

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 20002730 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 20002730

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 251/36 (2006.01)
C07C 251/38 (2006.01)
C07C 251/40 (2006.01)
C07C 251/52 (2006.01)
C07C 251/54 (2006.01)
C07C 323/47 (2006.01)
C07D 333/22 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
G03F 7/031 (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) Etu oikeus - Prioritet - Priority

15.12.1999 EP 99811160P 17.07.2000 EP 00810629P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kunitomo, Kazuhiko, Osaka 569-1123, JAPANI, (JP)
2 • Oka, Hidetaka, Hyogo 665, JAPANI, (JP)
3 • Ohwa, Masaki, Kobe City 657, JAPANI, (JP)
4 • Tanabe, Junichi, Hyogo 665-0864, JAPANI, (JP)
5 • Kura, Hisatoshi, Hyogo 665, JAPANI, (JP)
6 • Birbaum, Jean-Luc, 4102 Binningen, SVEITSI, (CH)

(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

Oksiimesteri-valokäynnisteet

Oximester-fotoinitiatorer

Oksiimiesterivalokäynnisteet - Oximesterfotoinitiatorer

- Keksintö koskee uusia oksiimiesteriyhdisteitä ja niiden käyttöä valokäynnisteinä (fotoimitiaattoreina) valopolymeroituissa koostumuksissa.

US-patenttijulkaisusta 3558309 tiedetään, että tietyt oksiimiesterijohdannaiset ovat valokäynnisteitä. US-patenttijulkaisussa 4255513 kuvataan oksiimiesteriyhdisteitä.

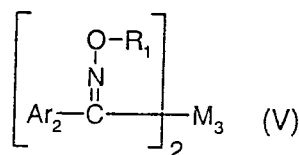
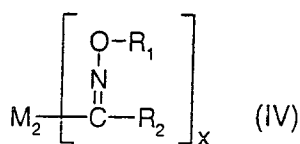
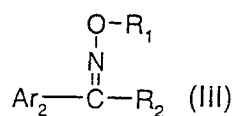
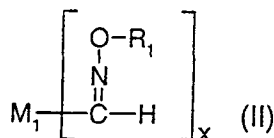
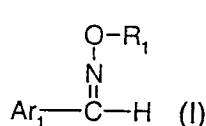
US-patenttijulkaisussa 4202697 kuvataan akryyliaminosubstituoituja oksiimiesteriä.

- JP-patenttijulkaisussa 7-140658 A ja julkaisuissa Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4, Han'guk Somyu Konghakhoechi 1990, 27(9), 672-85, Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7 ja European Polymer Journal, 1970, 933-943 kuvataan joitakin aldoksiimiesteriyhdisteitä.

- US-patenttijulkaisussa 4590145 ja JP-patenttijulkaisussa 61-24558-A kuvataan useita bentsofenonioksiimiesteriyhdisteitä. Julkaisuissa Chemical Abstract No. 96:52526c, J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964), J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41 (5) 573-8, (1994), JP 62-273259-A (= Chemical Abstract 109:83463w), JP 62-286961-A (= Derwent No. 88-025703/04), JP 62-201859-A (= Derwent No. 87-288481/41), JP 62-184056-A (= Derwent No. 87-266739/38), US 5019482 ja J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269 (1997) kuvataan joitakin p-alkoksifenyylioksiimiesteriyhdisteitä.

Valopolymerointiteknologiassa on edelleen tarvetta hyvin reaktiivisia, helposti valmistettavia ja helposti käsiteltäviä valokäynnisteitä kohtaan. Lisäksi sellaisten uusien valokäynnisteiden on täytettävä teollisuuden asettamat korkeat ominaisuus-, kuten esimerkiksi lämmönkestävyys- ja varastoinninkestävyysvaatimukset.

Yllättäen keksittiin, että kaavojen I, II, III, IV ja V mukaisilla yhdisteillä

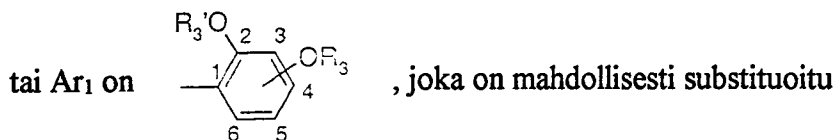


, joissa

1

1

1

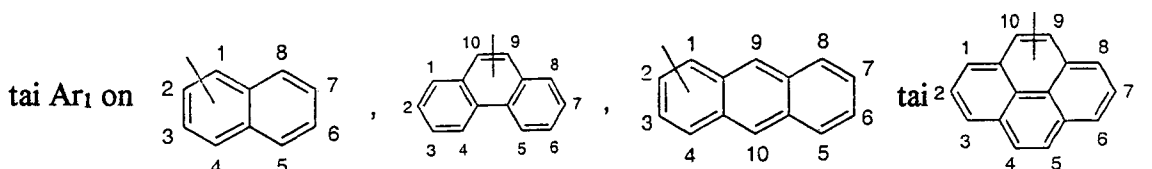


- 5 1 - 3 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, bentsyyli, OR₃, SOR₄ tai SO₂R₄, jolloin substituentit OR₃ ja/tai OR₃' mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃ ja/tai R₃' kautta fenyyliarenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyyliarenkaan yhden hiiliatomin kanssa 6-jäsenisen renkaan;

edellyttäen, että

- 10 (vii) jos Ar₁ on 2,4-dimetoksifenyyli, R₁ ei ole asetyyli tai bentsoyyli;
 (viii) jos Ar₁ on 3,5-dibromi-2,4-dimetoksifenyyli, R₁ ei ole klooriasetyyli; ja
 (ix) jos Ar₁ on 2,5-dimetoksifenyyli, 2-asetyylioksi-3-metoksifenyyli, 2,4,5-trimetoksifenyyli, 2,6-diasetoksi-4-metyylifenyyli tai 2,6-diasetoksi-4-asetoksimetyylifenyyli, R₁ ei ole asetyyli;

15



- 20 joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; tai joista kukin on substituoitu fenyyliillä tai fenyyliillä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu substituentilla bentsyyli, bentsoyyli, C₂-C₁₂alkanoyyli; C₂-C₁₂alkoksykarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksykarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fuusoidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

edellyttäen, että

- 30 (x) Ar₁ ei ole 1-naftyyli, 2-naftyyli, 2-metoksi-1-naftyyli, 4-metoksi-1-naftyyli, 2-hydroksi-1-naftyyli, 4-hydroksi-1-naftyyli, 1,4-diasetyylioksi-2-naftyyli, 1,4,5,8-tetrametoksi-2-naftyyli, 9-fenantryyli, 9-antryyli; ja

- (xi) jos Ar₁ on 10-(4-kloorifenyyli)-9-antryyli, R₁ ei ole pivaloyyli;

35 tai Ar₁ on bentsoyyli, naftaleenikarbonyyli, fenantreenikarbonyyli, antraseenikarbonyyli tai pyreenikarbonyyli, joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyli, tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on

substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä, fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ ja NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃,
 5 R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta aromaattisessa fuusioidussa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusioidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita; edellyttäen, että

(xii) jos Ar₁ on bentsoyyli, R₁ ei ole asetyyli, bentsoyyli tai 4-metyylibentsoyyli;

(xiii) jos Ar₁ on 4-bentsoyylioksibentsoyyli tai 4-kloorimetyylibentsoyyli, R₁ ei ole bentsoyyli;

(xiv) jos Ar₁ on 4-metyylibentsoyyli, 4-bromibentsoyyli tai 2,4-dimetyylibentsoyyli, R₁ ei ole asetyyli;

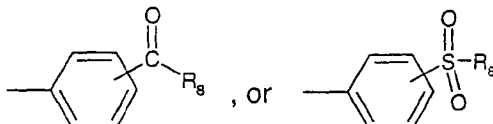
tai Ar₁ on 3,4,5-trimetoksifenyyli tai fenoksifenyyli;

tai Ar₁ on bifenylyyli, joka on mahdollisesti substituoitu 1 – 9 kertaa substituentilla

15 halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₄-C₉sykloalkanoyyli, -(CO)OR₃, -(CO)NR₅R₆, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ ja/tai NR₅R₆, jolloin substituentit C₁-C₁₂alkyyli, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien C₁-C₁₂alkyyli, R₃, R₄, R₅, R₈ ja/tai R₆ kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

20 edellyttäen, että

(xv) jos Ar₁ on 2-bifenylyyli, R₁ ei ole bentsoyyli;

tai Ar₁ on , jotka molemmat on

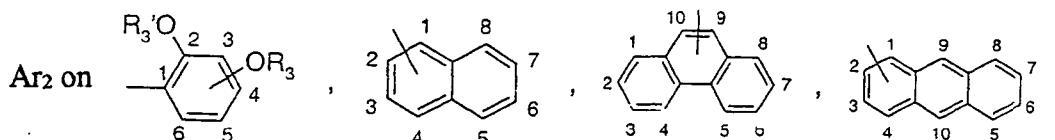
mahdollisesti substituoitu 1 - 4 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-

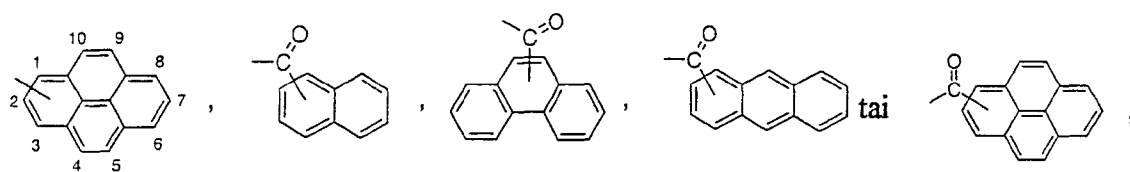
C₈sykloalkyyli, bentsyyli, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai NR₅R₆

mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fenyylirenkaassa olevien

30 muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin tai substituentin R₈ kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar₁ on tienyyli tai 1-metyyli-2-pyrrolyyli; edellyttäen, että R₁ on asetyyli;





5

joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, fenyyl; fenyyl, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C_2 - C_{12} alkanoyylillä; C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai

10

useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla

hydroksyyli-ryhmällä; 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 fuusioidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusioidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

15

edellyttäen, että

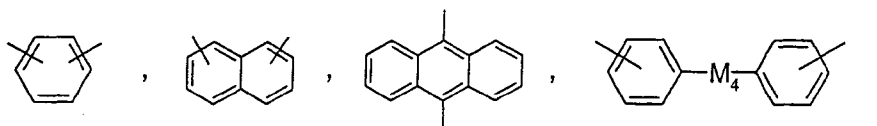
(xvi) jos Ar_2 on 1-naftyyli, 2-naftyyli tai 1-hydroksi-2-naftyyli, R_2 ei ole metyyli, etyyli, n-propyyli, butyyli, fenyyl tai CN;

(xvii) jos Ar_2 on 2-hydroksi-1-naftyyli, 2-asetoksi-1-naftyyli, 3-fenantryyli, 9-fenantryyli tai 9-antryyli, R_2 ei ole metyyli; ja

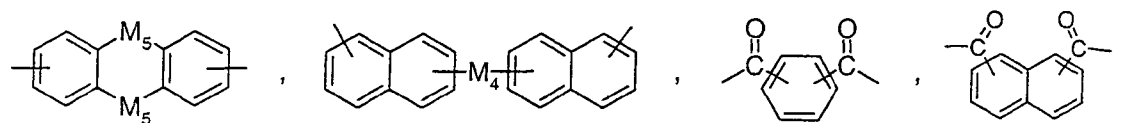
20

(xviii) jos Ar_2 on 6-metoksi-2-naftyyli, R_1 ei ole $(CH_3)_3CCO$ tai 4-klooribentsoyyl; x on 2 tai 3;

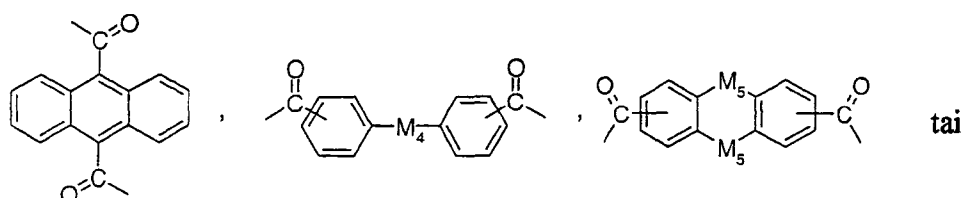
M_1 kun x on 2, on



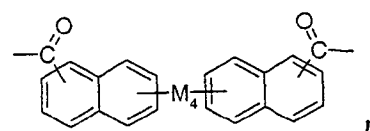
25



30



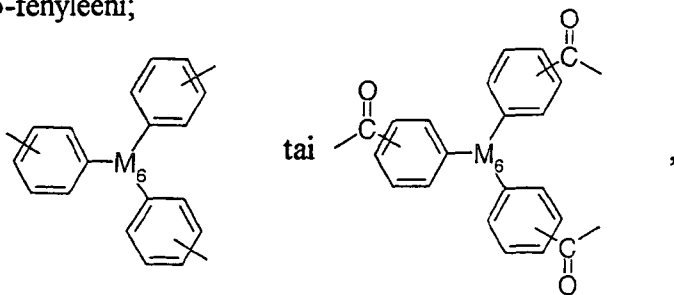
35



joista kukin on mahdollisesti substituoitu 1 - 8 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai jotka kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai jotka kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆; edellyttäen, että

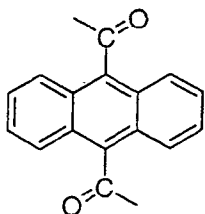
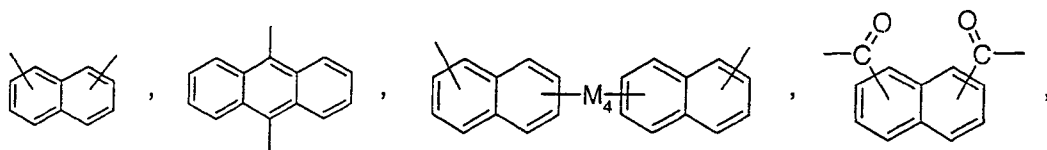
(xix) M₁ ei ole 1,3-fenyleeni, 1,4-fenyleeni, 1-asetoksi-2-metoksi-4,6-fenyleeni tai 1-metoksi-2-hydroksi-3,5-fenyleeni;

M₁, kun x on 3, on

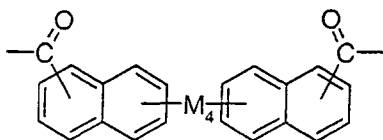


joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu 1 - 12 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

M₂ on



tai

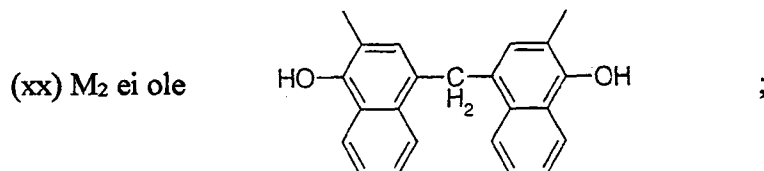


, joista kukin

on mahdollisesti substituoitu 1 - 8 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä

tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi-O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

5 edellyttäen, että

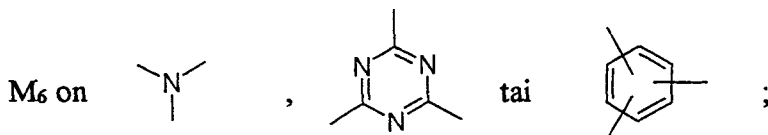


10

M₃ on C₁-C₁₂alkyleeni; sykloheksyleeni, fenyleeni, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-; n on 1 - 20;

15 M₄ on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni, fenyleeni, naftyleeni, C₂-C₁₂alkyleenidioksi, C₂-C₁₂alkyleenidisulfanyyli, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-; tai M₄ on C₄-C₁₂alkyleeni tai C₄-C₁₂alkyleenidioksi, joista kunkin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

20 M₅ on suora sidos, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃ tai -(CO)-;



25 M₇ on -O-, -S-, -SS- tai -NR₃-; tai M₇ on -O(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)NR₃- tai C₂-C₁₂alkyleenidioksi-, joista kunkin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

R₃ on vety tai C₁-C₂₀alkyyli; tai R₃ on C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyl, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); 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-C₁₂alkenyyl, C₃-C₆alkenoyyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; tai R₃ on bentsoyyl, 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 tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenyyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenyyli)_{3-r}; r on 0, 1, 2 tai 3;

R₃' on C₁-C₂₀alkyyli; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN,

- C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₃' on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₃' on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenyli, C₃-C₆alkenoyyli, 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 tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenyyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)₄(fenyyli)₃₋₄; R₄ on vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₃-C₁₂alkenyli, 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)-fenyli, -(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, bentsoyyli, C₃-C₁₂alkenyli tai C₃-C₆alkenoyyli; tai R₄ on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenyyli-C₁-C₃alkyylioksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂, difenyyliamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ tai (CO)N(R₇)₂; R₅ ja R₆ ovat toisistaan riippumatta vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₂-C₄hydroksialkyyli, C₂-C₁₀alkoksialkyyli, C₃-C₅alkenyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyli-C₁-C₃alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenoyyli, bentsoyyli; tai R₅ ja R₆ ovat fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi tai -(CO)R₇; tai R₅ ja R₆ yhdessä ovat C₂-C₆alkyleeni, jonka mahdollisesti keskeyttää -O- tai -NR₃ ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu hydroksyyllillä, C₁-C₄alkoksilla, C₂-C₄alkanoyylioksilla tai bentsoyylioksilla; ja
- R₇ on vety, C₁-C₂₀alkyyli; 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)-fenyli, -(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-C₁₂alkenyli, C₃-C₈sykloalkyyli; tai on fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, -OH, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂ tai difenyyliamino;
- R₈ on C₁-C₁₂alkyyli, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, fenyyli, CN, -OH, -SH, C₁-C₄alkoksi, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₈ on C₃-C₆alkenyli; tai fenyyli, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, halogeeni, CN, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; on odottamattoman hyvä teho valopolymerointireaktioissa.

Substituoiduissa fenyyliiradikaaleissa on 1 - 4, esimerkiksi 1, 2 tai 3, erityisesti 2 substituenttia. Fenyyliirenkaassa olevat substituentit ovat edullisesti fenyyliirenkaan 4-asemissa tai 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- tai 2,4,6-muodostelmassa.

- 5 Substituoiduissa aryyliiradikaaleissa Ar_1 ja Ar_2 on 1 - 9 tai vastaavasti 1 - 7 substituenttia. On selvää, ettei määritellyssä aryyliiradikaalissa voi olla useampia substituentteja kuin aryyliirenkaassa on vapaita asemia. Radikaaleissa on 1 - 9, esimerkiksi 1 - 6 tai 1 - 4, erityisesti 1, 2 tai 3 substituenttia.

- 10 C_1 - C_{20} alkyyli on suoraketjuinen tai haaroittunut ja on esimerkiksi C_1 - C_{18} -, C_1 - C_{14} -, C_1 - C_{12} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - tai C_1 - C_4 alkyyli tai C_4 - C_{12} - tai C_4 - C_8 alkyyli. 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.

15

Ryhmillä C_2 - C_{20} alkyyli, C_1 - C_{12} alkyyli, C_2 - C_{12} alkyyli, C_1 - C_6 alkyyli, C_2 - C_6 alkyyli ja C_1 - C_4 alkyyli on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C_1 - C_{20} alkyyllillä edellä.

- 20 C_2 - C_{20} alkyylin, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-, keskeyttää esimerkiksi 1 - 9, 1 - 5, 1 - 3 tai 1 tai 2 atomia -O-. Kahta O-atomia erottaa toisistaan ainakin kaksi metyleeniryhmää, ts. etyleeni. Alkyyliiryhmät ovat suoraketjuisia tai haaroittuneita. Esimerkiksi seuraavia rakenneyksiköitä esiintyy: $-CH_2CH_2O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, jossa $y = 1 - 9$, $-(CH_2-CH_2O)_7-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ tai $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$. C_2 - C_6 alkyyli, jonka keskeyttää 1 tai 2 atomia -O-, on esimerkiksi $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2OCH_2CH_3$ tai $-CH_2CH_2O-CH_2CH_3$.

C_2 - C_4 hydroksialkyyli tarkoittaa C_2 - C_4 alkyyliä, joka on substituoitu yhdellä tai kahdella O-atomilla. Alkyyliiradikaali on suoraketjuinen tai haaroittunut. Esimerkkejä ovat 2-hydroksietyyli, 1-hydroksietyyli, 1-hydroksipropyyli, 2-hydroksipropyyli, 3-hydroksipropyyli, 1-hydroksibutyli, 4-hydroksibutyli, 2-hydroksibutyli, 3-hydroksibutyli, 2,3-dihydroksipropyyli tai 2,4-dihydroksibutyli.

C_3 - C_8 sykloalkyyli on esimerkiksi syklopropyyli, syklobutyli, syklopentyyli, sykloheksyyli, syklo-oktyli, erityisesti syklopentyyli ja sykloheksyyli.

C_1 - C_4 alkoksi 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 asti samat merkitykset kuin C₁-C₂₀alkyyllillä edellä.

Esimerkkejä ovat metoksimetyyli, metoksietyyli, metoksipropyyli, etoksimetyyli, etoksietyyli, etoksipropyyli, propoksimetyyli, propoksietyyli, propoksipropyyli.

5

C₂-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 asetyyli, propionyyli, butanoyyli, isobutanoyyli, pentanoyyli, heksanoyyli, heptanoyyli, oktanoyyli, nonanoyyli, dekanoyyli, dodekanoyyli, tetradekanoyyli, pentadekanoyyli,

10 heksadekanoyyli, oktadekanoyyli, ikosanoyyli, edullisesti asetyyli.

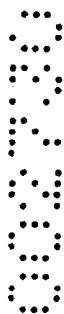
Ryhmillä C₁-C₁₂alkanoyyli, C₂-C₁₂alkanoyyli, C₁-C₈alkanoyyli, C₂-C₈alkanoyyli ja C₂-C₄alkanoyyli on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C₂-C₂₀alkanoyyllillä edellä.

15

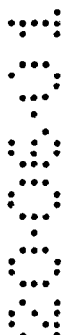
C₄-C₉sykloalkanoyyli on esimerkiksi syklopropanoyyli, syklobutanoyyli, syklopentanoyyli, sykloheksanoyyli tai syklo-oktanoyyli.

C₂-C₄alkanoyyliksi on suoraketjuinen tai haaroittunut, esimerkiksi asetyyliksi, propionyyliksi, butanoyyliksi tai isobutanoyyliksi, edullisesti asetyyliksi.

20



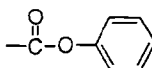
C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli on suoraketjuinen tai haaroittunut ja on esimerkiksi metoksikarbonyyli, etoksikarbonyyli, propoksikarbonyyli, n-butylioksikarbonyyli, isobutylioksikarbonyyli, 1,1-dimetyylipropoksikarbonyyli, pentyylioksikarbonyyli, 25 heksyylioksikarbonyyli, heptylioksikarbonyyli, oktylioksikarbonyyli, nonyylioksikarbonyyli, dekylioksikarbonyyli tai dodekylioksikarbonyyli, erityisesti metoksikarbonyyli, etoksikarbonyyli, propoksikarbonyyli, n-butylioksikarbonyyli tai isobutylioksikarbonyyli, edullisesti metoksikarbonyyli.



30 C₂-C₆alkoksikarbonyyllillä on vastaavaan C-atomien lukumäärään asti samat merkitykset kuin C₂-C₁₂alkoksikarbonyyllillä edellä.

C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-, on suoraketjuinen tai haaroittunut. Kahta O-atomia erottaa toisistaan ainakin kaksi metyleeniryhmää, ts. etyleeni.

35

Fenoksikarbonyyli on  . Substituoiduissa fenoksikarbonyyliradikaaleissa

on 1 - 4, esimerkiksi 1, 2 tai 3, erityisesti 2 tai 3 substituenttia. Fenyyliirenkaassa olevat

substituentit ovat edullisesti 4-asemassa tai 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- tai 2,4,6-asemassa, erityisesti 4- tai 3,4-asemassa.

Fenyyl-C₁-C₃alkyyli on esimerkiksi bentsyyli, fenyylityyli, α -metyylibentsyyli tai α,α -dimetylibentsyyli, erityisesti bentsyyli.

C₃-C₁₂alkenyyliradikaalit voivat olla mono- tai polytydyttymättömiä ja ovat esimerkiksi allyyli, metallyyli, 1,1-dimetyyliallyyli, 1-butenyyli, 3-butenyyli, 2-butenyyli, 1,3-pentadienyyli, 5-heksenyyli, 7-oktenyyli tai dodekenyyli, erityisesti allyyli.

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

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

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

20

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

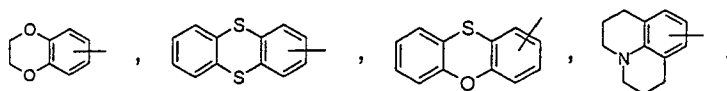
Fenoksifenyli on 2-fenoksifenyli, 3-fenoksifenyli tai 4-fenoksifenyli.

Bifenylyyli on 2-bifenylyyli, 3-bifenylyyli tai 4-bifenylyyli.

Tienyyli on 1-tienyyli tai 2-tienyyli.

