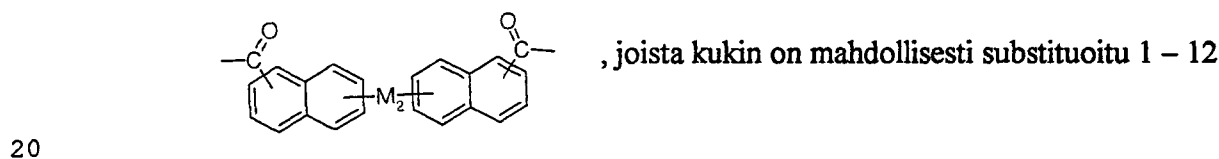
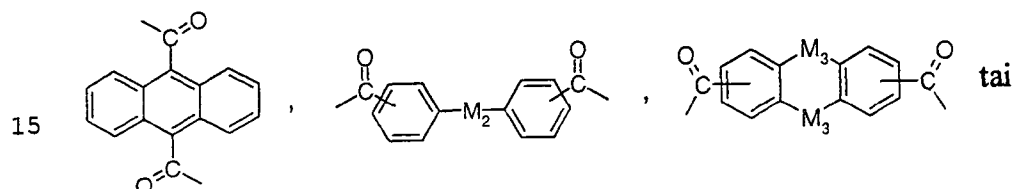
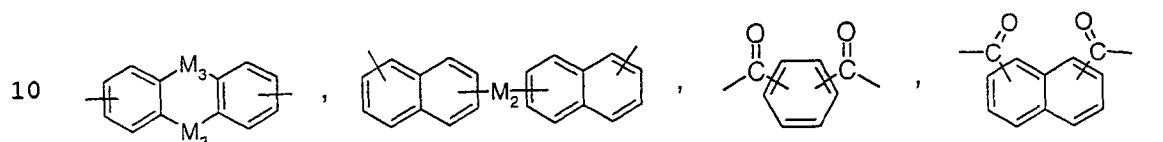
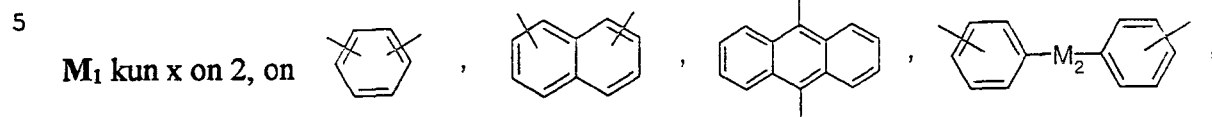
- 15 R_1 on C_4 - C_9 sykloalkanoyyli, C_3 - C_{22} alkenoyyli, C_1 - C_{20} alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, CN tai fenyyl; tai R_1 on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, halogeeni, CN, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_1 on C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyli tai bentsyylioksikarbonyyli; tai fenoksikarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli tai halogeeni;

- 20 Ar_1 on C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli, jotka molemmat radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoitu 1 – 12 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{20} alkyyli, bentsyyli, C_1 - C_{20} alkanoyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli; tai mainittu C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli on substituoitu fenyylillä tai bentsoyylillä, jotka kumpikin on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai mainittu C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli on substituoitu C_2 - C_{12} alkoksikarbonyylillä, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai mainittu C_6 - C_{20} aryyli tai C_6 - C_{20} aryloyyli on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta

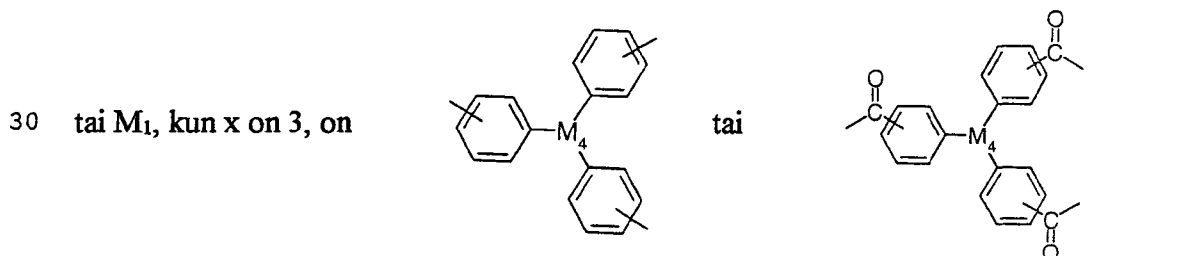
- 30 C_6 - C_{20} aryyli- tai C_6 - C_{20} aryloyyli ryhmän aryyli renkaan muiden substituenttien tai C_6 - C_{20} aryyli- tai C_6 - C_{20} aryloyyli ryhmän aryyli renkaan yhden hiili atomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