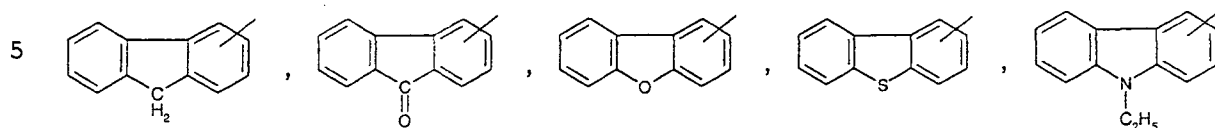
Jos fenyylirenkaassa ovat substituentit OR₃, SR₄ ja NR₅R₆ muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita, saadaan rakenteita, jotka käsittävät 2 tai 4 rengasta (fenyylirengas mukaan lukien). Esimerkkejä ovat

35

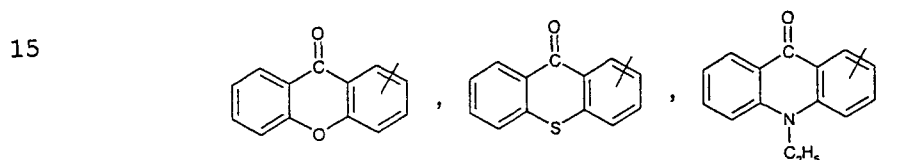


Jos bifenylyyliryhmässä ovat substituentit C₁-C₁₂alkyyli, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ muodostavat radikaalien C₁-C₁₂alkyyli, R₃, R₄, R₅, R₆ ja/tai R₈ kautta fenyylirenkaassa

olevien muiden substituenttien tai fenyyliin yhdessä hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita, saadaan rakenteita, jotka käsittävät 3 tai 4 rengasta (mukaan lukien bifenyyliryhmän). Esimerkkejä ovat

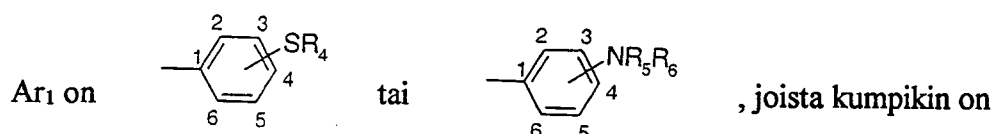


Jos $R_8(\text{CO})$ -fenyyliin yhdessä hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita, saadaan rakenteita, jotka käsittävät 2 tai 3 rengasta (mukaan lukien fenyyliin yhdessä hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita). Jos R_8 on fenyyli, esimerkkejä ovat

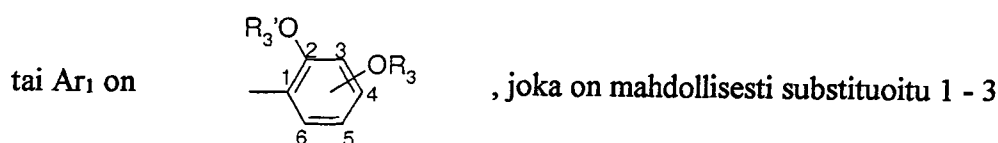


Edullisia ovat patenttivaatimuksen 1 kaavojen I ja II mukaiset yhdisteet, joissa

20 R_1 on C_2 - C_6 alkoksikarbonyyli tai bentsyylioksikarbonyyli; C_1 - C_{12} alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla tai fenyyllillä; tai R_1 on C_4 - C_6 alkenoyyli, edellyttäen, ettei kaksoissidos ole konjugoitunut karbonyyliryhmän kanssa; tai R_1 on bentsooyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla C_1 - C_6 alkyyllillä tai halogeenilla;



30 mahdollisesti substituoitu 1 - 4 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, OR_3 , SR_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 fenyyliin yhdessä hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;



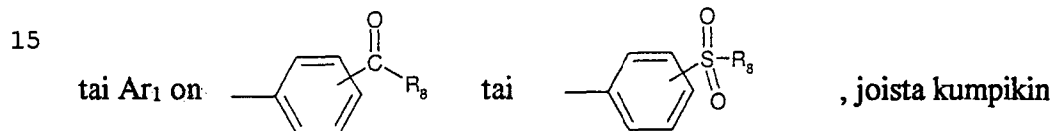
kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, OR_3 , jolloin substituentit OR_3 ja/tai OR_3' mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 ja/tai R_3' kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 6-jäsenisen renkaan;

tai Ar_1 on naftyyli, joka on substituimaton tai substituoitu 1 – 7 kertaa substituentilla

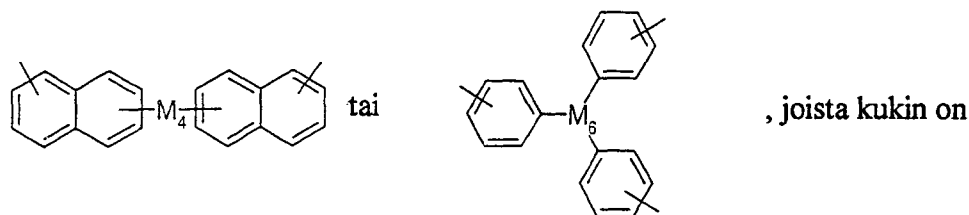
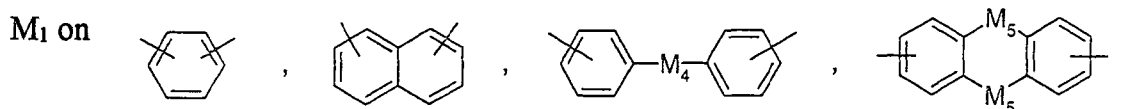
- 5 halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fuusioidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai naftyylirenkkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar_1 on bifenylyyli, joka on mahdollisesti substituoitu 1 – 9 kertaa substituentilla

- 10 halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 jolloin substituentit C_1 - C_{12} alkyyli, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien C_1 - C_{12} alkyyli, R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;



on mahdollisesti substituoitu 1 – 4 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, 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 fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin tai R_8 :n kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;



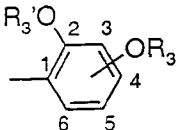
mahdollisesti substituoitu 1 – 8 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, fenyyl, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 .

Erityisen edullisia ovat kaavan I tai II mukaiset yhdisteet, joissa

R_1 on C_1 - C_{12} alkanoyyli, bentsoyyli tai C_2 - C_6 alkoksikarbonyyli;

Ar_1 on R_4S -fenyyli tai NR_5R_6 -fenyyli, joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu

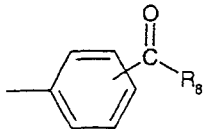
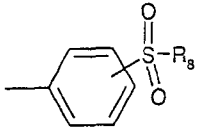
substituentilla C₁-C₈alkyyli,

OR₃, tai SR₄; tai Ar₁ on , joka on mahdollisesti substituoitu OR₃:lla; tai

5

Ar₁ on 1-naftyyli tai 2-naftyyli, joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai Ar₁ on 3,4,5-trimetoksifenyyli tai fenoksifenyyli; tai Ar₁ on bifenylyyli, joka on mahdollisesti substituoitu substituentilla C₁-C₁₂alkyyli, OR₃ ja/tai NR₅R₆, jolloin substituentit C₁-C₁₂alkyyli, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien C₁-C₁₂alkyyli, R₃, R₄, R₅, ja/tai R₆ kanssa fenyylirengaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirengaassa yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

10

tai Ar₁ on  tai , jotka molemmat

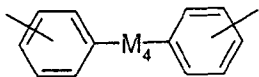
15

on mahdollisesti substituoitu OR₃:lla tai SR₄:llä, jolloin substituentit OR₃ tai SR₄ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃ ja/tai fenyylirengaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirengaassa yhden hiiliatomin tai substituentin R₈ kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

20

tai Ar₁ on tienyyli tai 1-metyyli-2-pyrrolyyli; edellyttäen, että R₁ on asetyyli; x on 2;

25

M₁ on , joka on mahdollisesti

substituoitu OR₃:lla;

M₄ on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, tai C₂-C₁₂alkyleenidioksi;

R₃ on C₁-C₈alkyyli, fenyyli tai fenyyli-C₁-C₃alkyyli;

R₃' on C₁-C₈alkyyli, C₃-C₁₂alkenyli tai fenyyli-C₁-C₃alkyyli;

R₄ on C₁-C₂₀alkyyli, fenyyli-C₁-C₃alkyyli, bentsoyyli; tai fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C₁-C₁₂alkyyli, fenyyli-C₁-C₃alkyylioksi, -(CO)R₇ tai -(CO)OR₇;

R₅ ja R₆ ovat toisistaan riippumatta vety, fenyyli-C₁-C₃alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli tai fenyyli;

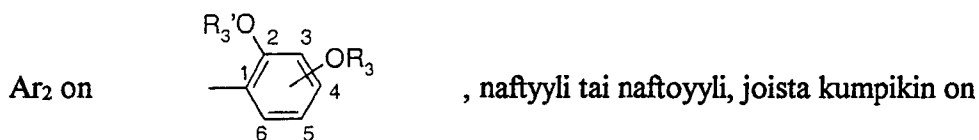
R₇ on C₁-C₂₀alkyyli tai fenyyli;

R₈ on fenyyli, joka on mahdollisesti substituoitu OR₃:lla.

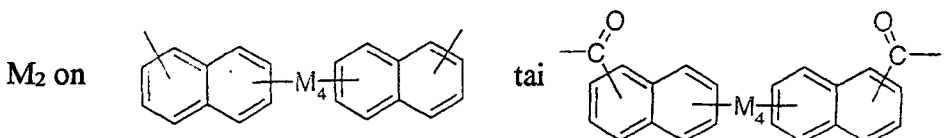
Edelleen edullisia ovat kaavan III, IV tai V mukaiset yhdisteet, joissa

R_1 on C_2 - C_6 alkoksikarbonyyli tai bentsyylioksikarbonyyli; C_1 - C_{12} alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla tai fenyyllillä; tai R_1 on C_4 - C_6 alkenoyyli, edellyttäen, ettei kaksoissidos ole konjugoitunut karbonyyliryhmän kanssa; tai R_1 on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla C_1 - C_6 alkyyllillä tai halogeenilla;

R_2 on fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, fenyyli, halogeeni, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_1 - C_{20} alkyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, OH, OR_3 ; fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ;



substituoimaton tai substituoitu 1 – 9 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, fenyyli, OR_3 , SR_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 fuusoidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai naftyylirenkään yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

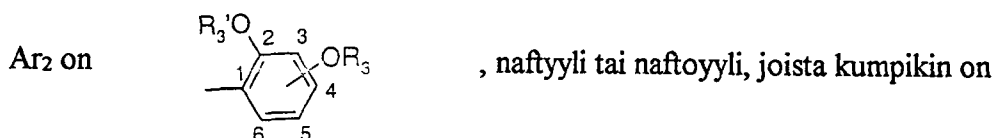


joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu 1 - 8 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, fenyyli, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; ja M_3 on C_1 - C_{12} alkyleeni tai fenyleeni.

Eräs toinen edullinen suoritusmuoto ovat kaavan III mukaiset yhdisteet, joissa

R_1 on C_1 - C_6 alkanoyyli tai bentsoyyli;

R_2 on C_1 - C_{20} alkyyli tai C_2 - C_{20} alkyyli;



substituoimaton tai substituoitu substituentilla OR_3 tai SR_4 ;

R_3 ja R_3' ovat C_1 - C_{20} alkyylijä; ja

R₄ on fenyyli.

- Erityisen edullisia keksinnön mukaisia yhdisteitä ovat 4-fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 2,5-dietoksi-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti,
- 5 2,6-dimetoksi-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 2,4,6-trimetoksi-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 2,3,4-trimetoksi-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 3-bentsyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 3-fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-(5-tert-butyli-2-metyyli-fenyylisulfanyyli)-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-(4-bentsoyylifenyylisulfanyyli)-
- 10 bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 2-etoksi-4-metyyli-5-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 2-oktyylioksi-4-metyyli-5-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-metoksi-3-fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 3-fenoksi-4-fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 3,4-bis-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 3-bentsyylisulfanyyli-
- 15 bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 4,8-dimetoksi-naftaleeni-1-karbaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-fenyylisulfanyyli-naftaleeni-1-karbaldehydioksiimi-O-asetatti, 6-metoksibifenyyli-3-karbaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-metoksi-bifenyyli-3-karbaldehydioksiimi-O-asetatti, 2-metoksi-5-(4-metoksibentsoyli)-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-oktyylioksi-bifenyyli-3-karbaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-difenyyliamino-
- 20 bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 9-okso-9.H.-tioksanteeni-2-karbaldehydioksiimi-O-asetatti, 9.H.-fluoreeni-2-karbaldehydioksiimi-O-asetatti, 2,4-bis-pentyylioksi-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 2,4,5-trimetoksi-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 4-(4-bentsyyliseksi-fenyylisulfanyyli)-bentsaldehydioksiimi-asetatti, 4-(naftalen-2-yylisulfanyyli)-bentsaldehydioksiimi-asetatti, 2-metoksi-4-metyylisulfanyyli-
- 25 bentsaldehydioksiimi-asetatti, tiantreeni-2-karbaldehydioksiimi-asetatti, 2-oktyylioksi-naftaleeni-1-karbaldehydioksiimi-asetatti, 5,5'-tiobis(2-bentsyylisubstituentti)-bentsaldehydioksiimi-O-asetatti, 5,5'-tiobis(2-metoksibentsaldehydioksiimi-O-asetatti) ja 4,4'-dietoksi-bifenyyli-3,3'-dikarbaldehydioksiimi-O,O'-diasetaatti.

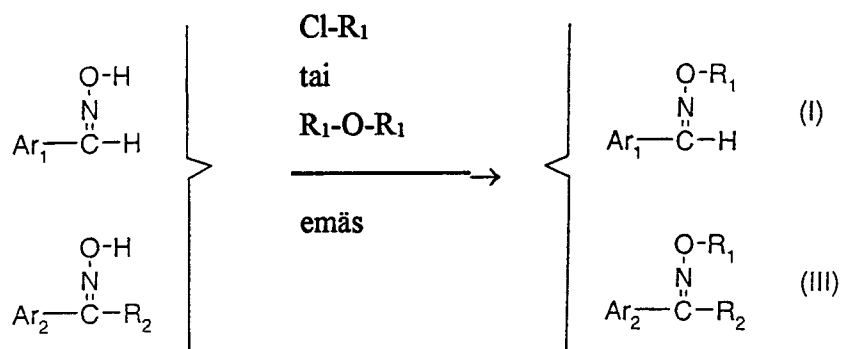
30 Edullisille kaavojen I ja II mukaisille yhdisteille on tunnusomaista, että ne sisältävät ainakin yhden alkyylitio- tai aryylitiosubstituentin (SR₄), alkyyliamino- tai aryyliaminosubstituentin (NR₅R₆), aryylisubstituentin, alkanoyyli- tai aroyylisubstituentin, tai ainakin kaksi alkoksi- tai aryylioksisubstituenttia (OR₃, OR_{3'}) ja samanaikaisesti fuusoidun aromaattisen renkaan aryyliiryhmässä liittyneenä oksiminoryhmän hiiliatomiin.

35 Kaavojen I, II, III, IV ja V mukaiset oksiimierit valmistetaan kirjallisuudessa kuvatuilla menetelmillä, esimerkiksi vastaavien oksiimien reaktiolla asyylikloridin tai anhydridin kanssa inertissä liuottimessa kuten esimerkiksi t-butyylimetyylieetterissä, tetrahydrofuraanissa

(THF) tai dimetyyliformamidissa emäksen, esimerkiksi trietyyliamiinin tai pyridiinin läsnä ollessa, tai emäksisessä liuottimessa kuten pyridiinissä.

5

10

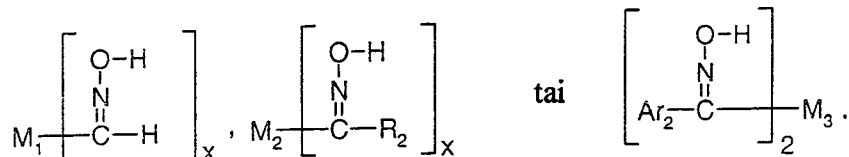


15

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

Kaavojen II, IV ja V mukaiset yhdisteet voidaan saada analogisesti sopivia oksiimeja lähtöaineina käyttämällä:

20



25

R_1 , Ar_1 , $\text{M}_1 - \text{M}_3$, R_2 , x ja Ar_2 ovat edellä määritellyt.

Lähtöaineina tarvittavat oksiimit voidaan saada erilaisilla menetelmillä, jotka kuvataan kemian standardioppikirjoissa (esimerkiksi teoksessa J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. painos, Wiley Interscience, 1992), tai erikoistutkielmissa, esimerkiksi 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 suolojen kanssa poolisissa liuottimissa kuten etanoli tai vesipitoinen etanoli. Tässä tapauksessa lisätään emästä kuten natriumasetaattia tai pyridiiniä reaktioseoksen pH-arvon kontrolloimiseksi. On hyvin tunnettua, että reaktion nopeus on pH-arvosta riippuva, ja että emästä voidaan lisätä alussa tai jatkuvatoimisesti reaktion aikana. Emäksenä ja/tai liuottimena tai apuliuottimena voidaan myös käyttää emäksisiä liuottimia kuten pyridiiniä. Reaktion lämpötila on yleensä seoksen palautusjäähdytyslämpötila, tavallisesti noin $60 - 120\text{ }^\circ\text{C}$.

35

Eräs toinen oksiimien mukava synteesi on "aktiivisten" metyleeniryhmien nitrosointi 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. Typpihapoketta muodostetaan tavallisesti natriumnitriitistä. Alkyylinitriitti voi olla esimerkiksi metyylinitriittiä, etyylinitriittiä, isopropylinitriittiä, butyylinitriittiä tai isoamyylinitriittiä.

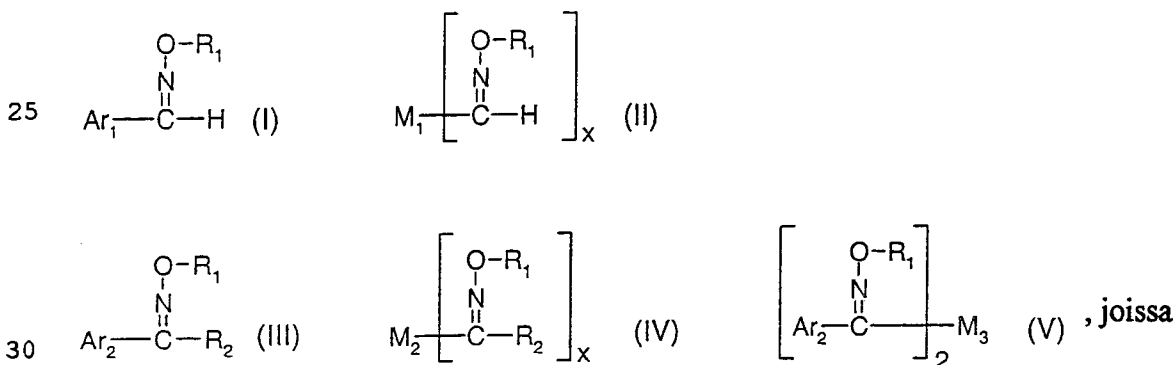
10

Jokainen oksiimiesteriryhmä voi esiintyä kahdessa konfiguraatiossa, (Z) tai (E). On mahdollista erottaa isomeerit tavanomaisilla menetelmillä, mutta on myös mahdollista käyttää isomeeristä seosta sellaisenaan valokäynnistelijä. Siksi keksintö liittyy myös kaavojen I, II, III, IV ja V mukaisten yhdisteiden konfiguraatioisomeerien seokseen.

15

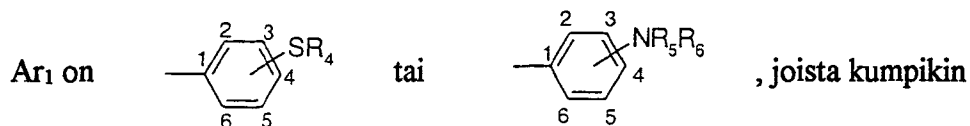
Keksinnön mukaisesti, kaavojen I, II, III, IV ja V mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää valokäynnisteinä etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden tai sellaisia yhdisteitä käsittävien seosten valopolymeroinnissa.

- 20 Siksi keksinnön eräänä toisena kohteena on valopolymeroituva koostumus, joka käsittää
(a) ainakin yhtä etyleenisesti tyydyttymättöntä valopolymeroituvaa yhdistettä ja
(b) valokäynnisteenä, ainakin yhtä kaavan I, II, III, IV ja/tai V mukaista yhdistettä

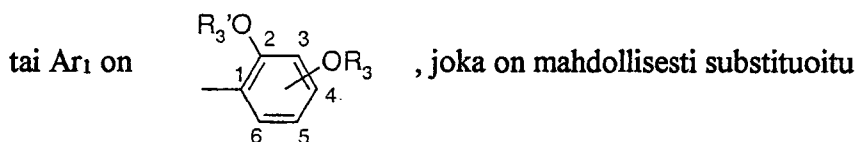


35 R_1 on C_4 - C_9 sykloalkanoyyli tai C_1 - C_{12} alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, fenyylitai CN; tai R_1 on C_4 - C_6 alkenoyyli, edellyttäen, ettei kaksoissidos ole konjugoitunut karbonyyliryhmän kanssa; tai R_1 on bentsoyyli, 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_6 alkoksikarbonyyli, bentsyylioksikarbonyyli; tai fenoksikarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla C_1 - C_6 alkyyllillä tai halogeenilla;

- R_2 on fenyylili, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, fenyylili, halogeeni, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_1 - C_{20} alkyyli tai C_2 - C_{20} alkyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, OH, OR_3 , fenyylili, tai fenyylillä, joka on substituoitu substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_3 - C_8 sykloalkyyli, C_2 - C_{20} alkanoyyli; tai bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, fenyylili, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai R_2 on fenoksikarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, halogeeni, fenyylili, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on -CONR₅R₆, CN;

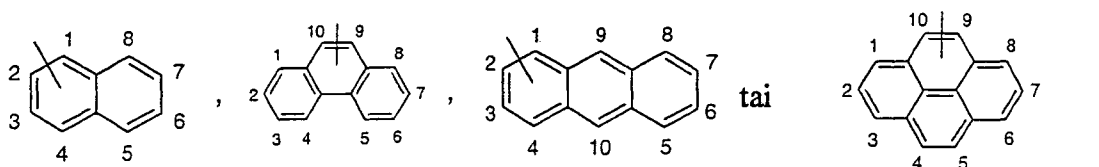


- on mahdollisesti substituoitu 1 – 4 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, bentsoyyli, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;



- 1 – 3 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, bentsoyyli, OR_3 , SOR_4 tai SO_2R_4 , jolloin substituentit OR_3 ja/tai OR_3' mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 ja/tai R_3' kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 6-jäsenisen renkaan;

- tai Ar_1 on



- joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli; tai joista kukin on substituoitu fenyylillä tai fenyylillä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai joista kukin on

substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai

5 NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fuusoidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar₁ on bentsoyyli, naftaleenikarbonyyli, fenantreenikarbonyyli, antraseenikarbonyyli tai pyreenikarbonyyli, joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa

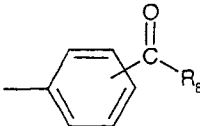
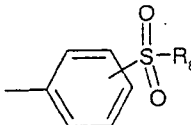
10 substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyl, fenyylillä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla hydroksyyli ryhmä, fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄,

15 SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ ja NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fuusoidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

edellyttäen, että jos Ar₁ on 4-bentsoyylisbentsoyyli, R₁ ei ole bentsoyyli;

20 tai Ar₁ on bifenyyl, joka on mahdollisesti substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₄-C₉sykloalkanoyyli, -(CO)OR₃, -(CO)NR₅R₆, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ ja/tai NR₅R₆, jolloin substituentit C₁-C₁₂alkyyli, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien C₁-C₁₂alkyyli, R₃, R₄, R₅, R₈ ja/tai R₆ kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa

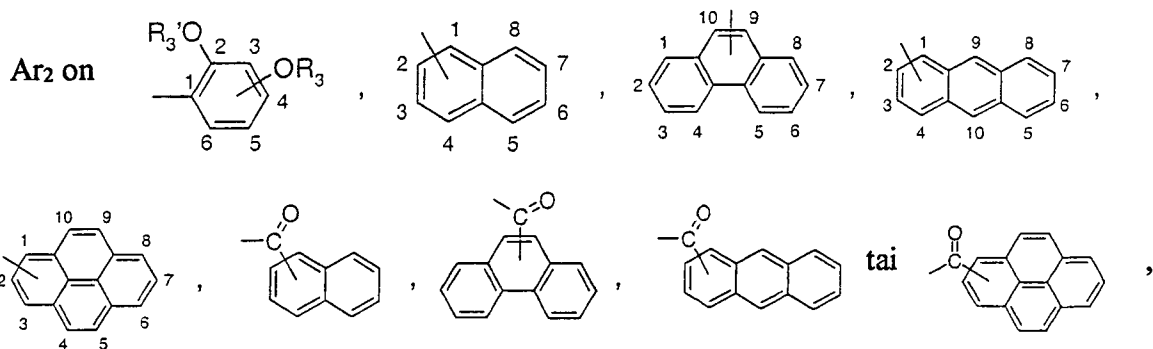
25 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar₁ on , tai , jotka molemmat

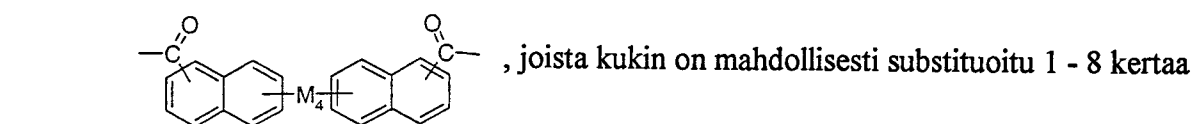
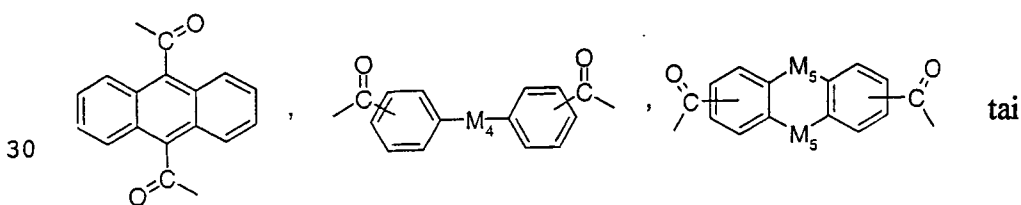
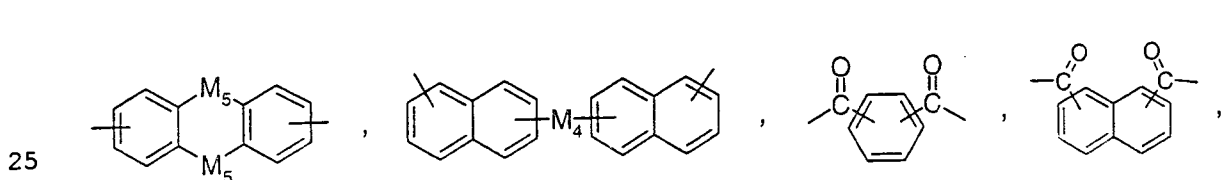
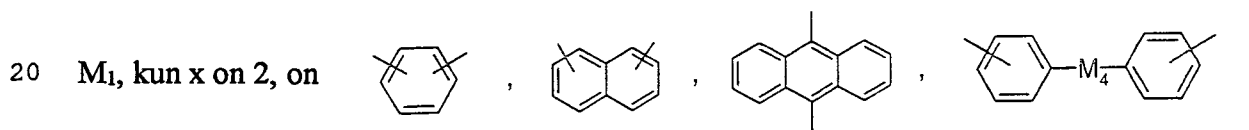
30 on mahdollisesti substituoitu 1 - 4 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, bentsyyli, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fenyylirenkaassa olevien muiden muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin tai substituentin R₈ kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

35 tai Ar₁ on 3,4,5-trimetoksifenyyl tai fenoksifenyyl; tai Ar₁ on tienyyli tai 1-metyyli-2-pyrrolyyl;

edellyttäen, että R₁ on asetyyli;



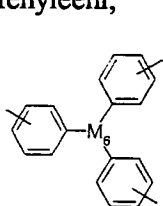
- joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa halogeenilla, C₁-C₁₂alkyyllä, C₃-C₈sykloalkyyllä tai fenyylillä; fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fuusoidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita; edellyttäen, että jos Ar₂ on 1-naftyyli tai 2-naftyyli, R₂ ei ole metyyli tai fenyyli; x on 2 tai 3;



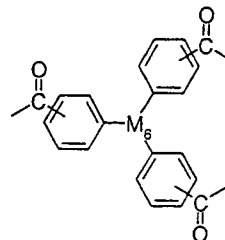
halogeenilla, C₁-C₁₂alkyyllillä tai C₃-C₈sykloalkyyllillä; fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆; edellyttäen, ettei M₁ ole 1,3-fenyleeni, 1,4-fenyleeni, 1-asetoksi-2-metoksi-4,6-fenyleeni tai 1-metoksi-2-hydroksi-3,5-fenyleeni;

10

M₁, kun x on 3, on



tai

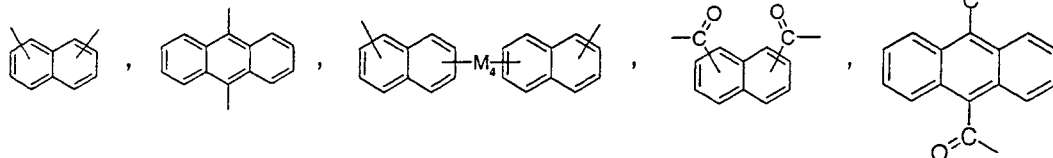


15

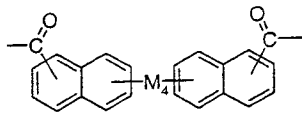
joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu 1 – 12 kertaa halogeenilla, C₁-C₁₂alkyyllillä tai C₃-C₈sykloalkyyllillä; fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kumpikin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kumpikin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

20

M₂ on



25

tai , joista kukin on mahdollisesti substituoitu 1 – 8 kertaa

halogeenilla, C₁-C₁₂alkyyllillä tai C₃-C₈sykloalkyyllillä; fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

30

M₃ on C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni, fenyleeni, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-;

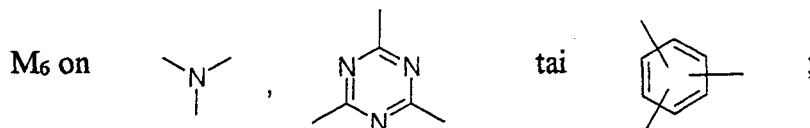
35

n on 1 - 20;

M₄ on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni,

fenyleeni, naftyleeni, C₂-C₁₂alkyleenidioksi, C₂-C₁₂alkyleenidisulfanyyli, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-; tai M₄ on C₄-C₁₂alkyleeni tai C₄-C₁₂alkyleenidioksi, joista kummankin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

- 5 M₅ on suora sidos, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃ tai -(CO)-;



- 10 M₇ on -O-, -S-, -SS- tai -NR₃-; tai M₇ on -O(CO)-(C₂-C₁₂-alkyleeni)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)NR₃ tai C₂-C₁₂alkyleenidioksi-, joista kunkin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

R₃ on vety tai C₁-C₂₀alkyyli; tai R₃ on C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), O(CO)-C₁-

- 15 C₄alkyyli, -O(CO)-fenylyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); 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-C₁₂alkenylyli, C₃-C₆alkenoyyli tai 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 fenylyli tai naftyyli, joista kumpikin
20 on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, -OH, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenylyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenylyli)_{3-r}; r on 0, 1, 2 tai 3;

R₃' on C₁-C₂₀alkyyli; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli,
25 -O(CO)-fenylyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₃' on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₃' on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenylyli, C₃-C₆alkenoyyli tai 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 fenylyli tai naftyyli, joista kumpikin

on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, -OH, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenylyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenylyli)_{3-r};

R₄ on vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₃-C₁₂alkenylyli, C₃-C₈sykloalkyyli tai fenylyli-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)-fenylyli,
30 -(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, bentsoyyli, C₃-C₁₂alkenylyli tai C₃-C₆alkenoyyli; tai R₄ on fenylyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli,

- C₁-C₁₂alkoksi, fenyyl-C₁-C₃alkyylioksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂, difenyylamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ tai (CO)N(R₇)₂;
 R₅ ja R₆ ovat toisistaan riippumatta vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₂-C₄hydroksialkyyli, C₂-C₁₀alkoksialkyyli, C₃-C₅alkenyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyl-C₁-C₃alkyyli,
 5 C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂-alkenoyyli tai bentsoyyli; tai R₅ ja R₆ ovat fenyylejä tai naftyylejä, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi tai -(CO)R₇; tai R₅ ja R₆ yhdessä ovat C₂-C₆alkyleeni, jonka mahdollisesti keskeyttää -O- tai -NR₃ ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu hydroksyyllillä, C₁-C₄alkoksilla, C₂-C₄alkanoyylioksilla tai bentsoyylioksilla; ja
 10 R₇ on vety, C₁-C₂₀alkyyli; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla halogeeni, fenyyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -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-C₁₂alkenyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; tai on fenyyl, joka
 15 on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, -OH, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂ tai difenyylamino;
 R₈ on C₁-C₁₂alkyyli, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, fenyyl, CN, -OH, -SH, C₁-C₄alkoksi, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₈
 20 on C₃-C₆alkenyli; tai fenyyl, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, halogeeni, CN, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆.

Koostumus voi sisältää valokäynnisteen (b) lisäksi ainakin yhtä muuta valokäynnistettä (c) ja/tai muita lisäaineita (d).

25 Tydyttymättömät koostumukset (a) voivat sisältää yhden tai useita olefiinisia kaksoissidoksia. Ne voivat olla pieni- (monomeerisiä) tai suurimolekyyli massaisia (oligomeerisiä). Esimerkkejä kaksoissidoksen sisältävistä monomeereistä ovat alkyyli-, hydroksialkyyli- tai aminoakrylaatit, tai alkyyli-, hydroksialkyyli- tai aminometakrylaatit, esimerkiksi metyyli-, etyyli-, butyyli-, 2-etyyliheksyyli- tai 2-hydroksietyyliakrylaatti, isobornyyliakrylaatti, metyylimetakrylaatti tai etyylimetakrylaatti. Myös silikoniakrylaatit ovat edullisia. Muita esimerkkejä ovat akrylonitriili, akryyliamidi, metakryyliamidi, N-substituoidut (met)akryyliamidit, vinyylesterit kuten vinyliasetaatti, vinylieetterit kuten isobutyylivinylieetteri, styreeni, alkyyli- ja halogeenistyreenit, N-vinyylipyrrolidoni,
 30 vinylikloridi tai vinylideenikloridi.
 35

Esimerkkejä kaksi tai useampia kaksoissidoksia sisältävistä monomeereistä ovat etyleeniglykolin, propyleeniglykolin, neopentyyliglykolin, heksametyleeniglykolin tai

bisfenoli A:n diakrylaatit, ja 4,4'-bis(2-akryloyyloksietoksi)difenyylipropani, trimetylolipropaanitriakrylaatti, pentaerytritolitriakrylaatti tai tetra-akrylaatti, vinyliakrylaatti, divinylibentseeni, divinyylisukkinaatti, diallyyliftalaatti, triallyylifosfaatti, triallyyli-isosyanuraatti tai tris(2-akryloyylietyyli)isosyanuraatti.

5

Esimerkkejä suhteellisen suurimoolimassaisista polytyydyttymättömistä yhdisteistä (oligomeereistä) ovat akryloidut epoksihartsit, polyesterit, jotka sisältävät akrylaatti-, vinyylieetteri- tai epoksiryhmiä, ja myös polyuretaanit ja polyeetterit. Muita esimerkkejä tyydyttymättömistä oligomeereistä ovat tyydyttymättömät polyesterihartsit, jotka tavallisesti valmistetaan maleiinihaposta, ftalihaposta ja yhdestä tai useammasta diolista, ja niiden molekyyli­massat ovat noin 500 - 3 000. Lisäksi on myös mahdollista käyttää vinyylieetterimonomeerejä ja -oligomeerejä, ja myös maleaattipääteryh­mäisiä oligomeerejä polyesteri-, polyuretaani-, polyeetteri-, polyvinyylieetteri- ja epoksi­pääketjujen kanssa. Erityisen sopivia ovat yhdistelmät vinyylieetteriryhmiä sisältävistä oligomeereistä, ja polymeereistä, jotka kuvataan kansainvälisessä WO-julkaisussa WO 90/01512. Vinyylieetterin ja maleiini­happofunk­cionalisoitujen monomeerien sekapolymeerit ovat kuitenkin myös sopivia. Tämän tyyppisiä tyydyttymättömiä oligomeerejä voidaan myös kutsua esipolymeereiksi.

20 Erityisen sopivia esimerkkejä ovat etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen ja polyolien tai polyepoksidien esterit, ja polymeerit, joissa on ketjussa tai sivuryhmissä etyleenisesti tyydyttymättömiä ryhmiä, esimerkiksi tyydyttymättömät polyesterit, polyamidit ja polyuretaanit ja niiden sekapolymeerit, polymeerit ja sekapolymeerit, jotka sisältävät sivuketjuissa (met)akryyliryhmiä, ja myös yhden tai useamman sellaisen polymeerin seokset.

25

Esimerkkejä tyydyttymättömistä karboksyylihapoista ovat akryyli­happo, metakryyli­happo, krotonihappo, itakoni­happo, kaneli­happo, ja tyydyttymättömät rasvahapot kuten linoleeni­happo tai öljyhappo. Edullisia ovat akryyli- ja metakryyli­happo.

30

Sopivia polyoleja ovat aromaattiset ja, erityisesti, alifaattiset ja sykloalifaattiset polyolit. Esimerkkejä aromaattisista polyoleista ovat hydrokinoni, 4,4'-dihydroksidifenyyli, 2,2-di(4-hydroksifenyyli)propani, ja myös novolakat ja resolit. Esimerkkejä polyepoksidadeista ovat sellaiset, jotka perustuvat edellä mainittuihin polyoleihin, erityisesti aromaattisiin polyoleihin, ja epikloorihydriini. Muita sopivia polyoleja ovat polymeerit ja sekapolymeerit, jotka sisältävät polymeeriketjussa tai sivuryhmissä hydroksyyli­ryhmiä, jolloin esimerkkejä ovat polyvinyylialkoholi ja niiden sekapolymeerit tai polyhydroksialkyyli­metakrylaatit tai niiden sekapolymeerit. Muita sopivia polyoleja ovat oligoesterit, joissa on hydroksyyli­pääteryhmiä.

35

Esimerkkejä alifaattisista ja sykloalifaattiista polyoleista ovat alkyleenidiolit, joissa on edullisesti 2 - 12 C-atomia, kuten etyleeniglykoli, 1,2- tai 1,3-propaanidioli, 1,2-, 1,3- tai 1,4-butaanidioli, pentaanidioli, heksaanidioli, oktaanidioli, dodekaanidioli, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, polyetyleeniglykolit, joiden moolimassat ovat edullisesti 200 - 1 500,

5 1,3-syklopentaanidioli, 1,2-, 1,3- tai 1,4-sykloheksaanidioli, 1,4-dihydroksimetyyli-sykloheksaani, glyseroli, tris(β -hydroksietyyli)amiini, trimetylolietaani, trimetylolipropaani, pentaerytritoli, dipentaerytritoli ja sorbitoli.

Polyolit voivat olla osaksi tai täysin yhdellä karboksyylihapolla tai eri tyydyttymättömillä karboksyylihapoilla esteröityjä, ja osittaisestereissä olevat vapaat hydroksyyli ryhmät voivat olla modifioituja, esimerkiksi eetteröityjä tai muilla karboksyylihapoilla esteröityjä.

Esimerkkejä estereistä ovat:

trimetylolipropaanitriakrylaatti, trimetylolietaanitriakrylaatti,

15 trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, trimetylolietaanitrimetakrylaatti, tetrametyleeniglykolidimetakrylaatti, trietyleeniglykolidimetakrylaatti, tetraetyleeniglykolidiakrylaatti, pentaerytritolidi akrylaatti, pentaerytritolitriakrylaatti, pentaerytritolitetra-akrylaatti, dipentaerytritolidi akrylaatti, dipentaerytritolitriakrylaatti, dipentaerytritolitetra-akrylaatti, dipentaerytritolipenta-akrylaatti, dipentaerytritoliheksa-

20 akrylaatti, tripentaerytritoliokta-akrylaatti, pentaerytritolidimetakrylaatti, pentaerytritolitrimetakrylaatti, dipentaerytritolidimetakrylaatti, dipentaerytritolitetrametakrylaatti, tripentaerytritolioktametakrylaatti, pentaerytritolidi-itakonaatti, dipentaerytritolitris-itakonaatti, dipentaerytritolipentaitakonaatti, dipentaerytritoliheksaitakonaatti, etyleeniglykolidiakrylaatti, 1,3-butaanidiolidi akrylaatti,

25 1,3-butaanidiolidimetakrylaatti, 1,4-butaanidiolidi-itakonaatti, sorbitolitriakrylaatti, sorbitolitetra-akrylaatti, pentaerytritolimodifioitu triakrylaatti, sorbitolitetrametakrylaatti, sorbitolipenta-akrylaatti, sorbitoliheksa-akrylaatti, oligoesteriakrylaatit ja -metakrylaatit, glyserolidi akrylaatti ja -triakrylaatti, 1,4-sykloheksaanidiakrylaatti, bisakrylaatit ja bismetakrylaatit polyetyleeniglykolistä, jonka molekyylimassa on 200 - 1500, tai näiden seokset.

30

Myös sopivia komponentteina (a) ovat identtisten tai erilaisten tyydyttymättömien karboksyylihappojen amidit aromaattisten, sykloalifaattisten ja alifaattisten polyamiinien kanssa, joissa on edullisesti 2 - 6, erityisesti 2 - 4 aminoryhmää. Esimerkkejä sellaisista polyamiineista ovat etyleenidiamiini, 1,2- tai 1,3-propyleenidiamiini, 1,2-, 1,3- tai 1,4-butyleenidiamiini, 1,5-pentyleenidiamiini, 1,6-heksyleenidiamiini, oktyleenidiamiini, dodekyleenidiamiini, 1,4-diaminosykloheksaani, isoforonidiamiini, fenyleenidiamiini, bisfenyleenidiamiini, di- β -aminoetyylieetteri, dietyleenitriamiini, trietyleenitetramiini,

35

di(β -aminoetoksi)- tai di(β -aminopropoksi)etaani. Muita sopivia polyamiineja ovat polymeerit ja sekapolymeerit, joissa edullisesti on lisäaminoryhmiä sivuketjussa, ja oligoamidit, joissa on aminopääteryhmiä. Esimerkkejä sellaisista tyydyttymättömistä amideista ovat metyleenibisakryyliamidi, 1,6-heksametyleenibisakryyliamidi, 5 dietyleenitriamiinitrismetakryyliamidi, bis(metakryyliamidopropoksi)etaani, β -metakryyliamidoetyylimetakrylaatti ja N[(β -hydroksietoksi)etyyli]akryyliamidi.

Sopivat tyydyttymättömät polyesterit ja polyamidit on johdettu, esimerkiksi, maleiinihaposta ja dioleista tai diamiineista. Jonkin verran maleiinihaposta voi olla korvattu muilla 10 dikarboksyylihapoilla. Niitä voidaan käyttää yhdessä etyleenisesti tyydyttymättömien komonomeerien, esimerkiksi styreenin kanssa. Polyesterit ja polyamidit voi myös olla johdettu dikarboksyylihapoista ja etyleenisesti tyydyttymättömistä dioleista tai diamiineista, erityisesti suhteellisen pitkäketjuisista, esimerkiksi sellaisista, joissa on 6 - 20 C-atomia. Esimerkkejä polyuretaaneista ovat sellaiset, jotka koostuvat tyydyttyneistä tai tyydytty- 15 mättömistä di-isosyanaateista ja tyydyttymättömistä tai, vastaavasti, tyydyttyneistä dioleista. Samoin tunnetaan polymeerejä, joissa on sivuketjussa (met)akrylaattiryhmiä. Ne voivat olla esimerkiksi novolakkoihin perustuvien epoksihartsien reaktiotuotteita (met)akryylihapon kanssa, tai ne voivat olla vinyylialkoholin tai sen hydroksialkyyljohdannaisien homo- tai sekapolymeerejä, jotka on esteröity (met) akryylihapolla, tai ne voivat olla (met)akrylaattien 20 homo- ja sekapolymeerejä, jotka on esteröity hydroksialkyyli(met)akrylaateilla.

Muita sopivia polymeerejä, joissa on sivuketjuissa akrylaatti- tai metakrylaattiryhmiä, ovat, esimerkiksi, liuotinliukoiset tai alkaliliukoiset polyimidiprekursorit, esimerkiksi 25 poly(aamihappoesteri) poly(amic acid ester)hdisteet, joiden molekyylissä on valopolymeroituvia sivuryhmiä kiinnittyneinä joko runkoon tai esteriryhmiin, ts. EP-patenttijulkaisun 624826 mukaiset. Sellaisia oligomeerejä tai polymeerejä voidaan formuloida uusien valokäynnisteiden ja mahdollisesti reaktiivisten laimennusaineiden, kuten polyfunktionaalisten (met)akrylaattien kanssa erittäin herkkien polyimidiprekursori-estopinnoitteiden valmistamiseksi.

30 Valopolymeroituvia yhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai minä hyvänsä haluttuina seoksina. On edullista käyttää polyoli(met)akrylaattien seoksia.

Esimerkkejä komponentista (a) ovat myös polymeerit tai oligomeerit, joiden 35 molekyylirakenteessa on ainakin kaksi etyleenisesti tyydyttymättömää ryhmää ja ainakin yksi karboksyylifunktio, kuten hartsit, jota saadaan tyydyttyneen tai tyydyttymättömän moniemäksisen happoanhydridin reaktiolla epoksiyhdisteen ja tyydyttymättömän

monokarboksyylihapon reaktiotuotteen (esimerkiksi EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD.) kanssa, tai additiotuote, joka on muodostunut karboksyyliryhmän sisältävän hartsin ja α,β -tyydyttymättömän kaksoissidoksen ja epoksiryhmän sisältävän tyydyttymättömän yhdisteen (esimerkiksi ACA200M, Daicel Industries, Ltd.) välillä.

Edellä kuvattuun koostumukseen voidaan sisällyttää laimennusaineksi mono- tai polyfunktionaalista etyleenisesti tyydyttymätöntä yhdistettä tai useiden mainittujen yhdisteiden seoksia 70 painoprosenttiin asti koostumuksen kiinteän osuuden perusteella laskettuna.

Tyydyttymättömiä koostumuksia (a) voidaan myös käyttää seoksena ei-valopolymeroituvien kalvonmuodostuskomponenttien kanssa. Näitä voivat olla esimerkiksi fysikaalisesti kuivuvat polymeerit tai näiden liuokset orgaanisissa liuottimissa, esimerkiksi nitroselluloosa tai selluloosa-asetobutyraatti. Ne voivat kuitenkin myös olla kemiallisesti ja/tai termisesti kovettuvia (lämmössä kovettuvia) hartseja, joista esimerkkejä ovat polyisosyanaatit, polyepoksidit ja melamiinihartsit, samoin kuin polyimidiprekursorit. Lämmössä kovettuvien hartsiensa samanaikainen käyttö on tärkeää hybridijärjestelminä tunnetuissa järjestelmissä käytettäväksi, jotka ensimmäisessä vaiheessa valopolymeroidaan ja toisessa vaiheessa verkkoutetaan lämpöjälkikäsittelyn avulla.

Keksinnössä aikaansaadaan myös koostumuksia, jotka käsittävät komponenttina (a) ainakin yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä valopolymeroituvaa yhdistettä, joka on emulgoitu tai liuotettu veteen. Sellaisista säteilyllä kovetettavista vesipohjaisista esipolymeeridispersioista on kaupallisesti saatavissa useita muunnelmia. Esipolymeeridisersion ymmärretään olevan vesidispersiota, johon on dispergoitu ainakin yhtä esipolymeeriä. Näiden järjestelmien vesipitoisuus on esimerkiksi 5 - 80 paino-%, erityisesti 30 - 60 paino-%. Säteilyllä kovetettavan esipolymeerin tai esipolymeeriseoksen konsentraatio on esimerkiksi 95 - 20 paino-%, erityisesti 70 - 40 paino-%. Näiden koostumusten veden ja esipolymeerin ilmoitettujen %-osuuksien summa on aina 100 %, ja apuaineita ja lisäaineita lisätään aiotusta käytöstä riippuen vaihtelevia määriä.

Säteilyllä kovetettavat, kalvoa muodostavat esipolymeerit, jotka on dispergoitu veteen ja jotka usein on myös liuotettu, ovat sinänsä tunnettujen mono- tai polyfunktionaalisten, etyleenisesti tyydyttymättömien esipolymeerien vesipohjaisia esipolymeeridispersioita, voidaan käynnistää vapailla radikaaleilla, ja niissä on esimerkiksi 0,01 - 1,0 mol polymeroituvia kaksoissidoksia/100 g esipolymeeriä, ja niiden keskimääräinen moolimassa on esimerkiksi ainakin 400, erityisesti 500 - 10 000. Aiotusta käytöstä riippuen voidaan

kuitenkin ajatella myös suuremmat moolimassat omaavia esipolymeerejä. Käyttöä on esimerkiksi polyestereillä, jotka sisältävät polymeroituvia C-C-kaksoissidoksia, ja joiden happoluku ei ole yli 10, polyeettereillä, jotka sisältävät polymeroituvia C-C-kaksoissidoksia, hydroksyylin sisältävillä polyepoksidin reaktiotuotteilla, jotka sisältävät ainakin kaksi epoksidiryhmää molekyyliä kohden, ainakin yhden α,β -etyleenisesti tyydyttymätön karboksyylihapon kanssa, polyuretaani(met)akrylaateilla ja akryylihapposekapolymeereilla, jotka sisältävät α,β -etyleenisesti tyydyttymättömiä akryylihapporadikaaleja, jollaisia kuvataan EP-julkaisussa 12339. Samoin voidaan käyttää näiden esipolymeerien seoksia. Myös sopivia ovat polymeroituvat esipolymeerit, joita kuvataan EP-julkaisussa 33896 ja jotka ovat tioetteriadditiotuotteita polymeroituvista esipolymeereistä, joiden keskimääräinen moolimassa on ainakin 600, karboksyyliyhämsäältä 0,2 - 15 % ja polymeroituvien C-C-kaksoissidosten pitoisuus 0,01 - 0,8 mol/100 g esipolymeeriä. Muita sopivia vesipohjaisia dispersioita, jotka perustuvat erityisiin alkyylimetakrylaatti-polymeereihin, kuvataan EP-julkaisussa 41125, ja sopivia veteen dispergoituvia, säteilyllä kovetettavia uretaaniakrylaattien esipolymeerejä esitetään DE-julkaisussa 2936039. Muita lisäaineita, joita näihin säteilyllä kovetettaviin vesipohjaisiin esipolymeeri-dispersioihin voidaan sisällyttää, ovat dispergoimisapuaineet, emulgoimisaineet, hapetuksenestoaineet, esimerkiksi 2,2-tiobis(4-metyyli-6-t-butyylifenoli) tai 2,6-di-t-butyylifenoli, valostabilointiaineet, väriaineet, pigmentit, täyteaineet, kuten lasi tai alumiinioksidi, esimerkiksi talkki, kipsi, piihappo, rutiili, hiilimusta, sinkkioksidi, rautaoksidit, reaktionkiihdyttimet, tasoitusaineet, voiteluaineet, kostutusaineet, sakeutusaineet, himmennysaineet, vaahdonestoaineet ja muut maaliteknologiassa tavanomaiset apuaineet. Sopivia dispergoimisapuaineita ovat vesiliukoiset orgaaniset yhdisteet, jotka ovat suurimoolimassaisia ja sisältävät poolisia ryhmiä, jolloin esimerkkejä ovat polyvinyylialkoholit, polyvinyylipyrrolidoni tai selluloosaeetterit. Emulgoimisaineita, joita voidaan käyttää, ovat ionittomat emulgoimisaineet ja, haluttaessa, myös ioniset emulgoimisaineet.