- 35 tai Ar_1 on C_3 - C_9 heteroaryyli, edellyttäen, että R_1 on asetyyli, joka mainittu C_3 - C_9 heteroaryyli on substituoimaton tai substituoitu 1 – 7 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{20} alkyyli, bentsyyli, C_1 - C_{20} alkanoyyli tai C_3 - C_8 sykloalkyyli; tai mainittu C_3 - C_9 heteroaryyli on substituoitu fenyylillä tai bentsoyylillä, jotka kumpikin on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai mainittu C_3 - C_9 heteroaryyli on substituoitu C_2 - C_{12} alkoksikarbonyylillä, jonka mahdollisesti keskeyttää

yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai mainittu C₆-C₂₀aryyli tai C₆-C₂₀aryloyyli on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆; x on 2 tai 3;



kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli tai bentsyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; C₁-C₁₂alkanoyyli; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OH, fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;



joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu 1 – 12 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; bentsoyyli, bentsoyyli, C₁-C₁₂alkanoyyli; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla hydroksyyli-ryhmä,

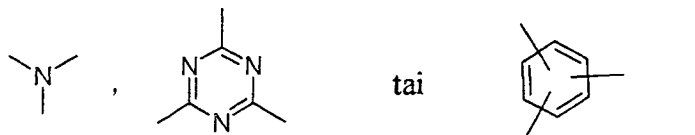
fenoksikarbonyyli, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_3R_6 ;

M_2 on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, - NR_3 -, -(CO)-, C_1 - C_{12} alkyleeni, sykloheksyleeni, fenyleeni, naftyleeni, -(CO)O-(C_2 - C_{12} alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH_2CH_2O) $_n$ -(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂-alkyleeni)-(CO)-; tai M_2 on C_4 - C_{12} alkyleeni tai C_4 - C_{12} alkyleenidioksi-, joista

5 kummankin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai - NR_3 -;

M_3 on suora sidos, - CH_2 -, -O-, -S-, -SS-, - NR_3 tai -(CO)-;

M_4 on



10

R_3 on vety tai C_1 - C_{20} alkyyli; tai R_3 on C_2 - C_{12} alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C_3 - C_6 alkeenioksi, - OCH_2CH_2CN , - $OCH_2CH_2(CO)O(C_1$ - C_4 alkyyli), -O(CO)- C_1 - C_4 alkyyli, -O(CO)-fenyli, -(CO)OH, -(CO)O(C_1 - C_4 alkyyli), -N(C_1 - C_4 alkyyli) $_2$,
 15 -N(CH_2CH_2OH) $_2$, -N[CH_2CH_2O -(CO)- C_1 - C_4 alkyyli] $_2$ tai morfolinyyli; tai R_3 on C_2 - C_{12} alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R_3 on -(CH_2CH_2O) $_{n+1}H$, -(CH_2CH_2O) $_n$ (CO)- C_1 - C_8 alkyyli, C_1 - C_8 alkanoyyli, C_3 - C_{12} alkenyli, C_3 - C_6 alkenoyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli; tai R_3 on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, halogeeni, -OH tai C_1 - C_4 alkoksi; tai R_3 on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, -OH, C_1 - C_{12} alkyyli, C_1 - C_{12} alkoksi, fenyyli- C_1 - C_3 alkoksi, fenoksi, C_1 - C_{12} alkyyliisulfanyyli, fenyyliisulfanyyli, -N(C_1 - C_{12} alkyyli) $_2$, difenyyliamino tai -(CO) R_7 ; tai R_3 on fenyyli- C_1 - C_3 alkyyli tai $Si(C_1$ - C_6 alkyyli) $_r$ (fenyyli) $_{3-r}$;

r on 0, 1, 2 tai 3;

25 n on 1 - 20;

R_4 on vety, C_1 - C_{20} alkyyli, C_3 - C_{12} alkenyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 alkyyli; C_2 - C_8 alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C_3 - C_6 alkeenioksi, - OCH_2CH_2CN , - $OCH_2CH_2(CO)O(C_1$ - C_4 alkyyli), -O(CO)- C_1 - C_4 alkyyli, -O(CO)-fenyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C_1 - C_4 alkyyli); tai R_4 on C_2 - C_{12} alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O- tai -S-; tai R_4 on -(CH_2CH_2O) $_{n+1}H$, -(CH_2CH_2O) $_n$ (CO)- C_1 - C_8 alkyyli, C_2 - C_8 alkanoyyli, C_3 - C_{12} alkenyli, C_3 - C_6 alkenoyyli; tai R_4 on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_1 - C_{12} alkoksi tai -(CO) R_7 ;

R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety, C_1 - C_{20} alkyyli, C_2 - C_4 hydroksialkyyli, C_2 - C_{10} alkoksialkyyli, C_3 - C_5 alkenyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 alkyyli, C_1 - C_4 alkanoyyli, C_3 - C_{12} alkenoyyli, bentsoyyli; tai ovat fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C_1 - C_{12} alkyyli tai C_1 - C_{12} alkoksi; tai R_5 ja R_6 yhdessä ovat C_2 - C_6 alkyleeni, jonka mahdollisesti keskeyttää -O- tai - NR_3 ja/tai joka on

mahdollisesti substituoitu substituentilla hydroksyyli, C₁-C₄alkoksi, C₂-C₄alkanoyylioksi tai bentsoyylioksi;

R₇ on vety, C₁-C₂₀alkyyli; tai on C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla halogeeni, fenyyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli),

5 -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyl, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₇ on

C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₇ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H,

-(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli, C₃-C₁₂alkenyyl tai C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, -OH,

C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyyliisulfanyyl, fenyylisulfanyyl,

10 -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂ tai difenyylamino;

ja

(C) valopolymeroituvaa yhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valoherkkä koostumus, t u n n e t t u siitä, että

15 komponentti (B) on kaavan I tai II mukainen yhdiste, jossa

R₁ on C₂-C₄alkanoyyl;

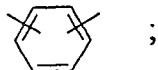
Ar₁ on fenyyl tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C₁-C₈alkyyli, NR₅R₆ tai OR₃, jolloin substituentit OR₃, mahdollisesti

muodostavat radikaalien R₃ kautta fenyyl- tai naftyyliin muiden substituenttien kanssa

20 5- tai 6-jäsenisiä renkaita; tai Ar₁ on 2-furyyl, 2-pyrrolyyl, 2-tienyyli, 3-indolyyl,

edellyttäen, että R₁ on asetyyl;

M₁ on



25 x on 2;

R₃ on C₁-C₂₀alkyyli; tai R₃ on C₂-C₁₂alkyyli, joka on substituoitu substituentilla OH,

-O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -N(C₁-C₄alkyyli)₂, -N(CH₂CH₂OH)₂, -N[CH₂CH₂O-(CO)-C₁-

C₄alkyyli]₂ tai morfolinyyl; tai R₃ on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-;

tai R₃ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H tai -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₄alkyyli;

30 n on 1 - 3; ja

R₅ ja R₆ ovat C₁-C₄alkyylejä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valoherkkä koostumus, t u n n e t t u siitä, että

oligomeeri tai polymeeri (A) on sideainepolymeeri, erityisesti (met)akrylaatin ja

35 (met)akryylihapon kopolymeeri, tai hartsi, joka on saatu tyydyttyneen tai tyydyttymättömän

moniemäksisen happoanhydridin reaktiolla epoksiyhdisteen ja tyydyttymättömän

monokarboksylihapon reaktiotuotteen kanssa, tai on karboksyyliyhdisteen sisältävän hartsin

ja α,β-tyydyttymättömän kaksoissidoksen ja epoksiyhdisteen sisältävän tyydyttymättömän

yhdisteen välillä muodostunut additiotuote.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valoherkkä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää komponenttien (A), (B) ja (C) lisäksi ainakin yhtä valoherkisteyhdistettä (D).

5

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen valoherkkä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 100 paino-osaa komponenttia (A), 0,015 - 120 paino-osaa komponenttia (B), 5 - 500 paino-osaa komponenttia (C) ja 0,015 - 120 paino-osaa komponenttia (D).

10 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valoherkkä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää muita lisäaineita (E), jotka on valittu joukosta epoksiyhdisteet, lämpöpolymeroitumisen estäjät, epäorgaaniset täyteaineet, väriaineet, epoksikovetusaineet, amiinit, ketjunsirtoaineet, lämpöradikaali-initiaattorit, fotopelkistyvät värit, optiset kirkasteet, sakeutusaineet, vaahtoamisenestoaineet ja tasoitusaineet, erityisesti
15 epäorgaaniset täyteaineet.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valoherkkä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi epoksiyhdistettä, jonka molekyylissä on ainakin kaksi epoksiryhmää.

20 8. Juotteenestopinnoite, t u n n e t t u siitä, että se käsittää minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 10 mukaista koostumusta.

9. Värisuodatinestopinnoite, t u n n e t t u siitä, että se käsittää minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 10 mukaista koostumusta.

25

10. Menetelmä etyleenisesti tyydyttymättömiä kaksoissidoksia sisältävien yhdisteiden fotopolymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että, mitä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaista koostumusta säteilytetään sähkömagneettisella säteilyllä alueella 150 - 600 nm.

30 11. Päälystetty alusta, t u n n e t t u siitä, että sen ainakin yksi pinta on päälystetty minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaisella koostumuksella.

12. Menetelmä kohokuvien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että, patenttivaatimuksen 11 mukaista päälystettyä alustaa alistetaan kuviomaiselle valotukselle sähkömagneettisella
35 säteilyllä alueella 150 - 600 nm, ja poistetaan sitten valottumattomat osat liuottimella.

13. Menetelmä kuvien muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

(1) sekoitetaan minkä hyvänsä patenttivaatimuksista 1 - 10 mukaisen koostumuksen komponentit,

(2) lisätään tulokseksi saatua koostumusta alustalle,

5 (3) liuotin, mikäli sitä on läsnä, haihdutetaan korotetussa lämpötilassa,

(4) päällystetty alusta alistetaan kuviomaisesti säteilylle,

(5) säteilytetty näyte kehitetään vesipitoisella alkaliliuoksella täten poistaen kovettumattomat alueet ja

(6) näyte kovetetaan lämmöllä.