Tietyissä tapauksissa voi olla eduksi käyttää kahden tai useamman uuden valokäynnisteen seoksia. On tietysti myös mahdollista käyttää tunnettujen valokäynnisteiden (c) seoksia, esimerkiksi seoksia, joissa on kamferikinonia, bentsofenonia, bentsofenonijohdannaisia, asetofenonia, asetofenonijohdannaisia, esimerkiksi α -hydroksisyykloalkyyli-fenyylketoneja tai 2-hydroksi-2-metyyli-1-fenyli-propanonia, dialkoksiasetofenoneja, α -hydroksi- tai α -aminoasetofenoneja, esimerkiksi (4-metyylitiobentsoyyli)-1-metyyli-1-morfolinoetaania, (4-morfolinobentsoyyli)-1-bentsyyli-1-dimetyyliaminopropaania, 4-aroyyli-1,3-dioksolaaneja, bentsoiinialkyyliettereitä ja bentsiiliketaaleja, esimerkiksi dimetyylibentsiiliketaalia, fenyyli glyoksaalihappestereitä ja niiden johdannaisia, dimeerisiä fenyyli glyoksaalihappestereitä, diasetyyliä, perestereitä, esimerkiksi bentsofenoni-

tetrakarboksylihappoperestereitä, jotka kuvataan esimerkiksi EP-patenttijulkaisussa 126541, monoasyylifosfiinioksideja, esimerkiksi (2,4,6-trimetyyli-bentsoyyli)difenyylifosfiinioksidia, bisasyylifosfiinioksideja, bis(2,6-dimetoksi-bentsoyyli)-(2,4,4-trimetyylipentyyli)-fosfiinioksidia, bis(2,4,6-trimetyylibentsoyyli)

- 5 fenyylifosfiinioksidia, bis(2,4,6-trimetyylibentsoyyli)-2,4-dipentoksifenyylifosfiinioksidia, trisasyylifosfiinioksideja, halogeenimetyylitriatsiinit, esimerkiksi 2-[2-(4-metoksi-fenyyli)-vinyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-(4-metoksi-fenyyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-(3,4-dimetoksi-fenyyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-metyyli-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-(4-N,N-
- 10 di(etoksikarbonyylimetyyli)aminofenyyli)-4,6-bis(trikloorimetyyli)-[1,3,5]triatsiinia, 2-(4-metoksi-naftyyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-(1,3-bentsodioksol-5-yyli)-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-[4-(pentyylioksi)fenyyli]etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-(3-metyyli-2-furanyyli)-etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-(5-metyyli-2-furanyyli)-etenyyli]-4,6-bis-
- 15 trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-(2,4-dimetoksi-fenyyli)-etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-(2-metoksi-fenyyli)etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-[4-isopropyylioksi-fenyyli]-etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-(3-kloori-4-metoksi-fenyyli)etenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-bromi-4-N,N-di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-
- 20 trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[2-kloori-4-N,N-di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[3-bromi-4-N,N-di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia, 2-[3-kloori-4-N,N-di(etoksikarbonyylimetyyli)amino-fenyyli]-4,6-bis-trikloorimetyyli-[1,3,5]triatsiinia tai muita halogeenimetyyli-triatsiineja, jotka kuvataan esimerkiksi
- 25 julkaisussa G. Buhr, R. Dammel ja C. Lindley Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269 (1989) ja EP-julkaisussa 0262788; halogeenimetyyli-oksatsoli-valokäynnisteitä, jotka kuvataan US-patenteissa 4371606 ja 4371607; 1,2-disulfoneja, jotka kuvataan julkaisussa E. A. Bartmann, Synthesis 5, 490 (1993); heksa-aryylibisimidatsolia, ja heksa-aryylibisimidatsoli/apukäynniste-järjestelmiä, esimerkiksi orto-klooriheksafenyyli-
- 30 bisimidatsolia yhdistettynä 2-merkaptobentsotiatsolin, ferroseeniyhdisteiden tai titanoseenien kanssa, esimerkiksi bis(syklopentadienyyli)-bis(2,6-difluori-3-pyrryyli-fenyyli)titaania.

Kun uusia valokäynnistejärjestelmiä käytetään hybridijärjestelmissä, käytetään, uusien

35 vapaaradikaalikovettimien lisäksi, kationisia valokäynnisteitä, peroksidiyhdisteitä, kuten bentsoyyliperoksidi (muita sopivia petroksideja kuvataan US-patentissa 4950581, palsta 19, rivit 17-25), aromaattisia sulfonium-, fosfonium- tai jodoniumsuoloja, jollaiset kuvataan esimerkiksi US-patentissa 4950581, palsta 18, rivi 60 - palsta 19, rivi 10, tai

- syklopentadienyli-areeni-rauta(II)-kompleksisuoloja, esimerkiksi (η^6 -iso-propyyli-bentseeni)(η^5 -syklopentadienyli)-rauta(II)heksafluorifosfaattia, samoin kuin oksiimisulfonihappoestereitä, jollaisia kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 780729. Uusien valokäynnisteiden kanssa voidaan myös käyttää yhdistelmänä pyridinium- ja
- 5 (iso)kinoliniumsuoloja, jollaiset kuvataan esimerkiksi EP-julkaisuissa 497531 ja 441232.

Uusia valokäynnisteitä, joko yksinään tai seoksina muiden tunnettujen valokäynnisteiden ja herkisteiden kanssa, voidaan käyttää myös vesidispersion, -emulsion tai vesiliuosten muodossa.

10

Keksinnön kohteena ovat koostumukset, jotka käsittävät kaavan I, II, III, IV tai V mukaisen yhdisteen ohella ohella ainakin yhtä α -aminoketonia, erityisesti (4-metyyli-tiobentsoyyli)-1-metyyli-1-morfolinoetaania.

- 15 Yleensä valopolymeroituvat koostumukset käsittävät 0,05 - 25 paino-%, edullisesti 0,01 - 10 paino-%, erityisesti 0,01 - 5 paino-% valokäynnistettä, kiinteän koostumuksen pohjalta. Määrä viittaa kaikkien lisättyjen valokäynnisteiden summaan, mikäli käytetään käynnisteiden seoksia. Niinpä määrä viittaa joko valokäynnisteeseen (b) tai valokäynnisteisiin (b) +(c).

- 20 Valokäynnisteen lisäksi valopolymeroituvat seokset voivat sisältää erilaisia lisäaineita (d).

Esimerkkejä näistä ovat lämpöinhibiittorit, joiden tarkoitus on estää ennen aikainen polymeroituminen, ja joista esimerkkejä ovat hydrokinoni, hydrokinonijohdannaiset, p-metoksifenoli, β -naftoli tai steerisesti estyneet fenolit, kuten 2,6-di-tert-butyyli-p-kresoli.

- 25 Stabiilisuuden lisäämiseksi pimeässä säilytettäessä on mahdollista käyttää esimerkiksi kupariyhdisteitä, kuten kuparinaftenaatti, -stearaatti tai -oktoaatti, fosforyyhdisteitä, esimerkiksi trifenyylifosfiinia, tributyylifosfiinia, trietyylifosfiittia, trifenyylifosfiittia tai tribentsyylifosfiittia, kvaternaarisia ammoniumyhdisteitä, esimerkiksi tetrametyyliammoniumkloridia tai trimetyyli-bentsyyliammoniumkloridia, tai

hydroksyyliamiinijohdannaisia, esimerkiksi N-dietyylihydroksyyliamiinia. Ilmakehän pois

- 30 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 pääällysteen päälle, esimerkiksi poly(vinyylialkoholi-ko-vinyylasetaattia). Valostabilointiaineita, joita voidaan lisätä pieni määrä, ovat

- 35 UV-absorptioaineet, esimerkiksi hydroksifenyylibentsotriatsoli-, hydroksifenyyli-bentsofenoni-, oksaalihamidi- tai hydroksifenyyli-s-triatsiinityypiset. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää yksittäin tai seoksissa, steerisesti estyneiden amiinien (HALS) kanssa tai ilman näitä.

Esimerkkejä sellaisista UV-absorptioaineista ja valostabilointiaineista ovat

- 1 2-(2'-Hydroksifenylyli)bentsotriatsolit, esimerkiksi 2-(2'-hydroksi-5'-metyylifenylyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert-butyli-2'-hydroksifenylyli)bentsotriatsoli, 2-(5'-tert-butyli-2'-hydroksifenylyli)bentsotriatsoli, 2-(2'-hydroksi-5'-(1,1,3,3-
- 5 tetrametyylibutyli)fenylyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert-butyli-2'-hydroksifenylyli)-5-klooribentsotriatsoli, 2-(3'-tert-butyli-2'-hydroksi-5'-metyylifenylyli)-5-klooribentsotriatsoli, 2-(3'-sec-butyli-5'-tert-butyli-2'-hydroksifenylyli)bentsotriatsoli, 2-(2'-hydroksi-4'-oktoksifenylyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert-amyyli-2'-hydroksifenylyli)bentsotriatsoli,
- 10 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetyylibentsyyli)-2'-hydroksifenylyli)-bentsotriatsoli, 2-(3'-tert-butyli-2'-hydroksi-5'-(2-oktyylioksikarbonyylietyyli)fenylyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyli-5'-[2-(2-etyyli-heksyylioksi)karbonyylietyyli]-2'-hydroksifenylyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyli-2'-hydroksi-5'-(2-metoksikarbonyylietyyli)fenylyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyli-2'-hydroksi-5'-(2-
- 15 metoksikarbonyylietyyli)fenylyli)-bentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyli-2'-hydroksi-5'-(2-oktyylioksikarbonyylietyyli)fenylyli)bentsotriatsolin, 2-(3'-tert-butyli-5'-[2-(2-etyyliheksyylioksi)karbonyylietyyli]-2'-hydroksifenylyli)bentsotriatsolin, 2-(3'-dodekyli-2'-hydroksi-5'-metyylifenylyli)bentsotriatsolin ja 2-(3'-tert-butyli-2'-hydroksi-5'-(2-iso-oktyylioksikarbonyylietyyli)fenyylibentsotriatsolin seos, 2,2'-metyleenibis[4-(1,1,3,3-tetrametyylibutyli)-6-bentsotriatsol-2-yyli-fenolin] seos; 2-[3'-tert-butyli-5'-
- 20 (2-metoksikarbonyylietyyli)-2'-hydroksifenylyli]-bentsotriatsolin vaihtoesteröintituote polyetyleeniglykoli 300:n kanssa; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$, jossa R = 3'-tert-butyli-4'-hydroksi-5'-2H-bentsotriatsol-2-yyli-fenylyli.
- 25 2-Hydroksibentsofenonit, esimerkiksi 4-hydroksi-, 4-metoksi-, 4-oktoksi-, 4-dekylioksi-, 4-dodekylioksi-, 4-bentsyylioksi-, 4,2',4'-trihydroksi- ja 2'-hydroksi-4,4'-dimetoksijohdannainen.
- 3 Substituoitujen tai substituomattomien bentsoehappojen esterit, esimerkiksi 4-tert-butyylifenyylisalisylaatti, fenyylisalisylaatti, oktyylifenyylisalisylaatti, dibentsoyyliresorsinoli, bis(4-tert-butylbentsoyyli)resorsinoli, bentsoyyliresorsinoli, 2,4-di-tert-butyylifenylyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsoaatti, heksadekyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsoaatti, 30 oktadekyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsoaatti ja 2-metyyli-4,6-di-tert-butyylifenylyli-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksibentsoaatti.
- 4 Akrylaatit, esimerkiksi iso-oktyyli- tai etyyli- α -syaani- β,β -difenyliakrylaatti, metyyli- α -karbometoksikinnamaatti, butyyli- tai metyyli- α -syaani- β -metyyli-p-metoksikinnamaatti, metyyli- α -karboksietoksi-p-metoksikinnamaatti ja N-(β -karbometoksi- β -syaanivinyyli)-35 2-metyyli-indoliini.
- 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-butyyl-4-hydroksibentsyylimalonaatti, 1-hydroksietyyl-2,2,6,6-tetrametyyl-4-hydroksipiperidiini ja meripihkahapon kondensaatiotuote, N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametyyl-4-piperidyyli)heksametyleenidiamiini ja 4-tert-oktyyliamino-2,6-dikloori-1,3,5-s-triatsiinin kondensaatiotuote, tris-(2,2,6,6-tetrametyyl-4-piperidyyli)nitrilotriasettaatti, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametyyl-4-piperidyyli)-1,2,3,4-butaanitetraaatti, 1,1'-(1,2-etaanidyyli) bis(3,3,5,5-tetrametyyl-piperatsinoni), 4-bentsoyyl-2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini, 4-stearyylioksi-2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini, bis-(1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)-2-n-butyyl-2-(2-hydroksi-3,5-di-tert-butyylibentsyyl)malonaatti, 3-n-oktyyl-7,7,9,9-tetrametyyl-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-tetrametyyl-4-piperidyyli)heksametyleenidiamiini ja 4-morfolino-2,6-dikloori-1,3,5-triatsiinin kondensaatiotuote, 2-kloori-4,6-di-(4-n-butyylamino-2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)-1,3,5-triatsiinin ja 1,2-bis-(3-aminopropyylamino)etaanin kondensaatiotuote, 2-kloori-4,6-di-(4-n-butyylamino-1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)-1,3,5-triatsiinin ja 1,2-bis-(3-aminopropyylamino)-etaanin kondensaatiotuote, 8-asetyyl-3-dodekyyl-7,7,9,9-tetrametyyl-1,3,8-triatsaspiro[4,5]dekaani-2,4-dioni, 3-dodekyyl-1-(2,2,6,6-tetrametyyl-4-piperidyyli)pyrrolidiini-2,5-dioni ja 3-dodekyyl-1-(1,2,2,6,6-penta-metyyl-4-piperidyyli)-pyrrolidiini-2,5-dioni.

20 6. Oksaaliamidit, esimerkiksi 4,4'-dioktyylioksioksanilidi, 2,2'-dietoksioksanilidi, 2,2'-dioktyylioksi-5,5'-di-tert-butylioksanilidi, 2,2'-didodekyylioksi-5,5'-di-tert-butyli-oksani-
lidi, 2-etoksi-2'-etyyli-oksani-
lidi, N,N'-bis-(3-dimetyyliaminopropyli)oksaali-
amidi, 2-etoksi-5-
tert-butyli-2'-etyylioksanilidi ja sen seokset 2-etoksi-2'-etyyli-5,4'-di-tert-butylioksanilidin
kanssa, o- ja p-metoksi- ja o- ja p-etoksi-disubstituoitujen oksanilidien seokset.

25 7,2-(2-hydroksifenyyli)-1,3,5-triatsiini, esimerkiksi 2,4,6-tris(2-hydroksi-4-oktyylioksi-
fennyli)-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-fennyli)-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-
30 4-dodekylioksifenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-[2-hydroksi-4-(2-
hydroksi-3-butylioksi-propyylioksi)fennyli]-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini,
2-[2-hydroksi-4-(2-hydroksi-3-oktylioksi-propyylioksi)fennyli]-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-
1,3,5-triatsiini, 2-[4-dodekyli/tridekylioksi-(2-hydroksipropyyli)oksi-2-hydroksi-fennyli]-
4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini.

³⁵ 8. Fosfiitit ja fosfoniitit, esimerkiksi trifenyylifosfiitti, difenyylialkyylifosfiitit, fenyylialkyylifosfiitit, tris(nonyylifenyylifosfiitti, trilauryylifosfiitti, trioktadekyylifosfiitti, distearyylipentaerytrityylidifosfiitti, tris-(2,4-di-tert-butyylifenyylifosfiitti, di-isodekyylipentaerytrityylidifosfiitti, bis-(2,4-di-tert-butyylifenyylipentaerytrityylidifosfiitti, bis-(2,6-di-

tert-butyli-4-metyylifenyyli)- pentaerytritylidifosfiitti, bis-isodekyylioksi-pentaerytritylidifosfiitti, bis-(2,4-di-tert-butyli-6-metyylifenyyli)pentaerytritylidifosfiitti, bis-(2,4,6-tri-tert-butyylifenyyli)pentaerytritylidifosfiitti, tristearyyliisorbityylitrifosfiitti, 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-dioksafosfosiini, 6-fluori-2,4,8,10-tetra-tert-butyli-12-metyyli-dibentso[d,g]-1,3,2-dioksafosfosiini, bis-(2,4-di-tert-butyli-6-metyylifenyyli)metyylifosfiitti ja bis(2,4-di-tert-butyli-6-metyylifenyyli)etyylifosfiitti.

Valopolymeroinnin kiihdyttämiseksi on mahdollista lisätä amiineja komponenttina (d), esimerkiksi trietanoliamiinia, N-metyylidietanoliamiinia, etyyli-p-dimetyyliamino-bentsoaattia, 2-(dimetyyliamino)etyylibentsoaattia, 2-etyyliheksyyli-p-dimetyyliamino-bentsoaattia, oktyyli-para-N,N-dimetyyliaminobentsoaattia, N-(2-hydroksietyyli)-N-metyyli-para-toluidiinia tai Michlerin ketonia. Amiinien vaikutusta voidaan tehostaa lisäämällä bentsofenonityypisiä aromaattisia ketoneja. Esimerkkejä amiineista, joita voidaan käyttää hapenpoistoaineina, ovat substituoidut N,N-dialkyylianiiliinit, jotka kuvataan EP-julkaisussa 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-hakemusjulkaisussa (Kokai) Hei 6-68309.

Edelleen keksinnön mukaisiin koostumuksiin on mahdollista lisätä komponenttina (d) alalla tavanomaisia ketjunsirtoaineita. Esimerkkejä ovat merkaptaanit, amiinit ja bentsoatiatsoli.

Valopolymerointia voidaan kiihdyttää myös lisäämällä muita valoherkisteitä 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 sen johdannaiset, ja myös 3-(aroyylimetylene)tiatsoliinit, rodaniini, kamferikinoni, mutta myös eosiini, rodamiini, erytrosiini, ksanteeni, tioksanteeni, akridiini, esimerkiksi 9-fenyyliakridiini, 1,7-bis(9-akridinyyli)heptaani, 1,5-bis(9-akridinyyli)pentaani, ja syaniini- ja merosyaniinivärit.

Erityisiä esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat

1 Tioksantonit

tioksantoni, 2-isopropyylitioksantoni, 2-klooritioksantoni, 1-kloori-4-propoksitioksantoni, 2-dodekyyliitioksantoni, 2,4-dietyylitioksantoni, 2,4-dimetyylitioksantoni, 1-metoksi-karbonyylitioksantoni, 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-fenyylisulfuryyliitioksantoni, 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-morfolinometyyliitioksantoni, 2-metyyli-6-morfolinometyyliitioksantoni, N-allyyliitioksantoni-3,4-dikarboksimidi, N-oktyyli-tioksantoni-3,4-dikarboksimidi, N-(1,1,3,3-tetrametyyllibutyli)-tioksantoni-3,4-dikarboksimidi, 1-fenoksitioksantoni, 6-etoksikarbonyyli-2-metoksitioksantoni, 6-etoksikarbonyyli-2-metyyliitioksantoni, tioksantoni-2-karboksyylihappo-polyetyleeniglykoliesteri, 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'-dimetyyllibentsofenoni, 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-metyyllibentsofenoni, 2,4,6-trimetyyllibentsofenoni, 4-(4-metyyllitiofenyyli)-bentsofenoni, 3,3'-dimetyyli-4-metoksibentsofenoni, metyyli-2-bentsoylibentsoaatti, 4-(2-hydroksi-etyyllitio)-bentsofenoni, 4-(4-tolyyllitio)-bentsofenoni, 1-[4-(4-bentsoyylifenyyli)-fenyyli]-2-metyyli-2-(tolueeni-4-sulfonyyli)-propan-1-oni, 4-bentsoyyl-N,N,N-trimetyyllibentseenimetanaminiumkloridi, 2-hydroksi-3-(4-bentsoyylifenoksi)-N,N,N-trimetyyli-1-propanaminiumkloridimonohydraatti, 4-(13-akryloyyli-1,4,7,10,13-pentaoksatriidekyyli)-bentsofenoni, 4-bentsoyyl-N,N-dimetyyli-N-[2-(1-okso-2-propenyli)oksi]etyyli-bentseenimetanaminiumkloridi;

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-bentsoyyl-7-metoksikumariini, 3-bentsoyyl-5,7-dimetoksikumariini, 3-bentsoyyl-5,7-dipropoksikumariini, 3-bentsoyyl-6,8-dikloorikumariini, 3-bentsoyyl-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-bentsoyyl-5,7-dimetoksi-kumariini, 3-bentsoyyl-5,7-dietoksi-kumariini, 3-bentsoyyl-5,7-dibutoksikumariini, 3-bentsoyyl-5,7-di(metoksietoksi)-kumariini, 3-bentsoyyl-5,7-di(allyylioksi)kumariini, 3-bentsoyyl-7-dimetyyliaminokumariini, 3-bentsoyyl-7-dietyyliaminokumariini, 3-isobutyroyyl-7-dimetyyliaminokumariini, 5,7-dimetoksi-3-(1-naftoyyli)-kumariini, 5,7-dietoksi-3-(1-naftoyyli)-kumariini, 3-bentsoyylbentso-

[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-
 5 triatsin-2-yyli}amino}-3-fenyylikumariini;

4 3-(Aroyylimetyleeni)-tiatsoliinit

3-metyyli-2-bentsoylimetyleeni- β -naftotiatsoliini, 3-metyyli-2-bentsoylimetyleeni-bentsotiatsoliini, 3-etyyli-2-propionylimetyleeni- β -naftotiatsoliini;

5 Rodaniinit

10 4-dimetyyliaminobentsaalirodaniini, 4-dietyyliaminobentsaalirodaniini, 3-etyyli-5-(3-oktyyli-2-bentsotiatsolinylideeni)-rodaniini, rodaniinijohdannaiset, kaavat [1], [2], [7], jotka kuvataan JP-julkaisussa 08-305019A;

6 Muut yhdisteet

asetofenoni, 3-metoksiasetofenoni, 4-fenyyliasetofenoni, bentsiili, 4,4'-
 15 bis(dimetyyliamino)bentsiili, 2-asetyyliinaftaleeni, 2-naftaldehydi, dansyylihapojohdannaiset, 9,10-antrakiniini, antraseeni, pyreeni, aminopyreeni, peryleeni, fenantreeni, fenantreenikinoni, 9-fluoreni, dibentsosuberoni, kurkumiini, ksantoni, tiomichlerin ketoni, α -(4-dimetyyliaminobentsylideeni)ketonit, esimerkiksi 2,5-bis(4-dietyyliamino-
 20 bentsylideeni)syklopentanoni, 2-(4-dimetyyliaminobentsylideeni)-indan-1-oni, 3-(4-dimetyyliamino-fenyyli)-1-indan-5-yyli-propenoni, 3-fenyyliioftalimidi, N-metyyli-3,5-di(etyylitio)-ftalimidi, N-metyyli-3,5-di(etyylitio)-ftalimidi, fenotiatsiini, metyyli-fenotiatsiini, amiinit, esimerkiksi N-fenyyli-glysiini, etyyli-4-dimetyyliamino-bentsoaatti, butoksietyyli-4-dimetyyliaminobentsoaatti, 4-dimetyyliaminoasetofenoni, trietanoliamiini,
 25 metyyli-dietanoliamiini, dimetyyliaminoetanoli, 2-(dimetyyliamino) etyylibentsoaatti, poly(propyleeniglykoli)-4-(dimetyyliamino)bentsoaatti.

Edullinen on valopolymeroituva koostumus, joka sisältää muuna lisäaineena (d) valoherkisteyhdistettä, joka on joukosta bentsofenoni ja sen johdannaiset, tioksantoni ja sen johdannaiset, antrakiniini ja sen johdannaiset tai kumariinijohdannaiset.

Kovetustapahtumaa voidaan auttaa lisäämällä valoherkisteitä erityisesti koostumuksissa, jotka sisältävät pigmenttiä (esimerkiksi titaanidioksidiä), ja myös lisäämällä komponenttia, joka muodostaa vapaita radikaaleja termisissä oloissa, esimerkiksi atsoyhdistettä kuten 2,2'-atsobis(4-metoksi-2,4-dimetyyllivaleronitriliä), triatseenia, diatsosulfidia, pentatsadieeniä tai peroksiyhdistettä, esimerkiksi hydroperoksidiä tai peroksikarbonaattia, esimerkiksi t-butyylhydroperoksidiä, kuten kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 245639.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää muuna lisäaineena (d) valopelkistyvää väriä, esimerkiksi ksanteeni-, bentsoksanteeni-, bentsotioksanteeni-, tiatsiini-, pyroniini-, porfyriini- tai akridiinivärejä, ja/tai trihalogeenimetyyliyhdisteitä, jotka voidaan lohkaista säteilyllä. Vastaavia koostumuksia kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 445624.

5

Komponenttina (d) voidaan lisätä muita alalla tunnettuja lisäaineita, kuten esimerkiksi juoksevuutta parantavia aineita, tarttumista edistäviä aineita, kuten vinyylitri-metoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani, vinyylitris(2-metoksietoksi)silaani, N-(2-aminoetyyli)-3-aminopropyyylimetyylidimetoksisilaani, N-(2-aminoetyyli)₃-aminopropyyli-trimetoksisilaani, 10 3-aminopropyyli-trimetoksisilaani, 3-glysidoksi-propyyli-trimetoksisilaani, 3-glysidoksi-propyyli-metyyli-dimetoksisilaani, 2-(3,4-epoksisykloheksyyli)etyyli-trimetoksisilaani, 3-klooripropyyli-metyyli-dimetoksisilaani, 3-klooripropyyli-trimetoksisilaani, 3-metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani ja 3-merkaptopropyyli-trimetoksisilaani. Pinta-aktiiviset aineet, optiset kirkasteet, pigmentit, 15 värit, kostutusaineet, tasoittumista edistävät aineet, dispergoimisaineet, aggregoitumisenestoaineet, hapetuksenestoaineet tai täyteaineet ovat muita esimerkkejä lisäaineista (d).

Paksujen ja pigmenttipitoisten päällysteiden kovettamiseksi on soveliaista lisätä

20 lasimikropalloja tai jauhettuja lasikuituja, kuten kuvataan esimerkiksi US-patentti-julkaisussa 5013768.

Lisäaine(id)en (d) valinta tehdään käyttöalasta ja tällä alalla vaadituista ominaisuuksista riippuen. Edellä kuvatut lisäaineet ovat alalla tavanomaisia, ja niinpä niitä lisätään 25 vastaavassa sovelluksessa tavalliset määrät.

Samoin uusiin koostumuksiin voidaan lisätä sideaineita (e). Tämä on erityisen sopivaa kun valopolymeroituvat yhdisteet ovat nestemäisiä tai viskooseja aineita. Sideaineen määrä voi olla esimerkiksi 2 - 98, edullisesti 5 - 95 ja erityisesti 20 - 90 paino-% koko 30 kiintoainepitoisuudesta. Sideaineen valinta tehdään käyttöalasta ja tällä alalla vaadituista ominaisuuksista riippuen, kuten kyvystä kehittää vesipohjaisissa ja orgaanisissa liuotinjärjestelmissä, tarttumisesta alustoille ja herkkyydestä happea kohtaan.

Esimerkkejä sopivista sideaineista ovat polymeerit, joiden moolimassa on noin 2 000 - 2 000 000, edullisesti 5 000 - 1 000 000. Esimerkkejä alkalilla kehitettävistä sideaineista 35 ovat: akryyli-polymeeri, jossa on karboksyyli-happofunktio sivuryhmänä, kuten tavanomaiset tunnetut sekapolymeerit, jotka saadaan kopolymeroimalla etyleenistä tyydyttymätöntä karboksyyli-happoa, kuten (met)akryyli-happoa, 2-karboksietyyli-

(met)akryylihappoa, 2-karboksipropyyli(met)akryylihappoa, itakonihappoa, krotonihappoa, maleiinihappoa tai fumaarihappoa yhden tai useamman monomeerin kanssa, jotka on valittu (met)akryylihappoestereistä, kuten metyyli(met)akrylaatti, etyyli(met)akrylaatti, propyyli(met)akrylaatti, butyyli(met)akrylaatti, bentsyyli(met)akrylaatti,

- 5 2-etyyliheksyyli(met)akrylaatti, hydroksietyyli(met)akrylaatti, hydroksiipropyyli(met)akrylaatti; vinyyliaromaattiset yhdisteet, kuten styreeni, α -metyylistyreeni, vinyylitolueeni, p-klooristyreeni; amidityypiset tyydyttymättömät yhdisteet, (met)akryyliamidiasetoniakryyliamidi, N-metyloliakryyliamidi, N-butoksimetakryyliamidi; ja polyolefiinityypiset yhdisteet, kuten butadieeni, isopreeni,
- 10 kloropreeni ja vastaavat; metakrylonitriili, metyyli-isopropenyylketoni, vinyylasetaatti, vinyylipropionaatti tai vinyylipivalaatti. Esimerkkejä sekapolymeereistä ovat akrylaattien ja metakrylaattien sekapolymeerit akryylihapon tai metakryylihapon kanssa ja styreenin tai substituoidun styreenin kanssa, fenoliartsit, esimerkiksi novolakka, (poly)hydroksistyreeni, ja hydroksistyreenin sekapolymeerit alkyylakrylaattien, akryylihapon ja/tai metakryylihapon
- 15 kanssa. Edullisia esimerkkejä sekapolymeereistä ovat metyylimetakrylaatti/metakryylihappo-sekapolymeerit, bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo-sekapolymeerit, metyylimetakrylaatti/etyyliakrylaatti/metakryylihappo-sekapolymeerit, bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo/styreeni-sekapolymeerit, bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo/hydroksietyylimetakrylaatti-sekapolymeerit,
- 20 metyylimetakrylaatti/butyylimetakrylaatti/metakryylihappo/styreeni-sekapolymeerit, metyylimetakrylaatti/bentsyylimetakrylaatti/metakryylihappo/hydroksifenyli-metakrylaatti-sekapolymeerit. Esimerkkejä liuotinkehitettävistä sideainepolymeereistä ovat poly(alkyylimetakrylaattit), poly(alkyylakrylaattit), poly(bentsyylimetakrylaatti-ko-hydroksietyylimetakrylaatti-ko-metakryylihappo), poly(bentsyylimetakrylaatti-ko-metakryylihappo); selluloosaesterit ja selluloosaeetterit, kuten selluloosa-asetaatti, selluloosa-asetobutyraatti, metyyliselluloosa, etyyliselluloosa; polyvinylibutyraali, polyvinyyliformaali, syklosoitu kumi, polyeetterit kuten polyetyleenioksidi, polypropyleenioksidi ja polytetrahydrofuraani; polystyreeni, polykarbonaatti, polyuretaani, klooratut polyolefiinit, polyvinylikloridi, vinylikloridi/vinylideeni-sekapolymeerit,
- 25 vinylideenikloridin sekapolymeerit akrylonitriilin, metyylimetakrylaatin ja vinyylasetaatin kanssa, polyvinyylasetaatti, sekapoly(etyleeni/vinyylasetaatti), polymeerit kuten polykaprolaktaami ja poly(heksametyleenidipamidi), ja polyesterit kuten poly(etyleeniglykolitereftalaatti) ja poly(heksametyleeniglykolisukkinaatti) ja polyimidisideainehartsit.

35 Polyimidisideainehartsit voi keksinnön mukaisesti olla joko liuottimeen liukoista polyimidiä tai polyimidiprekursoria, esimerkiksi, poly(aamihappo).

Edullinen on valopolymeroituva koostumus, joka käsittää sideainepolymeerinä (e) metakrylaatin ja metakryylihapon sekapolymeeriä.

- Edelleen kiinnostavia ovat polymeeriset sideainekomponentit, jotka kuvataan esimerkiksi JP-julkaisussa 10-171119-A, erityisesti värisuodattimissa käytettäväksi.

Valopolymeroituvia koostumuksia voidaan käyttää eri tarkoituksiin, esimerkiksi painomusteena, esimerkiksi silkkipainantavärinä, offset- tai fleksopainoväreinä, läpinäkyvänä pintalakkana, valkoisena tai värillisenä pintalakkana, esimerkiksi puulle tai metallille, jauhepäälysteenä, päälystysmateriaalina, muun muassa paperille, puulle, metallille tai muoville, päivänvalossa kovettuvana päälysteenä rakennusten merkintään ja teiden merkintään, valokuvausjäljennystekniikoihin, hologrammitallennusmateriaaleihin, kuvantallennustekniikoihin tai orgaanisilla liuottimilla tai vesipitoisilla alkaliliuoksilla kehitettävien painolevyjen valmistamiseen, silkkipainantaan tarkoitettujen rajausmaskien valmistukseen, hampaanpaikkauskoostumuksina, tarra-aineina, paineherkkinä tarra-aineina, laminointihartseina, etsaussuojapinnoitteina, juotteenestopinnoitteina, galvanointisuoja-pinnoitteina, tai pysyvinä suojapinnoitteina, sekä neste- että kuivina kalvoina, valolla muotoiltaviin eristeisiin ja piirilevykorttien ja sähkövirtapiirien juotteenestopinnoitteina, suojapinnoitteina erilaisten näyttösovellutusten värisuodatinten valmistuksessa tai rakenteiden muodostukseen plasmanäyttöpanelien ja elektroluminesenssinäyttöjen valmistusprosessissa, (jota kuvataan esimerkiksi julkaisuissa US 5853446, EP 863534, JP 09-244230-A, JP 10-62980-A, JP 08-171863-A, US 5840465, EP 855731, JP 05-271576-A, JP 05-67405-A) optisten kytkinten, optisten hilojen (interferenssihilan), valopiirien valmistukseen, kolmiulotteisten kappaleiden muodostukseen massakovetuksella (UV-kovetus läpinäkyvissä muoteissa) tai stereolitografiatekniikalla, joka kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4575330, komposiittimateriaalien (esimerkiksi styreenipolyesterien, jotka voivat haluttaessa sisältää lasikuituja ja/tai muita kuituja ja muita apuaineita) ja muiden paksukerroksisten koostumusten valmistukseen, elektronisten komponenttien ja piirilevyjen päälystykseen tai sinetöintiin, tai valokuitujen päälystykseen, tai optisten linssien, esimerkiksi kontaktilinssien tai Fresnelin linssien valmistukseen. Edelleen keksinnön mukaiset koostumukset soveltuvat lääketieteellisten laitteistojen, apuvälineiden tai kehonsisäisten kappaleiden valmistukseen. Lisäksi keksinnön mukaiset koostumukset soveltuvat termotrooppisia ominaisuuksia omaavien geelien valmistukseen, jotka geelit kuvataan esimerkiksi DE-julkaisussa 19700064 ja EP-julkaisussa 678534.

Lisäksi uusia valokäynnisteitä voidaan käyttää emulsiopolymeroitien, helmipolymeroitien tai suspensiopolymeroitien käynnisteinä, polymerointikäynnisteinä nestekidemonomeerien ja -oligomeerien järjestyneiden tilojen kiinnitykseen, tai käynnisteinä värien kiinnityksessä

orgaanisille materiaaleille.

Materiaalien päällystyksessä käytetään usein esipolymeerin seoksia polytyydyttymättömien monomeerien kanssa, jotka samoin voivat lisäksi sisältää monotytydyttymätöntä monomeeriä. Juuri tämä esipolymeeri sanelee ensi kädessä päällystyskalvon ominaisuudet, ja ammattimies pystyy vaikuttamaan kovetetun kalvon ominaisuuksiin esipolymeeriä vaihtelemalla. Polytytydyttymätön monomeeri toimii verkkoutusaineena, joka tekee kalvon liukenemattomaksi. Monotytydyttymätön monomeeri toimii reaktiivisena laimennusaineena, jota käytetään viskositeetin alentamiseen ilman liuottimenkäyttötarvetta.

10

Tavallisesti tyydyttymättömiä polyesterihartseja käytetään kaksikomponentti-järjestelmissä yhdessä monotytydyttymättömän monomeerin, edullisesti styreenin kanssa.

Valosuojapinnoitteisiin käytetään usein erityisiä yksikomponenttijärjestelmiä, esimerkiksi polymaleimidejä, polykalkoneja tai polyimidejä, jotka kuvataan DE-julkaisussa 2308830.

15

Uusia valokäynnisteitä ja niiden seoksia voidaan myös käyttää säteilyllä kovettavien jauhepäällysteiden polymerointiin. Jauhepäällysteet voivat perustua kiinteisiin hartseihin ja reaktiivisia kaksoissidoksia sisältäviin monomeereihin, esimerkiksi maleaatteihin, vinyylieettereihin, akrylaatteihin, akryyliamideihin ja näiden seoksiin. Vapaaradikaalisesti

20

UV-kovettuva jauhepäällyste voidaan formuloida sekoittamalla tyydyttymättömiä polyesterihartseja kiinteiden akryyliamidien (esimerkiksi metyylimetyyliakryyliamidoglykolaatin) ja uuden vapaaradikaalivalokäynnisteen kanssa. Tällaiset formulaatit kuvataan esimerkiksi julkaisussa "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, kirjoittajat M. Wittig ja Th. Gohmann. Jauhepäällysteet voivat myös sisältää sideaineita, jotka kuvataan esimerkiksi DE-julkaisussa 4228514 ja EP-julkaisussa 636669.

25

Vapaaradikaalisesti UV-kovettuvia jauhepäällysteitä voidaan formuloida myös sekoittamalla tyydyttymättömiä polyesterihartseja kiinteiden akrylaattien, metakrylaattien tai vinyylieetterien ja uuden valokäynnisteen (tai valokäynnisteseoksen) kanssa.

30

Jauhepäällysteet voivat myös sisältää sideaineita, jotka kuvataan esimerkiksi DE-julkaisussa 4228514 ja EP-julkaisussa 636669. Lisäksi UV-kovettuvat jauhepäällysteet voivat sisältää valkoisia tai värillisiä pigmenttejä. Voidaan esimerkiksi edullisesti käyttää rutiilititaanidioksidin konsentraatioita jopa 50 paino-%, jotta saataisiin jauhepäällyste, jolla on hyvä peittoteho. Normaalisti menettelytapa käsittää jauheen sähköstaattisen tai hankaussähköstaattisen suihkutuksen alustalle, esimerkiksi metallille tai puulle, jauheen sulatuksen kuumentamalla, ja sileän kalvon muodostuttua, päällysteen säteilykovetuksen ultraviolett- ja/tai näkyvällä valolla esimerkiksi keskipaine-elohopealamppuja,

35

metallihalogenidilamppuja tai ksenonlampuja käyttämällä. Eräs säteilyllä kovettavien jauhepäälysteiden erityinen etu vastaaviin lämmöllä kovettaviin jauhepäälysteisiin verrattuna on, että virtausaikaa jauhepartikkelien sulatuksen jälkeen voidaan pidentää sileän, hyvin kiiltävän päälysteen varmistamiseksi. Toisin kuin lämmöllä kovettavat järjestelmät voidaan säteilyllä kovettavat jauhepäälysteet formuloida sulamaan alhaisemmissa lämpötiloissa ilman niiden käyttöä ei-toivottua lyhenemistä. Tästä syystä ne soveltuvat päälysteiksi myös lämpöherkille alustoille, esimerkiksi puulle tai muoville. Uusien valokäynnistejärjestelmien lisäksi jauhepäälysteformulaatiot voivat sisältää myös UV-absorptioaineita. Sopivia esimerkkejä luetellaan edellä kohdissa 1. - 8.

10

Uudet valolla kovettavat koostumukset soveltuvat esimerkiksi päälystemateriaaleiksi kaikenlaisille alustoille, esimerkiksi puulle, tekstiileille, paperille, keramiikalle, lasille, muoveille kuten polyesterit, polyetyleenitereftalaatti, polyolefiinit tai selluloosa-asettaatti, erityisesti kalvojen muodossa, ja myös metalleille kuten Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg tai Co ja GaAs, Si tai SiO₂, joille on tarkoitus lisätä suojakerros tai, kuvamaisen valotuksen avulla, luoda kuva.

20

Edelleen uusilla säteilyllä herkillä koostumuksilla on käyttöä negatiiviestopinnoitteina, koska ne ovat hyvin valoherkkiä ja koska ne voidaan kehittää vesipitoisessa alkalisessa väliaineessa niiden turpoamatta. Ne ovat myös sopivia elektroniikkavaloestopinnoitteina, kuten galvanointiestopinnoitteena, etsausestopinnoitteena, sekä neste- että kuivina kalvoina, juotteenestopinnoitteena, estopinnoitteina erilaisten näyttösovellutusten värisuodattimien valmistuksessa tai rakenteiden muodostamiseen plasmanäyttöpanelien ja elektroluminenssinäyttöjen valmistusprosessissa, painolevyjen, kuten offsetpainolevyjen tai silkkipainantalevyjen valmistuksessa, kohopainoon tarkoitettujen painomuottien valmistukseen, laakapainatukseen, syväpainoon tai silkkipainantarajausmaskeihin, kohokuvakopioiden valmistukseen, esimerkiksi tekstien painamiseen pistekirjoituksella, postimerkkien valmistukseen, käyttöön kemiallisessa työstössä tai mikroestopinnoitteena piirilevyjen valmistuksessa. Edelleen koostumuksia voidaan käyttää valomuotoiltavana eristekerroksena tai -päälysteenä, kapselointimateriaalina ja eristepäälysteenä tietokonesirujen, piirilevyjen ja muiden sähkö- tai elektronisten komponenttien valmistuksessa. Muutellaan vain mahdollisia kerrostuksia ja päälystettyjen alustojen käsittelyoloja.

30

Uusi koostumus liittyy myös valoherkkään, lämmössä kovettuvaan hartsikoostumukseen ja menetelmään juotteenestopinnoitekuvion muodostamiseksi sitä käyttämällä, ja erityisemmin keksintö liittyy uuteen valoherkkään, lämmössä kovettuvaan hartsikoostumukseen, joka on käyttökelpoista materiaalina piirilevyjen valmistuksessa, metalliesineiden

35

tarkkuusvalmistuksessa, lasi- ja kiviesineiden syövytyksessä, muoviesineiden kohokuvioinnissa, ja painolevyjen valmistuksessa, ja erityisen käyttökelpoista piirilevyjen juotteenestopinnoitteena, ja menetelmään juotteenestopinnoitekuvion muodostamiseksi vaiheilla, joissa hartsikoostumuskerros altistetaan selektiivisesti valosäteelle kuviollisen

5 valorajausmaskin läpi, ja kehitetään kerroksen altistamaton osa.

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

10 pinnoituksen kesto.

Koska keksinnön mukaisilla valolla kovettavilla koostumuksilla on hyvä lämmönkestävyys ja ne ovat riittävän kestäviä hapella inhiboitumista vastaan, ne ovat erityisen soveliaita värisuodatinten tai värimosaikkijärjestelmien valmistukseen, jollaiset suodattimet ja

15 järjestelmät kuvataan esimerkiksi EP-patenttijulkaisussa 320 264. Värisuodattimia käytetään tavallisesti LCD-näyttöjen, projektorijärjestelmien ja kuvatunnistimien valmistukseen. Värisuodattimia voidaan käyttää esimerkiksi televisiovastaanotinten, videomonitorien tai tietokoneiden näyttöön ja kuvakeilaimeen, litteäpanelinäyttötekniikoissa, ja vastaavissa sovelluksissa.

20 Värisuodattimet valmistetaan tavallisesti muodostamalla punaisia, vihreitä ja sinisiä pikseleitä ja musta matriisi lasialustalle. Näissä prosesseissa voidaan käyttää keksinnön mukaisia valolla kovettavia koostumuksia. Eräs erityisen edullinen käyttömenetelmä käsittää väriaineiden, punaisen, vihreän ja sinisen värien, värien ja pigmenttien lisäämisen keksinnön mukaiseen valoherkkään hartsikoostumukseen, alustan päällystämisen koostumuksella, päällysteen 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

25 menetelmällä voidaan täten tuottaa värisuodatinkerros, jossa on punaisia, vihreitä ja sinisiä väripikseleitä.

Kehitys suoritetaan pesemällä sopivalla alkalisella kehitysluoksella pois alueet, joita ei polymeroitu. Tämä prosessi toistetaan lukuisia värejä sisältävän kuvan muodostamiseksi.

35 Keksinnön mukaisessa valoherkässä hartsikoostumuksessa, prosessilla, jossa muodostetaan ainakin yksi tai useita kuvaelementtejä läpinäkyvälle alustalle ja valotetaan sitten läpinäkyvän alustan siltä 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 tarpeetonta ja huoli sen asennon muuttumisesta poistuu. Ja on mahdollista kovettaa koko se osa, jolle edellä mainittuja kuvaelementtejä ei ole muodostunut. Lisäksi
 5 tässä tapauksessa on edelleen mahdollista kehittää ja poistaa osittaista valosuojamaskia käyttämällä osan osuus, jolle edellä mainittuja kuvaelementtejä ei ole muodostunut.

Koska aikaisemmin ja myöhemmin muodostettujen kuvaelementtien välille ei kummassakaan tapauksessa muodostu rakoa, keksinnön mukainen koostumus soveltuu,
 10 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.
 15 Sille voidaan käyttää kokonaisvalotusta (tai osittaista valotusta valosuojamaskin kautta) 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
 20 kuivataan, keksinnön mukaista valoherkkää hartsikoostumusta voidaan samoin käyttää kerroksensiirtomateriaalina. Ts., valoherkkää hartsikoostumusta lisätään kerroksittain suoraan tilapäiselle alustalle, edullisesti polyetyleenitereftalaattikalvolle, tai polyetyleenitereftalaattikalvolle, joka on varustettu happisuojakerroksella ja irrotettavalla kerroksella tai irrotettavalla kerroksella ja happisuojakerroksella. Tavallisesti sille
 25 laminoidaan synteettisestä hartsista valmistettu irrotettava päällysarkki suojaamaan 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).

30 Käytössä edellä mainittu päällysarkki poistetaan, ja valoherkkä hartsikoostumuskerros laminoidaan pysyväälle alustalle. Seuraavaksi suoritetaan irrotus näiden kerrosten ja väliaikaisen alustan välillä kun käytetään happisuojakerrosta ja irrotettavaa kerrosta, irrotettavan kerroksen ja happisuojakerroksen välillä, kun käytetään irrotettavaa kerrosta ja happisuojakerrosta, ja väliaikaisen alustan ja valoherkän hartsikoostumuskerroksen välillä,
 35 kun irrotettavaa kerrosta tai happisuojakerrosta ei käytetä, ja tilapäinen alusta poistetaan.

Värisuodattimen alustana voidaan käyttää metallialustaa, lasia, keramiikkaa ja synteettistä hartsikalvoa. Erityisen edullisia ovat lasi ja synteettinen hartsikalvo, joka on läpinäkyvää ja

jolla on erinomainen muotostabiilisuus.

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

5

Keksinnön mukaiselle valoherkälle hartsikoostumukselle voidaan käyttää kehitysluoksena alkalisen aineen laimeaa vesiliuosta jos koostumus sisältää alkaliliukoista hartsia tai alkaliliukoisia monomeerejä tai oligomeerejä, ja edelleen myös kehitysluosta joka on valmistettu lisäämällä siihen pieni määrä veteensekoitettavaa orgaanista liuotinta.

10

Esimerkkejä sopivista alkalisista materiaaleista ovat mm. 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, monoetanoliamiini, morfoliini, tetra-alkyyliammoniumhydroksidit (esimerkiksi tetrametyyliammoniumhydroksidi) tai trinatriumfosfaatti. Alkalisen aineen konsentraatio on 0,01 - 30 paino-%, ja pH-arvo on edullisesti 8 - 14.

20

Sopivia veteensekoitettavia orgaanisia liuottimia ovat mm. metanoli, etanoli, 2-propanoli, 1-propanoli, butanoli, diasetonialkoholi, etyleeniglykolimonometyylieetteri, etyleeniglykolimonoetyylieetteri, etyleeniglykolimono-n-butyylieetteri, dietyleeniglykolidimetyylieetteri, propyleeniglykolimonometyylieetteriasetaatti, etyyli-3-etoksipropionaatti, metyyli-3-metoksipropionaatti, n-butyliasetaatti, bentsyylialkoholi, aseton, metyylietyyliketoni, syklopentanoni, sykloheksanoni, 2-heptanoni, 2-pentanoni, epsilon-kaprolaktoni, gamma-butyrolaktoni, dimetyyliformamidi, dimetyyliasetamidi, heksametyylifosforamidi, etyyliilaktaatti, metyyliilaktaatti, epsilon-kaprolaktaami ja N-metyylipyrrolidinoni. Veteensekoitettavan orgaanisen liuottimen konsentraatio on 0,1 - 30 paino-%.

30

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

35

Keksinnön mukainen valoherkkä hartsikoostumus voidaan myös kehittää orgaanisilla liuottimilla, mukaan lukien kahden tai useamman liuottimen seoksilla, jotka eivät sisällä alkalisia yhdisteitä. Sopivia liuottimia ovat mm. metanoli, etanoli, 2-propanoli, 1-propanoli, butanoli, diasetonialkoholi, etyleeniglykolimonometyylieetteri,

etyleeniglykolimonoetyylieetteri, etyleeniglykoli-mono-n-butyylieetteri, dietyleeniglykolidimetyylieetteri, propyleeniglykolimonometyylieetteriasetaatti, etyyli-3-etoksi-
propionaatti, metyyli-3-metoksi-
propionaatti, n-butyliasetaatti, bentsyylialkoholi, asetoni, metyylietyyliketoni, syklopentanoni, sykloheksanoni, 2-heptanoni, 2-pentanoni,
5 epsilon-kaprolaktone, gamma-butyrolaktone, dimetyyli-formamidi, dimetyyliasetamidi, heksametyyli-
fosforamidi, etyyli-laktone, metyyli-laktone, epsilon-kaprolaktone, N-metyyli-pyrrolidinone. Mahdollisesti näihin liuottimiin voidaan lisätä vettä määränä, jolla vielä saadaan kirkas liuos ja jolla säilytetään valoherkän koostumuksen valottamattomien alueiden riittävä liukoisuus.

10

Kehitysluosta voidaan käyttää kaikissa ammattimiehen tuntemissa muodoissa, esimerkiksi haudeliuksen, upotusliuksen (puddle) tai suihkutettavan liuksen muodossa. Valoherkän hartsikoostumuskerroksen kovettumattoman osan poistamiseksi voidaan yhdistää menetelmiä kuten hankaus pyörivillä harjoilla ja hankaus märällä sienellä. Tavallisesti
15 kehitysliuoksen lämpötila on edullisesti huoneenlämpötilasta ja suunnilleen huoneenlämpötilasta 40 °C:seen. Kehitysaika voi vaihdella valoherkän hartsikoostumuksen erityistyyppistä, kehitysliuoksen alkalisuudesta ja lämpötilasta, ja tapauskohtaisesti lisätyn orgaanisen liuottimen luonteesta ja konsentraatiosta riippuen. Tavallisesti se on 10 sekunnista 2 minuuttiin. Kehitysvaiheen jälkeen voidaan sijoittaa huuhteluvaihe.

20

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

Pigmentti, jota voi sisältyä keksinnön mukaiseen koostumukseen, mukaan lukien pigmenttiä sisältävään värisuodatinestokoostumukseen, on edullisesti käsiteltyä pigmenttiä, esimerkiksi
30 jauhemaista tai tahnamaista tuotetta, joka on valmistettu dispergoimalla pigmenttiä perusteellisesti ainakin yhteen hartsiin, joka on joukosta akryylihartsi, vinyylidikloridi-vinyliasetaatti-sekapolymeeri, maleiinihappohartsi ja etyyli-selluloosahartsi.

Punainen pigmentti käsittää esimerkiksi antrakinonityypistä pigmenttiä yksinään,
35 peryleenityypistä pigmenttiä yksinään, tai seosta, joka koostuu ainakin yhdestä näistä ja diatsotyypisestä keltaisesta pigmentistä tai isoindoliinityypisestä keltaisesta pigmentistä, erityisesti C.I.-pigmentistä punainen 177 (Pigment Red 177) yksinään, C.I.-pigmentistä punainen 155 yksinään tai seoksessa, 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 tuntema ja joka on yleisesti saatavilla).

- 5 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.

- 10 Vihreä pigmentti käsittää esimerkiksi halogenoitua ftalosyaniinityypistä pigmenttiä yksinään tai sen seosta diatsotyyppisen keltaisen pigmentin tai isoindoliinityypisen keltaisen pigmentin kanssa, erityisesti C.I.-pigmentti vihreää 7 yksinään, C.I.-pigmentti vihreää 36 yksinään, C.I.-pigmentti vihreää 37 yksinään tai seoksessa, joka koostuu ainakin 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.
- 15 Muita sopivia vihreitä pigmenttejä ovat C.I.-pigmentti vihreä 15 ja 25.

Esimerkkejä sopivista sinisistä pigmenteistä ovat ftalosyaniinityypiset pigmentit, joita käytetään joko yksinään tai yhdistelmänä dioksatsiinityypisen violetin pigmentin kanssa, esimerkiksi yhdistelmä, jossa on C.I.-pigmenttiä sininen 15:3 ja C.I.-pigmenttiä violetti 23.

- 20 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.-pigmentistä sininen 22, 28, C.I.-pigmentistä violetti 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 ja C.I.-pigmentistä oranssi 73.

- 25 Mustan matriisivalopolymeerikoostumuksen pigmentti käsittää edullisesti ainakin yhtä jäsentä joukosta hiili, titaanimusta ja rautaoksidi.

Voidaan kuitenkin käyttää myös seoksia muista pigmenteistä, jotka kokonaisuudessaan antavat mustan ulkonäön. Voidaan esimerkiksi käyttää myös C.I.-pigmenttiä musta 1 ja 7 yksinään tai yhdistelmänä.

35 Mitä hyvänsä väreä varten voidaan myös käyttää yhdistelmiä useammasta kuin kahdesta pigmentistä. Erityisen sopivia värisuodatinsovellutuksissa ovat jauhemaiset käsitellyt pigmentit, jotka on valmistettu dispergoimalla edellä mainitut pigmentit perusteellisesti hartsiin.

Pigmentin konsentraatio kiinteässä kokonaiskoostumuksessa (eri värisiä pigmenttejä ja hartsia) on esimerkiksi alueella 5 - 80 paino-%, erityisesti alueella 20 - 45 paino-%.

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

- 5 Mikäli välttämätöntä, valoherkässä koostumuksessa olevat pigmentit voivat olla stabiloituja esikäsittelmällä pigmentit dispergoimisaineella pigmentin dispersiostabiilisuuden parantamiseksi nestemäisessä formulaatiossa.

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. marraskuus 1992, sivut S15-S18; US 5368976; US 5800952; US 5882843; 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.

15

Keksinnön mukaisia valokäynnisteitä voidaan käyttää värisuodatinestopinnoitteissa, 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 komponentin yhteydessä yhdistelmänä värin tai väripigmentin tai latentin pigmentin kanssa valoherkän värisuodatinmusteen tai värisuodatinestopinnoitteen valmistamiseksi.

25

Niinpä keksinnön kohteena on myös värisuodatin, joka on valmistettu aikaansaamalla läpinäkyvälle alustalle punaisia, vihreitä ja sinisiä (RGB) värielementtejä ja, mahdollisesti mustaa matriisia, jotka kaikki käsittävät valoherkkää hartsia ja pigmenttiä, ja aikaansaamalla joko alustan pinnalle tai värisuodatin kerroksen pinnalle läpinäkyvän elektrodin, jolloin mainittu valoherkkä hartsi käsittää polyfunktionaalista akrylaattimonomeeriä, orgaanista polymeerisideainetta ja edellä kuvattua kaavan I, II, III, IV tai V mukaista valopolymerointiherkistettä. Monomeeri- ja sideainekomponentit, samoin kuin soveliaat pigmentit ovat edellä kuvattuja. Värisuodatinten valmistuksessa läpinäkyvä elektrodikerros voidaan joko lisätä läpinäkyvän alustan pinnalle tai aikaansaada punaisten, vihreiden ja sinisten värielementtien mustan matriisin pinnalle. Läpinäkyvä alusta on esimerkiksi lasialusta, jonka pinnalla voi lisäksi olla elektrodikerros.

35

Värisuodattimen kontrastin parantamiseksi on edullista käyttää eri värien värialueiden välissä mustaa matriisia.

Sen sijaan että muodostetaan musta matriisi valoherkkää koostumusta käyttämällä ja kuvamaisesti valotetaan musta valoherkkä koostumus valolitografisesti (ts. sopivan maskin läpi) punaiset, vihreät ja siniset alueet toisistaan erottavan mustan kuvion muodostamiseksi läpinäkyvälle alustalle on vaihtoehtoisesti mahdollista käyttää epäorgaanista mustaa

5 matriisia. Sellainen epäorgaaninen musta matriisi voidaan muodostaa kerrostetusta (ts. sputteroidusta) metalli(-, ts. kromi)kalvosta läpinäkyvälle alustalle sopivalla kuvanmuodostusprosessilla, esimerkiksi käyttämällä valolitografista kuvionmuodostusta etsausestopinnoitteen avulla, syövyttämällä epäorgaanisen kerroksen alueilla, joita ei ole suojattu etsausestopinnoitteella, ja sitten poistamalla jäljellä olevan etsausestopinnoitteen.

10

On olemassa erilaisia tunnettuja menetelmiä miten ja missä vaiheessa värisuodattimen- valmistusprosessia musta matriisi voidaan lisätä. Se voidaan joko lisätä suoraan läpinäkyvälle alustalle ennen punaisen, vihreän ja sinisen (RGB) värisuodattimen valmistusta edellä jo mainitulla tavalla, tai se voidaan lisätä sen jälkeen, kun RGB-värisuodatin on

15 muodostettu alustalle.

Nestekidenäytölle tarkoitetun värisuodattimen eräässä erilaisessa suoritusmuodossa voidaan musta matriisi US-patenttijulkaisun 5626796 mukaan lisätä alustalle myös vastapäätä RGB-värisuodatinelementin sisältävää alustaa, joka on erotettu edellä mainitusta

20 nestekidekerroksella.

Jos läpinäkyvä elektrodikerros on kerrostettu RGB-värisuodatinelementtien ja - mahdollisesti - mustan matriisin lisäämisen jälkeen, voidaan värisuodatinkerrokselle lisätä läpäällyskalvo suojakerrokseksi ennen elektrodikerroksen kerrostamista, esimerkiksi

25 US-patenttijulkaisussa 5650263 kuvatulla tavalla.

Värisuodattimen päällyskerroksen muodostamiseen käytetään valoherkkiä hartsi- tai lämmössä kovettuvia hartsikoostumuksia. Keksinnön mukaista valoherkkää koostumusta voidaan käyttää myös sellaisten päällyskerrosten muodostamiseen, koska koostumuksen

30 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, esimerkiksi ne jotka ovat alustan leikkaamiseksi tarkoitetuilla markkeerausviivoilla ja kiinteiden kuvasensorien

35 kiinnityspehmusteilla, poistamista alustalta, kuten kuvataan julkaisuissa JP57-42009-A, JP1-130103-A ja JP1-134306-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.

Ammattimiehelle on selvää, että keksinnön mukaisia valoherkkiä koostumuksia voidaan käyttää värisuodattimen valmistamiseksi punaisten, vihreiden ja sinisten väripikselien ja mustan matriisin muodostukseen edellä kuvatuista prosessointieroista, mahdollisesti lisättävistä lisäkerroksista ja värisuodattimen suunnittelun eroista huolimatta. Sellaisten värisuodattimien erilaisia suunnitteluja ja valmistusprosesseja ei saa pitää keksinnön mukaisen koostumuksen käyttöä värillisten elementtien muodostuksessa rajoittavana.

Edullisesti keksinnön mukainen värisuodatinestopinnoitekoostumus sisältää lisäksi ainakin yhtä additiopolymeroituvaa monomeeriyhdistettä komponenttina (a).

Etyleenisesti tyydyttymättömän kaksoissidoksen sisältävänä additiopolymeroituvana monomeerinä voidaan käyttää esimerkiksi seuraavia yhdisteitä yksinään tai yhdistelmänä muiden monomeerien kanssa. Erityisesti niitä ovat muun muassa t-butyylimetakrylaatti, etyleeniglykolidi(met)akrylaatti, 2-hydroksipropyylimetakrylaatti, trietyleeniglykolidi(met)akrylaatti, trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, 2-etyyli-2-butyylipropaanidolidi(met)akrylaatti, pentaerytritolitrimetakrylaatti, pentaerytritolitetra(met)akrylaatti, dipentaerytritolihexametakrylaatti, dipentaerytritolipentametakrylaatti, polyoksietyloitu trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, tris(2-(met)akryloyyloksietyyli)isosyanuraatti, 1,4-di-isopropenyylimetakrylaatti, 1,4-dihydroksibentseenimetakrylaatti, dekametyleeniglykolidi(met)akrylaatti, styreeni, diallyylifumaraatti, triallyylitrimellitaaatti, lauryylimetakrylaatti, (met)akryyliamidi ja ksyleenibis(met)akryyliamidi. Edelleen voidaan käyttää reaktiotuotetta hydroksyyliyhdisteen sisältävästä yhdisteestä, kuten 2-hydroksietyylimetakrylaatista, 2-hydroksipropyylimetakrylaatista, ja polyetyleeniglykolimonometakrylaatista diisosyanaatin kuten heksametyleenidiisosyanaatin, tolueenidiisosyanaatin ja ksyleenidiisosyanaatin kanssa. Erityisen edullisia ovat pentaerytritolitetraakrylaatti, dipentaerytritolihexaakrylaatti, dipentaerytritolipentaakrylaatti ja tris(2-akryloyyloksietyyli)isosyanuraatti.

Valopolymeroituvaa koostumukseen sisältyvien monomeerien kokonaismäärä värisuodatinestopinnoitekoostumuksessa on edullisesti 5 - 80 paino-%, erityisesti 10 - 70 paino-% koostumuksen koko kiintoainepitoisuudesta, ts. kaikkien komponenttien määrästä ilman liuotinta/liuottimia.

Värisuodatinestopinnoitekoostumuksessa käytettynä sideaineena, joka on liukoista alkaliseen vesipitoiseen liuokseen ja veteenliukenematonta, voidaan käyttää esimerkiksi

homopolymeeriä polymeroituvasta yhdisteestä, jossa on molekyylissä yksi tai useita happoryhmiä ja yksi tai useita polymeroituvia tyydyttymättömiä sidoksia, tai kahden tai useamman edellä mainitun tyyppin sekapolymeeriä, ja sekapolymeeriä yhdestä tai useammasta polymeroituvasta yhdisteestä, jossa ei ole happoryhmää ja on yksi tai useita tyydyttymättömiä sidoksia, jotka voivat kopolymeroitua näiden yhdisteiden kanssa. Sellaisia yhdisteitä voidaan saada kopolymeroimalla yhtä tai useampaa tyyppiä pienimolekyylistä yhdistettä, jossa on molekyylissä yksi tai useampi happoryhmä ja yksi tai useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos, yhden tai useamman polymeroituvan yhdisteen kanssa, jossa ei ole happoryhmää ja on yksi tai useampi näiden yhdisteiden kanssa kopolymeroituva tyydyttymätön sidos. Esimerkkejä happoryhmistä ovat $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$, fenolinen hydroksiryhmä, $-\text{SO}_2\text{NH}-$ ja $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$. Näistä erityisen edullinen on suurimolekyylinen yhdiste, jossa on ryhmä $-\text{COOH}$.

Edullisesti värisuodatinestopinnoitekoostumuksessa käytetty orgaaninen polymeeri-sideaine käsittää alkaliliukoista sekapolymeeriä, joka sisältää, additiopolymeroituvina monomeeriyksikköinä, ainakin yhtä tyydyttymätöntä orgaanista happoyhdistettä kuten akryylihapo, metakryylihapo ja vastaavat. Polymeerisideaineeseen on edullista käyttää ominaisuuksien kuten alkaliliukoisuuden, tarttumisjäykkyyden, kemikaalien keston 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, jollaiset kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 5368976.

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

Akryylihapo, metakryylihapo, itakonihapo, krotonihap, maleiinihapo,

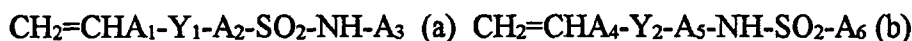
vinyylibentsoehap ja kanelihap ovat esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on molekyylissä yksi tai useampi ryhmä $-\text{COOH}$ ja yksi tai useampi tyydyttymätön sidos.

Vinyylibentseenisulfonihap ja 2-(met)akryyliamidi-2-metyylipropanisulfonihap ovat esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on yksi tai useampi ryhmä $-\text{SO}_3\text{H}$ ja yksi tai useampi tyydyttymätön sidos.

N-metyylisulfonyyli(met)akryyliamidi, N-etyylisulfonyyli(met)akryyliamidi, N-fenyylisulfonyyli(met)akryyliamidi ja N-(p-metyylifenyylisulfonyyli)(met)akryyliamidi ovat esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on yksi tai useampi ryhmä $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ ja yksi tai useampi tyydyttymätön sidos.

Esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on molekyylissä yksi tai useampi fenolinen hydroksiryhmä ja yksi tai useampi tyydyttymätön sidos, ovat hydroksifenyyli(met)akryyliamidi, dihydroksifenyyli(met)akryyliamidi,
 5 hydroksifenyylikarbonyylioksietyyli(met)akrylaatti, hydroksifenyyli-
 oksietyyli(met)akrylaatti, hydroksifenyylietioetyyli(met)akrylaatti,
 dihydroksifenyylikarbonyylioksietyyli(met)akrylaatti, dihydroksifenyyli-
 oksietyyli(met)akrylaatti ja dihydroksifenyylietioetyyli(met)akrylaatti.

10 Esimerkkejä polymeroituvasta yhdisteestä, jossa on molekyylissä yksi tai useampi ryhmä -SO₂NH- ja yksi tai useampi tyydyttymätön sidos, ovat muun muassa kaavan (a) tai (b) mukaiset yhdisteet:



joissa Y₁ ja Y₂ ovat kumpikin -COO-, -CONA₇-, tai yksinkertainen sidos; A₁ ja A₄ ovat
 15 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 on mahdollisesti substituentti, sykloalkyyli-
 20 aryyli-ryhmä, tai aralkyyli-ryhmä; ja A₇ on H, C₁-C₁₂alkyyli, jossa on mahdollisesti
 substituentti, sykloalkyyli-ryhmä, aryyli-ryhmä tai aralkyyli-ryhmä.

Polymeroituvia yhdisteitä, joissa on yksi tai useampi ryhmä -CO-NH-CO- ja yksi tai
 useampi polymeroituva tyydyttymätön sidos, ovat maleimidi ja N-akryloyyliakryyliamidi.
 Nämä polymeroituvat yhdisteet muuttuvat suurimolekyyllisiksi yhdisteiksi, jotka käsittävät
 25 ryhmän -CO-NH-CO-, jossa polymeroitumalla muodostuu rengas yhdessä primaariketjun
 kanssa. Edelleen voidaan samoin käyttää metakryylihapojohdannaista ja
 akryylihapojohdannaista, joissa on kummassakin ryhmä -CO-NH-CO-. Sellaaisia
 metakryylihapojohdannaista ja akryylihapojohdannaista ovat esimerkiksi
 metakryyliamidijohdannainen kuten N-asetyylimetakryyliamidi, N-propionyyli-
 30 metakryyliamidi, N-butanoyylimetakryyliamidi, N-pentanoyylimetakryyliamidi,
 N-dekanoyylimetakryyliamidi, N-dodekanoyylimetakryyliamidi, N-bentsoyylimeta-
 kryyliamidi, N-(p-metyylibentsoyyli)metakryyliamidi, N-(p-klooribentsoyyli)-
 metakryyliamidi, N-(naftyylikarbonyyli)metakryyliamidi, N-(fenyyliasetyyli)-metakryyliamidi
 ja 4-metakryloyyliaminoftalimidi, ja akryyliamidijohdannainen, jossa on sama substituentti
 35 kuin edellä mainituissa. Nämä polymeroituvat yhdisteet polymeroituvat yhdisteiksi, joissa on
 sivuketjussa ryhmä -CO-NH-CO-.

Esimerkkejä polymeroituvista yhdisteistä, joissa on yksi tai useampi polymeroituva

tyydyttymätön sidos ja jotka eivät sisällä happoryhmää, ovat yhdiste, jossa on
 polymeroituva tyydyttymätön sidos, ja jotka ovat joukosta (met)akrylaatit,
 (met)akryyliamidit, akryyliyhdiste, vinyylieetterit, vinyyliesterit, styreenit ja krotonaatit, ja
 erityisesti niitä ovat (met)akrylaatit, kuten alkyli(met)akrylaatti tai substituoitu
 5 alkyli(met)akrylaatti (esimerkiksi metyyli(met)akrylaatti, etyyli(met)akrylaatti,
 propyyli(met)akrylaatti, isopropyyli(met)akrylaatti, butyyli(met)akrylaatti,
 amyli(met)akrylaatti, heksyyli(met)akrylaatti, sykloheksyyli(met)akrylaatti,
 etyylieksyyli(met)akrylaatti, oktyyli(met)akrylaatti, t-oktyyli(met)akrylaatti, kloori-
 etyyli(met)akrylaatti, allyyli(met)akrylaatti, 2-hydroksi-etyyli(met)akrylaatti, 2-
 10 hydroksipropyyli(met)akrylaatti, 4-hydroksibutyyli(met)akrylaatti, 2,2-dimetyyli-3-hydroksi-
 propyyli(met)akrylaatti, 5-hydroksipentyyli(met)akrylaatti,
 trimetylolipropaanimono(met)akrylaatti, pentaerytritolimono(met)akrylaatti,
 bentsyyli(met)akrylaatti, metoksibentsyyli(met)akrylaatti, klooribentsyyli(met)akrylaatti,
 furfuryyli(met)akrylaatti, tetrahydrofurfuryyli(met)akrylaatti, fenoksietyyli(met)akrylaatti ja
 15 ariyli(met)akrylaatti (esimerkiksi fenyyli(met)akrylaatti, kresyyli(met)akrylaatti ja
 naftyyli(met)akrylaatti); (met)akryyliamidit kuten (met)akryyliamidi, N-alkyyli(met)-
 akryyliamidi (alkyyliyhdisteeksi luetaan esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, t-butyli,
 heptyyli, oktyyli, etyylieksyyli, sykloheksyyli, hydroksietyyli ja bentsyyli),
 N-ariyli(met)akryyliamidi (ariyliyhdisteeksi luetaan esimerkiksi fenyyli, tolyyli, nitrofenyyli,
 20 naftyyli ja hydroksifenyyli), N,N-dialkyli(met)akryyliamidi (alkyyliyhdisteeksi luetaan
 esimerkiksi metyyli, etyyli, butyyli, isobutyli, etyylieksyyli ja sykloheksyyli),
 N,N-diaryyli(met)akryyliamidi (ariyliyhdisteeksi luetaan 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
 25 N-(p-metyylifenyyli-sulfonyyli)(met)akryyliamidi;
 alkyliyhdiste kuten alkyliesterit (esimerkiksi alkyliasetaatti, alkylikaproaatti,
 alkylikaprylaatti, alkyli-lauraatti, alkyli-palmitaatti, alkyli-stearaatti, alkylibentsoaatti,
 alkyliasetoasetaatti ja alkyli-laktaatti), ja alkylioksidetanoli;
 vinyylieetterit kuten alkyli-vinyylieetteri (alkyyliyhdisteeksi luetaan esimerkiksi heksyyli,
 30 oktyyli, dekyli, etyylieksyyli, metoksietyyli, etoksietyyli, kloorietyyli, 1-metyyli-2,2-
 dimetyyli-propyyli, 2-etyyli-butyli, hydroksietyyli, hydroksietoksietyyli, dimetyyli-aminoetyyli,
 dietyli-aminoetyyli, butyli-aminoetyyli, bentsyyli ja tetrahydrofurfuryyli), ja
 vinyliariylieetteri (ariyliyhdisteeksi luetaan esimerkiksi fenyyli, tolyyli, kloorifenyyli,
 2,4-dikloori-fenyyli, naftyyli ja antranyli);
 35 vinyliesterit kuten vinylibutylaatti, vinyli-isobutylaatti, vinyli-trimetyli-asetaatti,
 vinyli-dietyyli-asetaatti, vinylibaraatti, vinylikaproaatti, vinyliklooriasetaatti,
 vinyli-diklooriasetaatti, vinyli-metoksisasettaatti, vinyli-butoksisasettaatti,
 vinyli-fenyyli-asetaatti, vinyli-asetoasetaatti, vinyli-laktaatti, vinyli-b-fenyylibutylaatti,

vinyylisykloheksyylikarboksylaatti, vinyylibentsoaatti, vinyylisalisylaatti,
 vinyylidiklooribentsoaatti, vinyylitetraklooribentsoaatti ja vinyylinaftoaatti;
 styreenit kuten styreeni, alkyylistyreeni (esimerkiksi metyylistyreeni, dimetylestyreeni,
 trimetylestyreeni, etyylistyreeni, dietyylistyreeni, isopropyylistyreeni, butyylistyreeni,
 5 heksyylistyreeni, sykloheksyylistyreeni, dekyylistyreeni, bentsyylistyreeni,
 kloorimetylestyreeni, trifluorimetylestyreeni, etoksimetylestyreeni ja
 asetoksimetylestyreeni), alkoksistyreeni (esimerkiksi metoksimetylestyreeni, 4-metoksi-
 3-metylestyreeni ja dimetoksimetylestyreeni), ja halogeenistyreeni (esimerkiksi klooristyreeni,
 diklooristyreeni, triklooristyreeni, tetraklooristyreeni, pentaklooristyreeni, bromistyreeni,
 10 dibromistyreeni, jodistyreeni, fluoristyreeni, trifluoristyreeni, 2-bromi-4-
 trifluorimetylestyreeni ja 4-fluori-3-trifluorimetylestyreeni);
 krotonaatit kuten alkyyliekrotonaatti (esimerkiksi butyyliekrotonaatti, heksyylikrotonaatti ja
 glyseriininomokrotonaatti);
 dialkyyli-itakonaatit (esimerkiksi dimetyyli-itakonaatti, dietyyli-itakonaatti ja dibutyyli-
 15 itakonaatti);
 dialkyylimaleaatit tai -fumaraatit (esimerkiksi dimetyylimaleaatti ja dibutyylifumaraatti); ja
 (met)akrylonitriili.

Samoin voidaan käyttää hydroksistyreenihomo- tai -sekapolymeerejä tai novolakkatyyppistä
 20 fenolihartsia, esimerkiksi poly(hydroksistyreeniä) ja poly(hydroksistyreeni-ko-
 vinyylisykloheksanolia), novolakkahartsia, kresolinovolakkahartsia ja halogenoitua
 fenolinovolakkahartsia. Erityisemmin mukaan luetaan esimerkiksi
 metakryylihapposekapomeerit, akryylihapposekapomeerit, itakonihiappokopolymeerit,
 krotonihappokopolymeerit, maleiinihiappoanhydridikopolymeerit, esimerkiksi
 25 komonomeerinä olevan styreenin kanssa, ja maleiinihiappokopolymeerit, ja osaksi esteröidyt
 maleiinihapposekapomeerit, jotka kaikki kuvataan esimerkiksi julkaisuissa JP 59-44615-B4
 (käsite "JP-B4" tässä käytettäessä tarkoittaa tutkittua JP-patenttijulkaisua), JP 54-34327-
 B4, JP 58-12577-B4 ja JP 54-25957-B4, JP 59-53836-A, JP 59-71048-A, JP 60-159743-A,
 JP 60-258539-A, JP 1-152449-A, JP 2-199403-A ja JP 2-199404-A, ja jotka kopolymeerit
 30 voidaan edelleen saattaa reagoimaan amiinin kanssa, kuten kuvataan esimerkiksi US-
 patenttijulkaisussa 5650263; edelleen voidaan käyttää selluloosajohdannaisista, jossa on
 karboksyyli-ryhmä sivuketjussa, ja erityisen edullisia ovat bentsyyli(met)akrylaatin ja
 (met)akryylihapon kopolymeerit ja kopolymeerit bentsyyli(met)akrylaatista,
 (met)akryylihaposta ja muista monomeereistä, esimerkiksi sellaiset, jotka kuvataan
 35 julkaisuissa US 4139391, JP 59-44615-B4, JP 60-159743-A ja JP 60-258539-A.

Edellä mainituissa orgaanisissa sideainepolymeereissä, joissa on karboksyylihiapporyhmiä,
 voidaan kaikki tai jotkin karboksyylihiapporyhmät saattaa reagoimaan valoherkkyden,

päällystyskalvon lujuuden, päällysteen liuotin- ja kemiallisen kestävyys ja alustaan tarttumisen parantamiseksi glysidyyli(met)akrylaatin tai epoksi(met)akrylaatin kanssa, 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.

5 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.

10

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

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

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

25

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 aktivoi verkkoutusreaktion.

30

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

Sellaiset latentit pigmentit ovat liukoisia pigmenttiprekursoreita, jotka voidaan muuttaa

35

liukenemattomiksi pigmenteiksi kemiallisilla -, lämpö-, fotolyysi- tai säteilytysindusointimenetelmillä, jotka kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 5879855. Tätä sellaisten latenttien pigmenttien muuttumista voidaan edistää lisäämällä yhdistettä, joka vapauttaa happoa valotettaessa, tai lisäämällä koostumukseen hapanta

yhdistettä. Sen vuoksi voidaan myös valmistaa värisuodatinestopinnoite, joka sisältää latenttia pigmenttiä keksinnön mukaisessa koostumuksessa.

Keksinnön mukaista valoherkkää koostumusta voidaan sopivasti käyttää värisuodattimen muodostukseen, mutta se ei ole tähän käyttöön rajoittunut. Samoin se on käyttökelpoista tallennusmateriaaliin, estopinnoitemateriaaliin, suojakerrokseen, eristekerrokseen, näyttösovellutuksiin ja näyttöelementteihin, maaliin ja painomusteeseen.

Keksinnön mukaiset valoherkät koostumukset soveltuvat myös välieristekerrosten tai eristekerrosten valmistukseen nestekidenäytössä, ja erityisemmin heijastustyyppisessä nestekidenäytössä, mukaanlukien aktiivimatriisityyppinen näyttö, jossa on ohutkalvotransistori (TFT) kytkinlaitteena, ja passiivimatriisityyppinen ilman kytkinlaitetta.

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.

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

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 ohjauselektrodiin. Sitten ohjauselektrodiin ohjauselektrodiin yläpuolelle on muodostettu puolijohdekerros. Ohjauselektrodiin on myös muodostettu lähde-elektrodi ja nieluelektrodi kontaktiin puolijohdekerroksen kanssa. Lähde-elektrodi, nieluelektrodi, puolijohdekerros ja ohjauselektrodi ovat keskenään yhteistyössä muodostaen täten pohjaohjaustyyppisen TFT:n kytkinlaitteeksi.

On muodostettu välieristekalvo, joka peittää lähde-elektrodiin, nieluelektrodiin, puolijohdekerroksen ja ohjauselektrodiin. Koko nieluelektrodiin päällä olevan välieristekalvon läpi on muodostettu kontaktiaukko. Sekä välieristekalvon että kontaktiaukon päälle on muodostettu alumiininen pikselielektrodi. TFT:n nieluelektrodi on

lopulta kontaktissa pikselielektrodiin kanssa välrieristekalvon kautta. Välrieristekerros on yleensä suunniteltu siten, että sillä on rosainen pinta, jolla pikselielektrodi toimii heijastuslevynä, joka hajottaa valot laajemman katselukulman (näkyvyyskulman) saavuttamiseksi.

5

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

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

- 15 Edelleen keksinnön mukaisia valoherkkiä koostumuksia voidaan käyttää valmistettaessa väliskeiteitä (spacers), 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 solussa pidetään vakiona jakamalla alustojen välille hajalleen lasi- tai polymeeripalloja, joiden halkaisija on useita mikrometrejä. Täten väliskeiteet pysyvät alustojen välissä pitäen alustojen välisen etäisyyden vakioarvossa. Väliskeiteiden halkaisija määrää etäisyyden. Väliskeiteet varmistavat alustojen välisen minietäisyyden; ts., ne estävät alustojen välisen etäisyyden pienenemisen. Ne eivät kuitenkaan voi estää alustojen toisistaan erkanemista, ts., alustojen välisen etäisyyden kasvua. Lisäksi tällä menetelmällä, jossa käytetään väliskeitelmiä, on ongelmana väliskeitelmiä halkaisijan tasaisuus ja vaikeus dispergoida väliskeitelmet tasaisesti panelille, samoin kuin epäyhtenäinen suuntautuminen ja kirkkauden ja/tai optisen aukon pieneneminen riippuen väliskeiteiden 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 tarvetta alustan vääntymisen johdosta. Täten, vaikka alustojen välisen etäisyyden vakiona pitämiseen käytetään väliskeiteitä, ei suuren kuvanäyttöalueen omaava nestekidenäyttö ole sovellutuskelpoinen, koska näytössä tapahtuu häiriöitä. Edellä kuvatus väliskeitepallot dispersioimismenetelmän sijasta on ehdotettu menetelmää, jossa solurakoon muodostetaan pylväitä väliskeiteiksi. Tässä menetelmässä pikselimuodostelma-alueen ja vastaelektrodiin väliselle alueelle on muodostettu hartsista pylväitä määrätyn soluraon muodostamiseksi. Valoherkkiä materiaaleja, joilla on tarttuvuusominaisuuksia

20

25

30

35

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-
 5 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
 10 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
 15 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
 20 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)
 25 nestekidenäyttöjen välikkeiden valmistukseen, koska niillä on suuri herkkyys.

Keksinnön mukaiset valoherkät koostumukset soveltuvat myös nestekidenäyttö-paneelissa, kuvasensoreissa ja vastaavissa käytettyjen mikrolinssijärjestelmien valmistukseen.

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

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, sisääntulevan valon kohdistamiseen tai keinona kuvan muodostamiseen valosähköisille muutosalueille riviokuva-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.

Tavallisin sovellutus on niiden käyttö parantamaan valodetektorijärjestelmien tehokkuutta kiinteätilaisessa kuva-anturissa kuten varaussiirtorekisterissä (charge coupled device) laitteessa (CCD). Detektorijärjestelmässä toivotaan mahdollisimman suuren valomäärän keskittämistä kuhunkin detektorielementtiin tai pikseliin. Jos kunkin pikselin päälle sijoitetaan mikrolinssi, kukin linssi kerää sisääntulevan valon ja kohdistaa sen aktiiviselle alueelle, joka on linssin kokoa pienempi.

Tekniikan tason mukaisesti mikrolinssijärjestelmiä voidaan tuottaa erilaisilla menetelmillä: (1) Kuperien linssien valmistamiseen tarkoitettu menetelmä, jossa linssien muotokuvio tasossa piirretään lämpömuovautuville hartsille tavanomaisella valolitografiatekniikalla tai vastaavilla, ja sitten lämpömuovautuva hartsi kuumennetaan hartsin pehmenemispisteen yläpuolelle valuvuuden aikaansaamiseksi, aiheuttaen täten valumisen kuvion reunassa (niin kutsuttu "uudelleenvirtaus" "reflowing") (katso esimerkiksi JP-julkaisuja 60-38989-A, 60-165623-A, 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 altistettaessa valoherkkää hartsia halutun kuvion omaavalle valolle suuntaajaa käyttäen 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)).

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.

- 5 (4) Menetelmä kuperien linssien valmistamiseksi, 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).

10

(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).

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

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 muoto ,’jalanjälki’, lämpömuovautuvassa hartsissa, esimerkiksi valolitografialla valoherkkässä hartsissa kuten valoestopinnoitteessa, ja seuraavaksi tämä materiaali kuumennetaan

20 uudelleenvirtauslämpötilansa yläpuolelle. Pintajännitys vetää valoestopinnoitteen saarekkeet 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.

30

Joissakin tapauksissa kuvioitujen linssiyksiköiden päälle muodostetaan ennen uudelleenvirtausta suorakaiteen muotoinen päällyskerros, jotta vältettäisiin hartsisaarekkeen väsähtäminen keskellä ilman uudelleenvirtausta pallomaiseksi kuvuksi

uudelleenvirtausvaiheessa. Päällys toimii pysyvänä suojakerroksena. Myös päällyskerros

35 koostuu valoherkästä koostumuksesta.

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 pohjallasilevy painetaan synteettisen hartsimateriaalin päälle, täten

5 synteettisen hartsimateriaalin levittämiseksi, ja synteettinen hartsimateriaali kovetetaan ultraviolettisäteilytyksellä tai kuumentamalla ja muotoillaan kuperien mikrolinssien muodostamiseksi. Sen jälkeen meisti irrotetaan. Sitten kuperien mikrolinssien päälle päällystetään lisäksi tarrakerrokseksi valossa kovettuvaa synteettistä hartsimateriaalia, jolla on pieni taittoindeksi, ja painetaan päällyslasilevyksi tehty lasialusta synteettisen

10 hartsimateriaalin päälle, sen levittämiseksi täten. Sitten synteettinen hartsimateriaali kovetetaan, ja lopulta muodostuu tasomainen mikrolinssijärjestelmä.

US-patenttijulkaisussa 5969867 kuvatulla tavalla samanlaista menetelmää, jossa käytetään muottia, sovelletaan valmistettaessa prisma-arkkia, jota käytetään

15 värinestekidenäyttöpanelien taustavaloyksiköiden osana kirkkauden lisäämiseksi. Prisma-arkki, joka muodostaa prisma-arkin 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 prisma-arkin ja vastaavien linssimuoto, minkä jälkeen sille sijoitetaan läpinäkyvä alusta-arkki,

20 ja arkin läpi säteilytetään kovettamiseksi aktiivisia energiasäteitä aktiivisia energiasäteitä emittoivasta lähteestä. Sitten valmistettu linssiarkki irrotetaan linssimuotista linssiarkin saamiseksi.

Linssiosan muodostamiseen käytetyllä, aktiivisella energiasäteellä kovetettavalla

25 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.

30

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

35

Uudet säteilyherkät koostumukset soveltuvat myös plasmanäyttöpanelien (PDP) 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 toimintamenetelmässä tunnetaan kaksi tyyppiä, ts. tasavirta(DC)- ja vaihtovirta(AD)-tyyppi.

- 5 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 väliin. Yksittäisiin soluihin on suljettu purkauskasua, kuten He tai Xe. Kunkin solun takaseinällä on fosforikerros, joka purkauskasun purkauksessa muodostuneella
- 10 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 NESAlasin kalvosta. Kun näiden etuseinälle ja takaseinälle muodostettujen elektrodien välillä käytetään korkeaa jännitettä, soluihin suljettu purkauskasua aiheuttaa plasmapurkauksen ja, näin ollen
- 15 säteilleen ultraviolettivalon avulla, kiihottaa väriltään punaiset, siniset ja vihreät fluoresoivat elementit emittoimaan valoa ja aiheuttamaan kuvan näytön. Täysvärinäyttöjärjestelmässä kolme fluoresoivaa elementtiä yksittäisesti edellä mainituista kolmesta perusväristä punainen, sininen ja vihreä muodostavat yhdessä yhden kuvaelementin.
- 20 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 tarkoitettu rajaamaan valopurkauksen tietylle alueelle väärän purkauksen tai vierekkäisten purkaussolujen välisen vuorovaikutuksen välttämiseksi ja ihanteellisen näytön
- 25 varmistamiseksi.
- Keksinnön mukaisilla koostumuksilla on myös käyttöä valmistettaessa yksi- tai monikerrosmateriaaleja, jotka on tarkoitettu kuvatalennukseen ja kuvantuottoon (kopiot, reprottekniikka), joka voi olla mono- tai polykromaattista. Edelleen materiaalit soveltuvat
- 30 värivedostusjärjestelmiin. Tässä teknologiassa voidaan käyttää mikrokapseleita sisältäviä formulaatioita, ja kuvan tuottamiseksi säteilytyskovetusta voi seurata lämpökäsittely. Sellaisia järjestelmiä ja teknologioita ja niiden sovellutuksia kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 5376459.
- 35 Valokovetus on hyvin tärkeää painotuotteille, koska musteen kuivumisaika on graafisten tuotteiden tuotantonopeuden kriittinen tekijä, ja sen pitäisi olla luokkaa sekunnin murto-osia. UV-kovettuvat musteet ovat erityisen tärkeitä silkipainannassa ja offsetmusteissa.

Kuten edellä jo mainittiin, uudet seokset ovat erittäin sopivia myös painolevyjen valmistuksessa. Tässä sovellutuksessa käytetään, esimerkiksi seoksia liukoisista suoraketjuisista polyamideista tai styreeni/butadieeni- ja/tai styreeni/isopreeni-kumista, polyakrylaateista tai polymetyylimetakrylaateista, jotka sisältävät karboksyyli-ryhmiä, polyvinyylialkoholeista tai uretaaniakrylaateista valopolymeroituvien monomeerien, esimerkiksi akryyliamidien ja/tai metakryyliamidien, tai akrylaattien ja/tai metakrylaattien ja valokäynnisteen kanssa. Näiden järjestelmien kalvot ja levyt (märkiä tai kuivia) valotetaan painetun originaalin negatiivin (tai positiivin) päällä, ja seuraavaksi kovettumattomat osat pestään pois sopivaa liuotinta tai vesiliuoksia käyttäen.

10

Eräs toinen ala, jossa valokovetusta käytetään, on metallien päällystys, esimerkiksi metallilevyjen ja putkien, tölkkien tai pullonkorkkien tapauksessa, ja polymeeripäällysteiden, esimerkiksi PVC:hen perustuvien lattia- tai seinäpäällysteiden valokovetus.

15 Esimerkkejä paperipäällysteiden valokovetuksesta ovat etikettien, levykansien ja kirjankansien väritön lakkaus.

Myös kiinnostavaa on uusien valokäynnisteiden käyttö komposiittikoostumuksista valmistettujen kappaleiden kovetukseen. Komposiittiyhdiste koostuu itsekantavasta matriisimateriaalista, esimerkiksi lasikuitukudoksesta, tai vaihtoehtoisesti esimerkiksi kasvikuuduista [katso julkaisua: K.-P. Mieß, T. Reussmann; Kunststoffe 85 (1995), 366-370], joka on kyllästetty valossa kovettuvalla formulaatiolla. Kun komposiittiyhdisteitä sisältävät muoto-osat on valmistettu uusia yhdisteitä käyttäen, ne saavuttavat korkean mekaanisen stabiilisuuden- ja kestävyystason. Uusia yhdisteitä voidaan käyttää myös valokovetusaineina valu-, kyllästys- ja päällystekoostumuksissa, jotka kuvataan esimerkiksi EP-julkaisussa 7086. Esimerkkejä sellaisista koostumuksista ovat geelipäällystysartsit, joilla on ankarat kovetusaktiivisuus- ja kellertymisenkestovaatimukset, ja kuituvahvisteiset puristustuotteet, esimerkiksi valoa hajottavat panelit, jotka ovat tasomaisia, tai joissa on pitkittäinen tai poikittainen aallotus. Tekniikat sellaisten valutuotteiden valmistamiseksi, kuten käsin asettelu, suihkuasettelu, keskipakovalu tai filamentinkierto, kuvataan esimerkiksi teoksessa: P.H. Selden; "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", s. 610, Springer Verlag Berliini-Heidelberg-New York 1967. Esimerkkejä tuotteista, joita voidaan tuottaa tällä tekniikalla, ovat veneet, kuitulevy tai lastulevypanelit, joilla on lasikuitulujitetulla muovilla kaksipuolinen päällyys, putket, säiliöt, ja vastaavat. Muita esimerkkejä valu-, kyllästys- ja päällystyskoostumuksista ovat UP-hartsigeelipäällysteet valutuotteille, jotka sisältävät lasikuituja (GRP), kuten aallotetut arkit, ja paperilaminaatit. Paperilaminaatit voivat perustua ureahartseihin tai melamiinihartseihin. Ennen laminaatin valmistusta tuotetaan geelipäällyys alustalle (esimerkiksi kalvolle). Uusia valossa kovettuvia

koostumuksia voidaan käyttää myös muottivaluhartseihin tai esineiden, esimerkiksi elektroniikkakomponenttien ja vastaavien upotukseen.

- 5 Keksinnön mukaisia koostumuksia ja yhdisteitä voidaan käyttää hologrammien, aaltoputkien ja optisten kytkinten valmistukseen, jolloin hyödynnetään säteilytettyjen ja säteilyttämättömien alueiden välisen taittoindeksieron kehittymistä.

- Valossa kovettuvien koostumusten käyttö kuvaustekniikkoihin ja informaatiota sisältävien tuotteiden optinen valmistus myös tärkeä. Sellaissa sovellutuksissa, kuten edellä jo mainittiin, alustalle lisätty kerros (märkä tai kuiva) säteilytetään kuvamaisesti, esimerkiksi 10 valorajausmaskin läpi, UV- tai näkyvällä valolla, ja kerroksen valottumattomat alueet poistetaan kehittimellä käsittelemällä. Valossa kovettuvan kerroksen lisäys metallille voidaan myös suorittaa sähkökerrostuksella. Valottuneet alueet ovat verkkoutumisesta johtuen polymeerisiä ja sen vuoksi liukenemattomia ja pysyvät alustalla. Sopiva väritys 15 tuottaa näkyviä kuvia. Kun alusta on metallia sisältävä kerros, metalli voidaan syövyttää valotuksen ja kehityksen jälkeen pois valottamattomilta alueilta tai vahvistaa galvanoimalla. Tällä tavalla on mahdollista tuottaa elektroniikkapiirejä ja valoestopinnoitteita.

- Kuvankaavausmateriaaleissa käytettäessä uudet valokäynnisteet antavat erinomaisen tehon nk. print out-kuvien muodostuksessa, jolloin säteilytyksestä seuraa värinmuutos. Sellaisten print out-kuvien muodostukseen käytetään eri värejä ja/tai niiden leuko-muotoa, ja 20 esimerkkejä sellaisista print out-kuvanmuodostusjärjestelmistä esitetään esimerkiksi julkaisuissa WO 96/41240, EP 706091, EP 511403, US 3579339 ja US 4622286.

- 25 Kuten edellä kuvattiin, keksinnössä aikaansaadaan koostumuksia pigmenttiä sisältävien ja pigmentittömien maalien ja lakkojen, jauhepäällysteiden, painomusteiden, painolevyjen, tarrojen, hampaantäytekoostumusten, elektroniikkaan tarkoitettujen valoestopinnoitteiden kuten galvanointiestopinnoitteen, etsausestopinnoitteen, sekä neste- että kuivien kalvojen, ja juotteenestopinnoitteen tuottamiseksi, estopinnoitteiksi erilaisten näyttösovellutuksiin tarkoitettujen värisuodatinten valmistukseen tai muodostamaan rakenteita 30 plasmanäyttöpanelien (esimerkiksi estorima, fosforikerros, elektrodi), elektroluminenssinäyttöjen ja LCD:n (esimerkiksi välieristyskerros, välikkeet, mikrolinssijärjestelmä) valmistusprosesseissa, sähkö- ja elektroniikkakomponenttien kapselointiin tarkoitetuksi koostumukseksi, magneettisten tallennusmateriaalien, mikromekaanisten osien, aaltoputkien, optisten kytkinten, galvanointimaskien, etsausmaskien, värivedostusjärjestelmien, lasikuitukaapelipäällysteiden ja 35 silkkipainantakaavaimien tuottamiseen, kolmiulotteisten kohteiden tuottamiseen stereolitografian avulla, ja kuvantallennusmateriaaliksi, erityisesti hologrammitallenteille, mikroelektroniikkapiireille, värinpoistomateriaaleihin, kuvatallennusmateriaaleille tarkoitettuihin värinpoistomateriaaleihin, ja kuvantallennusmateriaaleiksi mikrokapseleita

käyttäen.

- Valokuvausinformaatiotallennukseen käytettyihin alustoihin luetaan mukaan esimerkiksi polyesterikalvot, selluloosa-asetaatti tai polymeerillä päällystetyt paperit; syväpainotekniikan muottien alustat ovat erityisesti käsiteltyä alumiinia, piirilevyjen valmistukseen tarkoitetut alustat ovat kupari/päällyste-laminaatteja, ja integroitujen piirilevyjen valmistukseen tarkoitetut alustat ovat esimerkiksi piikiekkoja. Valokuvausmateriaaleille ja syväpainotekniikkamuottien valoherkän kerroksen paksuus on yleensä noin 0,5 - 10 μm , kun taas piirilevyjen valoherkän kerroksen paksuus on 0,1 - noin 100 μm . Alustojen päällystysen jälkeen liuotin poistetaan, yleensä kuivaamalla, jolloin alustalle jää päällys valoestopinnoitteesta.

- Alustojen päällystäminen voidaan suorittaa lisäämällä alustalle nestekoostumusta, liuosta tai suspensiota. Liuottimen valinta ja konsentraatio riippuvat pääasiassa koostumuksen tyypistä ja päällystystekniikasta. Liuottimen pitäisi olla inerttiä, ts. sillä ei saisi tapahtua kemiallista reaktiota komponenttien kanssa, ja se pitäisi pystyä poistamaan jälleen päällystysen jälkeen kuivauksen aikana. Esimerkkejä sopivista liuottimista ovat ketonit, eetterit ja esterit, kuten metyylietyyliketoni, isobutyylimetyyliketoni, syklopentanoni, sykloheksanoni, N-metyylypyrrolidoni, dioksaani, tetrahydrofuraani, 2-metoksietanoli, 2-etoksietanoli, 1-metoksi-2-propanoli, 1,2-dimetoksietaanin, etyyliasetaatti, n-butyliasetaatti, etyyli-3-etoksi-2-propionaaatti, 2-metoksi-2-propionaaatti, metyyli-3-metoksi-2-propionaaatti, 2-heptanoni, 2-pentanoni ja etyyli-2-pentanolin.

- Liuos lisätään alustalle tasaisesti tunnetuilla päällystystekniikoilla, esimerkiksi kehrupäällystyksellä, kastopäällystyksellä, kaavinpäällystyksellä, verholakkauksella, sivelemällä, suihkutuksella, erityisesti sähköstaattisella suihkutuksella ja käänteistelapäällystyksellä, ja myös elektroforeettisella kerrostuksella. On myös mahdollista lisätä valoherkkä kerros tilapäiselle, joustavalle kantajalle ja sitten päällystää lopullinen alusta, esimerkiksi kupari/päällyste-piirilevy tai lasialusta siirtämällä kerros laminoimalla.

- Lisätty määrä (päällysteen paksuus) ja alustan (kerroskantajan) luonne riippuvat toivotusta sovellutusalueesta. Yleensä päällyspaksuudet ovat noin 0,1 μm - yli 100 μm , esimerkiksi 0,1 μm - 1 cm, edullisesti 0,5 - 1 000 μm .

- Alustojen päällystämisen jälkeen liuotin poistetaan, yleensä kuivaamalla, jolloin alustalle jää oleellisen kuiva estopinnoitekalvo valoestopinnoitteesta.

Uusien koostumusten valoherkkyys voi yleensä ulottua alueelle noin 150 - 600 nm,

- esimerkiksi 190 - 600 nm, (UV-vis-alue). Sopivaa säteilyä esiintyy esimerkiksi auringonvalossa tai keinovalolähteissä. Näin ollen käytetään suurta joukkoa hyvin erilaisia valolähdetyyppejä. Sekä pistelähteet että järjestelmät ("lamppumatot") ovat sopivia. Esimerkkejä ovat hiilikaarilamput, ksenonkaarilamput, matalapaine-, keski-
- 5 paine -, suurpaine- ja ylisuurpaine-elohopealamput, joissa on mahdollisesti metallihalogenidiseosteita (metalli-halogeni-lamput), mikroaaltostimuloidut metallihöyrylamput, "eksimeeri"-lamput, superaktiinfluoeroivat putket, fluoresenssilamput, argonhehkulamput, elektroniset salamavalot, valokuvaustulvalamput (photographic flood lamps), valoa emittoivat diodit (LED), elektronisäteet ja röntgensäteet. Lampun ja
- 10 keksinnön mukaisesti valotettavan alustan välinen etäisyys voi vaihdella aiotusta sovellutuksesta ja lampun tyypistä ja tehosta riippuen, ja voi olla esimerkiksi 2 - 150 cm. Sopivia ovat myös laservalolähteet, esimerkiksi "eksimeeri"-laserit, kuten F2-"eksimeeri"-laserit 157 nm:n valotuksella, KrF-"eksimeeri"-laserit, jotka on tarkoitettu valotukseen 248 nm:llä, ja ArF-"eksimeeri"-laserit, jotka on tarkoitettu valotukseen 193 nm:llä. Voidaan
- 15 käyttää myös näkyvällä alueella toimivia lasereita.

- Käsitteeseen "kuviomainen" valotus luetaan mukaan sekä valotus valorajausmaskin läpi, joka käsittää ennalta määrätyn kuvion, esimerkiksi kuvalevyn (slide), kromimaskin, kaavainmaskin tai verkon, että altistus laser- tai valosäteen avulla, joka esimerkiksi
- 20 siirretään tietokoneohjauksella päällystetyn alustan pinnan yläpuolella ja tällä tavalla muodostuu 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, J.Y. Jezequel, J.C. Andre, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107,
- 25 sivut 275-281; ja K.-P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, sivut 34-37.

- Materiaalin kuviomaisen valotuksen jälkeen ja ennen kehitystä on edullista suorittaa lyhytaikainen lämpökäsittely. Kehityksen jälkeen voidaan suorittaa lämpöjälkipaisto koostumuksen kovettamiseksi ja kaikkien liuotinjäämien poistamiseksi. Käytetyt lämpötilat
- 30 ovat yleensä 50 - 250 °C, edullisesti 80 - 220 °C; lämpökäsittelyn kesto on yleensä välillä 0,25 ja 60 min.

- Lisäksi valossa kovettuvaa koostumusta voidaan käyttää prosessissa painolevyjen tai valoestopinnoitteiden tuottamiseksi tavalla, joka kuvataan esimerkiksi DE-
- 35 patenttijulkaisussa 4013358. Sellaisessa prosessissa koostumus alistetaan lyhytaikaisesti näkyvälle valolle, jonka aallonpituus on ainakin 400 nm, ilman maskia, ennen kuviomaista säteilytystä, sen aikana tai sen jälkeen.

Valotuksen ja mahdollisesti suoritettun lämpökäsittelyn jälkeen valoherkän päällysteen

valottamattomat osat poistetaan kehittimellä sinänsä tunnetulla tavalla.

Kuten jo mainittiin, uudet koostumukset voidaan kehittää vesipitoisilla alkaliliuoksilla tai orgaanisilla liuottimilla. Erityisen sopivia vesipitoisia alkalisia kehitysliuoksia ovat tetra-alkyyliammoniumhydroksidien tai alkalimetallisilikaattien, fosfaattien, hydroksidien ja karbonaattien vesiliuokset. Haluttaessa näihin liuoksiin voidaan lisätä myös vähäisemmät määrät kostutusaineita ja/tai orgaanisia liuottimia. Esimerkkejä tyypillisistä orgaanisista liuottimista, joita kehitysnesteisiin voidaan lisätä pieniä määriä, ovat sykloheksanoni, 2-etoksietanoli, tolueeni, asetoni ja sellaisten liuottimien seokset. Alustasta riippuen kehittimenä voidaan käyttää myös liuottimia, esimerkiksi orgaanisia liuottimia, tai kuten edellä mainittiin, vesipitoisten alkaliliuosten seoksia sellaisten liuottimien kanssa. Erityisen käyttökelpoisia liuottimia liuoskehitykseen ovat muun muassa metanoli, etanoli, 2-propanoli, 1-propanoli, butanoli, diasetonialkoholi, etyleeniglykolimonometyylietteri, etyleeniglykolimonoetyylietteri, etyleeniglykoli-mono-n-butylietteri, dietyleeniglykolidimetyylietteri, propyleeniglykolimonometyylietteriasetaatti, etyyli-3-etoksi-
propionaatti, metyyli-3-metoksi-
propionaatti, n-butyliasetaa-
tti, bentsyylialkoholi, asetoni, metyylietyliketoni, syklopentanoni, sykloheksanoni, 2-heptanoni, 2-pentanoni, epsilon-kaprolakti, gamma-butyrolia-
setoni, dimetyyliformamidi, dimetyyliasetamidi, heksametyyli-
fosforamidi, etyylilaktaatti, metyyli-
laktaatti, epsilon-kaprolaktaami ja N-metyyli-pyrrolidinoni. Mahdollisesti näihin liuottimiin voidaan lisätä vettä enintään tasolle, jolla yhä saadaan kirkas liuos ja jolla säilyy valoherkän koostumuksen valottamattomien alueiden riittävä liukoisuus.

Tämän vuoksi keksinnössä aikaansaadaan myös valopolymerointimenetelmä yhdisteille, jotka sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömiä kaksoissidoksia, ts. monomeerisille, oligomeerisille tai polymeerisille yhdisteille, jotka sisältävät ainakin yhden etyleenisesti tyydyttymättömän kaksoissidoksen, joka menetelmä käsittää ainakin yhden edellä kuvatun, kaavan I, II, III, IV tai V mukaiseen valokäynnisteen lisäämisen näihin yhdisteisiin ja tulokseksi saadun koostumuksen säteilytyksen sähkömagneettisella säteilyllä, erityisesti valolla, jonka aallonpituus on 150 - 600 nm, erityisesti 190 - 600 nm, elektronisäteellä, tai röntgensäteillä.

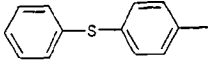
Edelleen keksinnössä aikaansaadaan päällystetty alusta, jonka ainakin toinen pinta on päällystetty edellä kuvatulla koostumuksella, ja kuvataan valokuvaukseen perustuva kohokuvientuotantomenetelmä, jossa menetelmässä päällystetty alusta alistetaan kuviomaiselle valotukselle, ja poistetaan sitten valottumattomat osat kehittimellä. Kuviomainen valotus voidaan suorittaa säteilyttämällä maskin läpi tai jo edellä kuvatun laser- tai elektronisäteiden avulla. Erityisen edullinen tässä yhteydessä on jo edellä mainittu

lasersädevalotus.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on hyvä lämmönkestävyys ja vähäinen haihtuvuus, ja ne soveltuvat myös valopolymeroiteihin ilman (hapen) läsnä ollessa. Lisäksi ne aiheuttavat
5 koostumuksissa valopolymeroinnin jälkeen vain vähän kellertymistä.

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 alkyyli- ja aryyli- radikaaleihin viitataan ilman mitään
10 mainintaa erityisistä isomeereistä, tarkoitetaan aina n-isomeerejä.

Esimerkki 1: 4-Fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetaatin synteesi

Kaavassa (I): $Ar_1 =$  ; $R_1 = COCH_3$
15

1a 4-Fenyylisulfanyyli-bentsaldehydi

Liukeseen, jossa on 11,0 g (100 mmol) bentseenitiolia dimetyyliformamidissa (DMF, 30 ml), lisätään vähitellen 14,0 g (132 mmol) vedetöntä Na_2CO_3 :a 85 °C:ssa. Sitten lisätään 4-
20 klooribentsaldehydiä (11,3 g, 80,0 mol) 20 min aikana 85 °C:ssa. Reaktioliuosta sekoitetaan 3 tuntia tässä lämpötilassa. Reaktioseokseen lisätään H_2O :ta, minkä jälkeen raakatuote uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen kerros pestään kahdesti H_2O :lla ja suolaliuoksella, kuivataan vedettömällä $MgSO_4$:llä ja konsentroidaan. Jäännös alistetaan pylväskromatografialle silikalla käyttäen eluenttina asetoni/heksaania (1:30 → 1:10).
25 Saadaan 6,05 g vaaleankeltaista öljyä (35 %). Rakenne varmistetaan 1H -NMR-spektrillä ($CDCl_3$). δ [ppm]: 7,24 (d, 2H), 7,42 - 7,44 (m, 3H), 7,53 (dd, 2H), 7,71 (d, 2H), 9,96 (s, 1H).

1b 4-Fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi

4,20 g:aan (19,6 mmol) 4-fenyylisulfanyyli-bentsaldehydiä lisätään 1,50 g:aan (21,6 mmol) $H_2NOH \cdot HCl$:ää ja 2,71 g:aan (33,1 mmol) natriumasetaattia lisätään 6,5 ml H_2O :ta ja 19,5 ml etanolia. Tätä reaktioseosta kuumennetaan 2 tuntia palautusjäähdytyslämpötilassa. Lisätään H_2O :ta saostuneen epäorgaanisen suolan liuottamiseksi, minkä jälkeen etanoli poistetaan haihduttamalla tyhjiössä. Raakatuote uutetaan kahdesti CH_2Cl_2 :lla. CH_2Cl_2 -kerros
35 kuivataan vedettömällä $MgSO_4$:llä, ja konsentroidaan sitten. Jäännös alistetaan pylväskromatografialle silikalla käyttäen eluenttina CH_2Cl_2 :ta ja CH_2Cl_2 /asetonia (10:1). Ensimmäisenä jakeena saadaan 3,86 g valkoista kiinteää ainetta (86 %). Tämän tuotteen osoitetaan olevan (E)-oksiimia 1H -NMR-spektrillä ($CDCl_3$). δ [ppm]: 7,25 (d, 2H),

7,32 - 7,35 (m, 3H), 7,42 (d, 2H), 7,47 (d, 2H), 7,77 (s, 1H), 8,09 (s, 1H); toisena jakeena saadaan 0,29 g valkoista kiinteää ainetta (6,6 %). Tämän tuotteen osoitetaan olevan (Z)-oksiimia $^1\text{H-NMR}$ -spektrillä (CDCl_3). δ [ppm]: 7,25 (d, 2H), 7,32 - 7,38 (m, 4H), 7,45 (d, 2H), 7,84 (d, 2H), 9,55 (leveä s, 1H).

5

1c 4-Fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-asetaatti

- 1,57 g (6,86 mmol) 4-fenyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimia ja 617 mg (7,90 mmol) asetyylikloridia liuotetaan 35 ml:aan tetrahydrofuraania (THF). Tähän liuokseen lisätään vähitellen 1,2 ml (8,61 mmol) trietyyliamiinia huoneenlämpötilassa. Reaktioseosta sekoitetaan 6 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 -vesiliuoksella ja suolaliuoksella, minkä jälkeen kuivataan vedettömällä MgSO_4 :llä. Jäännös alistetaan pylväskromatografialle silikalla käyttäen eluenttina asetoni/heksaania (1:20 $\rightarrow$ 1:5). Saadaan 980 mg valkoista kiinteää ainetta, joka sulaa 74 - 76 °C:ssa (53 %). Rakenne varmistetaan $^1\text{H-NMR}$ -spektrillä (CDCl_3). δ [ppm]: 2,22 (s, 3H), 7,23 (d, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,38 (t, 1H), 7,45 (d, 2H), 7,62 (s, 2H), 8,29 (s, 1H).

Esimerkki 2:

- 20 2,4-Dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-bentsoaatin synteesi

Kaavassa I: $\text{Ar}_1 = 2,4$ -dimetyyli-6-metyylitiofenyyli, $\text{R}_1 =$ bentsoyyli

2a 1,3-Dimetyyli-5-metyylisulfanyyli-bentseeni

- 10,0 g (0,072 mol) 3,5-dimetyylibentseenitiolia, 9,95 g (0,072 mol) kaliumkarbonaattia ja 0,46 g (1,4 mmol) tetrabutyyliammoniumbromidia suspendoidaan 20 ml:aan dimetyylisulfoksidia argonin alla. Lisätään tipoittain metyylijodidia (10,2 g, 0,072 mol), ja seosta sekoitetaan 16 tuntia ympäristön lämpötilassa. Seos kaadetaan veteen, minkä jälkeen tuote uutetaan eetterillä, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja konsentroidaan tyhjössä. Raakatuote, 9,6 g (0,063 mol; 88 %), saadaan hieman kellertävänä öljynä, ja sitä käytetään seuraavaan vaiheeseen enempää puhdistamatta.

Alkuaineanalyysi: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}$ (152,26) C[%] H[%] S[%]

laskettu: 71,00 7,94 21,06

saatu: 70,82 8,01 20,91

35 2b 2,4-Dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydi

Liuos, jossa on 1,3-dimetyyli-5-metyylisulfanyyli-bentseeniä (8,95 g; 0,059 mol) 120 ml:ssa kuivaa dikloorimetaania, jäähdytetään typen alla -15 °C:seen. Lisätään tipoittain titaanitetrakloridia (12,9 ml; 0,117 mol), ja tulokseksi saatu tumma liuos jäähdytetään -78

°C:seen. Sitten lisätään tipoittain 30 min aikana dikloorimetyylimetyylieetteriä (7,4 ml; 0,082 mol), ja lämpötilan annetaan kohota 0 °C:seen. Sekoitetaan 20 min ajan 0 °C:ssa, minkä jälkeen reaktioseos kaadetaan 80 g:aan jäätä ja 10 ml:aan konsentroitua suolahappoa. Orgaaninen faasi erotetaan, pestään vedellä neutraaliin pH-arvoon, kuivataan

5 magnesiumsulfaatilla ja haihdutetaan tyhjössä. Saadaan keltaista kiinteää ainetta (10,5 g; 99 %), joka koostuu 2,4-dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydin ja 2,6-dimetyyli-4-metyylisulfanyyli-bentsaldehydin regioisomeerisistä seoksesta, josta eristetään heksaanista uudelleenkiteyttämällä puhdas 2,4-dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydi (6,9 g; 65 %), sp. 64 - 66 °C. ¹H-NMR (CDCl₃). δ [ppm]: 10,58 (s, 1H), 6,99 (s, 1H), 6,83

10 (s, 1H), 2,60 (s, OH), 2,46 (s, 3H), 2,36 (s, 3H).

2.c 2,4-dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi

Liuos, jossa on hydroksyyliammoniumkloridia (1,24 g; 0,018 mol) ja natriumasetaattia (2,23 g; 0,027 mol) 5 ml:ssa vettä ja 1,7 ml:ssa etanolia, lisätään tipoittain 15 min aikana

15 palautusjäähdytyslämpötilassa olevaan liuokseen, jossa on 2,4-dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydiä (3,06 g; 0,017 mol) 25 ml:ssa etanolia. Kolmen tunnin kuluttua sakka suodatetaan, pestään vedellä ja kuivataan tyhjössä, jolloin saadaan 1,3 g tuotetta. Suodos haihdutetaan, otetaan dietyylieetteriin, pestään vedellä, kuivataan natriumsulfaatilla ja konsentroidaan haihuttamalla, jolloin saadaan vielä erä 1,7 g 2,4-dimetyyli-6-

20 metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimia. Kokonaissaanto on 3,0 g (90 %).
Väritöntä kiinteää ainetta, sp. 115 - 117 °C.

Alkuaineanalyysi: C ₁₀ H ₁₃ NOS (195,29)	C[%]	H[%]	N[%]
laskettu:	61,51	6,71	7,17
saatu:	61,79	6,92	7,05

2.d 2,4-Dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-bentsoaatti

Bentsoylikloridia (1,19 g, 8,4 mmol) ja liuosta, jossa on 2,4-dimetyyli-6-metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimia (1,50 g; 7,7 mmol) 15 ml:ssa THF:ää, lisätään peräkkäin 5 ml:aan pyridiiniä 10 °C:ssa jäähdyttäen seosta jäähäuteella. Sekoitetaan 2,5 tuntia ympäristön

30 lämpötilassa, minkä jälkeen seos kaadetaan veteen, uutetaan dietyylieetterillä, pestään 0,5-prosenttisella suolahapolla, kuivataan magnesiumsulfaatilla ja haihdutetaan. Raakatuote (2,0 g; 87 %) uudelleenkiteytetään heksaanista, jolloin saadaan 2,4-dimetyyli-6-

metyylisulfanyyli-bentsaldehydioksiimi-O-bentsoaatin analyytisesti puhdasta näytettä, värittömiä kiteitä, sp. 64 - 66 °C. ¹H-NMR δ [ppm]: 9,02 (s, 1H), 8,16 (d, 2H), 7,61 (m, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,06 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 2,57 (s, 3H), 2,47 (s, 3H), 2,35 (s, 3H).

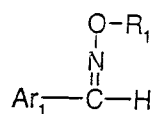
35

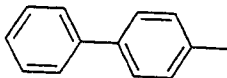
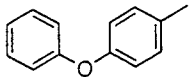
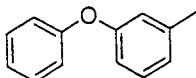
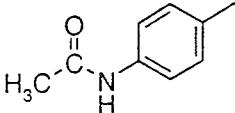
Esimerkit 3 - 69:

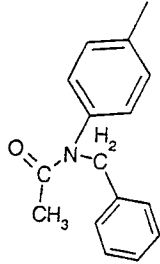
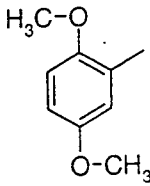
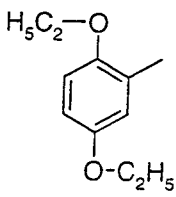
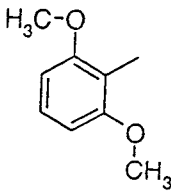
Esimerkkien 3 - 69 yhdisteet valmistetaan esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä vastaavista aldehydeistä tai ketoneista. Yhdisteet ja ^1H -NMR-arvot esitetään taulukoissa 1, 2 ja 3.

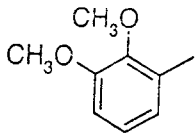
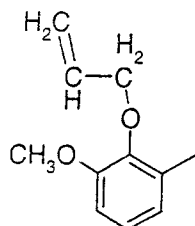
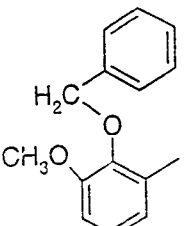
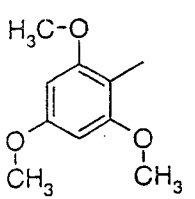
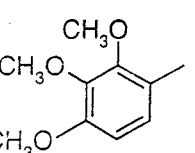
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69

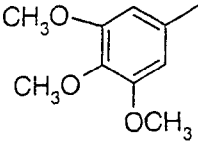
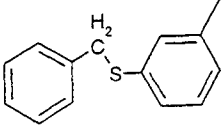
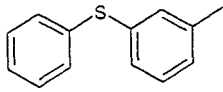
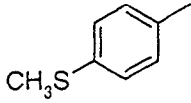
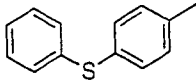
Taulukko 1

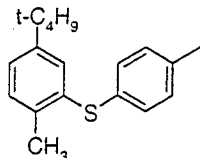
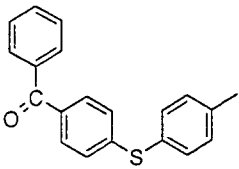
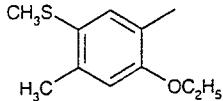
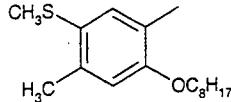
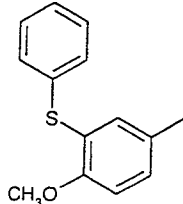


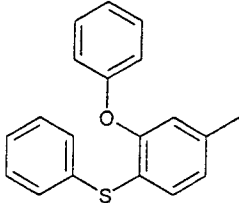
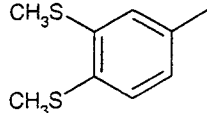
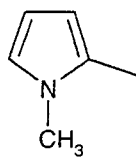
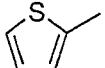
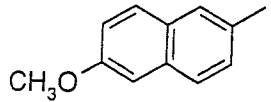
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
3		CH ₃ CO	89-90 2,25 (s, 3H) 7,41 (d, 1H) 7,47 (t, 2H) 7,63 (d, 2H) 7,67 (d, 2H) 7,82 (d, 2H) 8,40 (s, 1H)
4		CH ₃ CO	70-72 2,23 (s, 3H) 7,02 (d, 2H) 7,06 (d, 2H) 7,20 (t, 1H) 7,39 (t, 2H) 7,69 (d, 2H) 8,32 (s, 1H)
5		CH ₃ CO	neste 2,22 (s, 3H) 6,90- 7,40 (m, 2H) 7,09- 7,16 (m, 2H) 7,32- 7,40 (m, 2H) 7,44- 7,48 (m, 1H) 8,31 (s, 1H)
6		CH ₃ CO	158-164 2,14 (s, 3H) 2,24 (s, 3H) 3,36 (s, 1H) 7,78 (s, 4H) 8,68 (s, 1H)

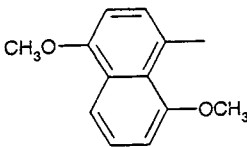
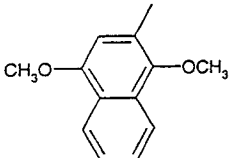
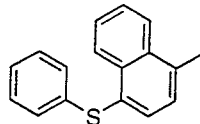
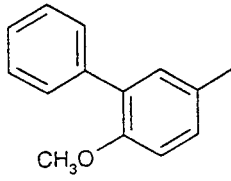
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
7		CH ₃ CO	128-129 1,92 (s, 3H) 2,23 (s, 3H) 4,91 (s, 2H) 7,07 (d, 1H) 7,17 (dd, 1H) 7,26 (d, 1H) 7,70 (d, 1H) 8,33 (s, 1H)
8		fenyyli-CO	79-83 3,84 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 6,99 (d, 1H) 7,03 (d, 1H) 7,48 (t, 2H) 7,60 (t, 1H) 7,63 (s, 1H) 8,14 (d, 2H) 9,01 (s, 1H)
9		CH ₃ CO	83-85 1,39 (t, 3H) 1,40 (t, 3H) 2,24 (s, 3H) 4,01 (q, 2H) 4,05 (q, 2H) 6,85 (d, 1H) 6,99 (dd, 1H) 7,46 (d, 1H) 8,76 (s, 1H)
10		CH ₃ CO	83-85 2,20 (s, 3H) 3,87 (s, 6H) 6,56 (d, 2H) 7,34 (t, 1H) 8,76 (s, 1H)

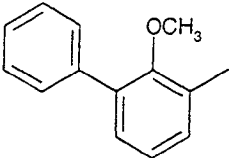
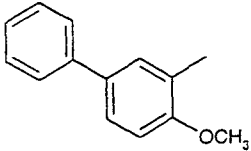
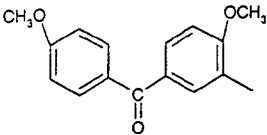
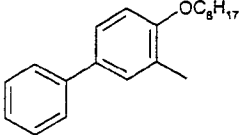
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
11		CH ₃ CO	2,24 (s, 3H) 3,89 (s, 6H) 7,02 (dd, 1H) 7,11 (t, 1H) 7,58 (dd, 1H) 8,72 (s, 1H)
12		CH ₃ CO	47 2,24 (s, 3H) 3,88 (s, 3H) 4,57 (dd, 2H) 5,30 (m, 2H) 6,05 (m, 1H) 7,01 (dd, 1H) 7,07 (t, 1H) 7,57 (dd, 1H) 8,72 (s, 1H)
13		CH ₃ CO	61-62 2,19 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 5,06 (s, 2H) 7,04 (dd, 1H) 7,10 (t, 1H) 7,34-7,39 (m, 5H) 7,54 (dd, 1H) 8,53 (s, 1H)
14		CH ₃ CO	115-116 2,20 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 3,88 (s, 6H) 6,12 (s, 2H) 8,73 (s, 1H)
15		CH ₃ CO	neste 2,22 (s, 3H) 3,87 (s, 3H) 3,91 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,72 (d, 1H) 7,72 (d, 1H) 8,80 (dd, 1H)

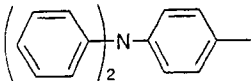
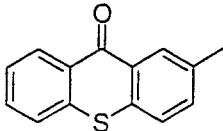
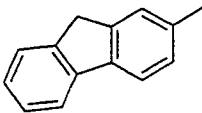
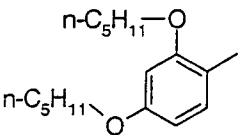
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
16		CH ₃ CO	94-95 2,23 (s, 3H) 3,90 (s, 9H) 6,95 (s, 2H) 8,27 (s, 1H)
17		CH ₃ CO	75-76 2,24 (s, 3H) 4,15 (s, 2H) 7,28-7,32 (m, 6H) 7,37 (ddd, 1H) 7,54 (ddd, 1H) 7,65 (dd, 1H) 8,27 (s, 1H)
18		CH ₃ CO	neste 2,23 (s, 3H) 7,29-7,39 (m, 7H) 7,61 (ddd, 1H) 7,64 (dd, 1H) 8,28 (s, 1H)
19		CH ₃ CO	neste 2,23 (s, 3H) 2,52 (s, 3H) 7,26 (d, 2H) 7,65 (d, 2H) 8,30 (s, 1H)
20		C ₂ H ₅ O(CO)	58-60 1,34 (t, 3H) 4,34 (q, 2H) 7,23 (d, 2H) 7,37 (d, 2H) 7,38 (t, 1H) 7,45 (d, 2H) 7,59 (d, 2H) 8,28 (s, 1H)

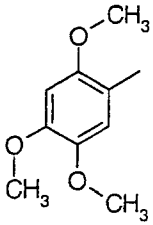
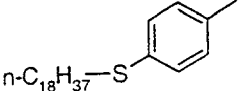
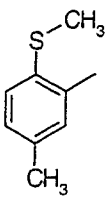
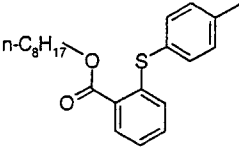
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
21		CH ₃ CO	78-80 1,30 (s, 9H) 2,21 (s, 3H) 2,31 (s, 3H) 7,07 (dd, 2H) 7,26 (dd, 1H) 7,36 (dd, 1H) 7,53 (d, 1H) 7,57 (dd, 2H) 8,27 (s, 1H)
22		CH ₃ CO	123-126 2,24 (s, 3H) 7,38-7,81 (m, 13H) 8,35 (s, 1H)
23		CH ₃ CO	113-114 1,43 (t, 3H) 2,23 (s, 3H) 2,39 (s, 3H) 2,45 (s, 3H) 4,06 (q, 2H) 6,78 (s, 1H) 7,80 (s, 1H) 8,73 (s, 1H)
24		CH ₃ CO	39 0,89 (t, 3H) 1,29 (m, 10H) 1,80 (tt, 2H) 2,23 (s, 3H) 2,39 (s, 3H) 2,45 (s, 3H) 3,97 (t, 2H) 6,75 (s, 1H) 7,81 (s, 1H) 8,71 (s, 1H)
25		CH ₃ CO	neste 2,18 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 6,92 (d, 1H) 7,29-7,37 (m, 6H) 7,70 (dd, 1H) 8,16 (s, 1H)

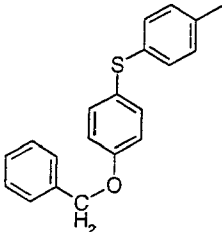
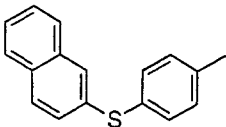
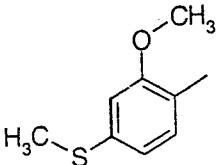
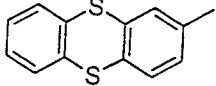
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
26		CH ₃ CO	neste 2,19 (s, 3H) 6,92-7,52 (m, 13H) 8,20 (s, 1H)
27		CH ₃ CO	75-76 2,23 (s, 3H) 2,53 (s, 6H) 7,17 (d, 1H) 7,50 (dd, 1H) 7,58 (d, 1H) 8,30 (s, 1H)
28		CH ₃ CO	neste 2,00 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,18 (dd, 1H) 6,56 (dd, 1H) 6,81 (d, 1H) 8,22 (s, 1H)
29		CH ₃ CO	85-86 2,13 (s, 3H) 7,18 (dd, 1H) 7,58 (d, 1H) 7,80 (d, 2H) 8,84 (s, 1H)
30		CH ₃ CO	133-134 2,26 (s, 3H) 3,94 (s, 3H) 7,15 (s, 1H) 7,18 (d, 1H) 7,77 (d, 1H) 7,78 (d, 1H) 7,93 (d, 1H) 7,97 (s, 1H) 8,46 (s, 1H)

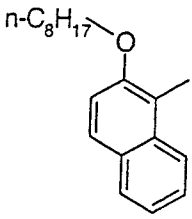
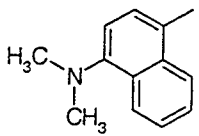
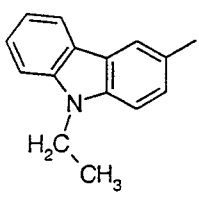
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
31		CH ₃ CO	119-121 2,31 (s, 3H) 3,96 (s, 3H) 4,03 (s, 3H) 6,82 (d, 1H) 6,95 (d, 1H) 7,41 (t, 1H) 7,87 (dd, 1H) 7,92 (dd, 1H) 9,46 (s, 1H)
32		CH ₃ CO	111 2,22 (s, 3H) 3,99 (s, 3H) 4,02 (s, 3H) 7,26 (s, 1H) 7,63 (m, 2H) 8,13 (dd, 1H) 8,26 (dd, 1H) 8,83 (s, 1H)
33		CH ₃ CO	102 2,28 (s, 3H) 7,31-7,40 (m, 6H) 7,60 (td, 1H) 7,65 (td, 1H) 7,74 (d, 2H) 8,45 (dd, 1H) 8,60 (dd, 1H) 8,93 (s, 1H)
34		CH ₃ CO	neste 2,20 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 7,02 (d, 1H) 7,35-7,53 (m, 5H) 7,69 (s, 1H) 7,71 (dd, 1H) 8,33 (s, 1H)

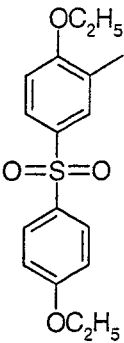
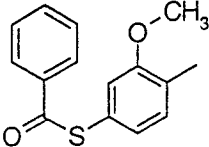
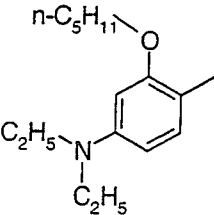
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
35		CH ₃ CO	112-113 2,26 (s, 3H) 7,23 (t, 1H) 7,38 -7,57 (m, 6H) 8,00 (dd, 1H) 8,77 (s, 1H)
36		CH ₃ CO	90 2,24 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 7,01 (d, 1H) 7,33 (td, 1H) 7,42 (td, 2H) 7,57 (dd, 2H) 7,68 (dd, 1H) 8,19 (d, 1H) 8,82 (s, 1H)
37		CH ₃ CO	129-132 2,22 (s, 3H) 3,89 (s, 3H) 3,97 (s, 3H) 6,97 (d, 2H) 7,03 (d, 1H) 7,79 (d, 2H) 7,94 (dd, 1H) 8,32 (d, 1H) 8,77 (s, 1H)
38		CH ₃ CO	neste 0,90 (t, 3H) 1,33 (m, 8H) 1,48 (m, 2H) 1,84 (m, 2H) 2,25 (s, 3H) 4,05 (t, 2H) 6,99 (d, 1H) 7,32 (td, 1H) 7,41 (t, 2H) 7,57 (dd, 2H) 7,65 (dd, 1H) 8,19 (d, 1H) 8,81 (s, 1H)

Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
39		CH ₃ CO	100-102 2,22 (s, 3H) 7,00 (d, 2H) 7,12 (m, 6H) 7,32 (t, 4H) 7,54 (d, 2H) 8,26 (s, 1H)
40		CH ₃ CO	195-196 2,27 (s, 3H) 7,54 (dt, 1H) 7,61 (dd, 1H) 7,65 (d, 1H) 7,68 (dd, 1H) 8,24 (dd, 1H) 8,49 (s, 1H) 8,63 (dd, 1H) 8,70 (d, 1H)
41		CH ₃ CO	122-123 2,25 (s, 3H) 3,94 (s, 2H) 7,36 (dt, 1H) 7,41 (dt, 1H) 7,58 (dd, 1H) 7,70 (dd, 1H) 7,82 (d, 2H) 8,00 (s, 1H) 8,42 (s, 1H)
42		CH ₃ CO	neste 0,93 (t, 3H) 0,95 (t, 3H) 1,41 (m, 8H) 1,79 (m, 4H) 2,22 (s, 3H) 3,98 (m, 4H) 6,42 (d, 1H) 6,50 (dd, 1H) 7,90 (d, 1H) 8,67 (s, 1H)

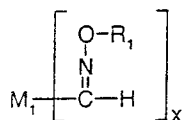
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
43		CH ₃ CO	140-142 2,21 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 3,89 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,49 (s, 1H) 7,43 (s, 1H) 8,71 (s, 1H)
44		CH ₃ CO	83 0,88 (t, 3H) 1,20-1,36 (m, 28H) 1,44 (m, 2H) 1,60 (m, 2H) 2,96 (t, 2H) 7,28 (d, 2H) 7,62 (d, 2H) 8,30 (s, 1H)
45		CH ₃ CO	47-54 2,25 (s, 3H) 2,34 (s, 3H) 2,44 (s, 3H) 7,23 (dd, 1H) 7,32 (d, 1H) 7,79 (d, 1H) 8,90 (s, 1H)
46		CH ₃ CO	63-65 0,88 (t, 3H) 1,31 (m, 8H) 1,45 (m, 2H) 1,76 (m, 2H) 2,25 (s, 3H) 4,33 (t, 2H) 6,97 (dd, 1H) 7,18-7,35 (m, 2H) 7,55 (d, 2H) 7,73 (d, 2H) 7,96 (dd, 1H) 8,37 (s, 1H)

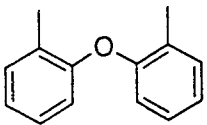
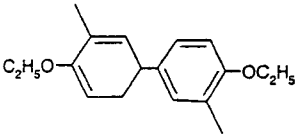
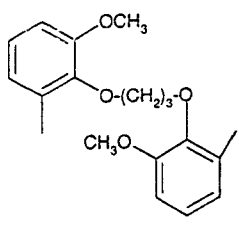
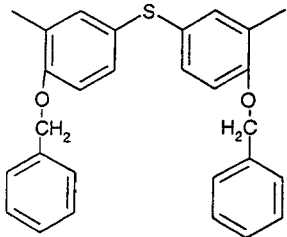
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
47		CH ₃ CO	106-110 2,22 (s, 3H) 5,10 (s, 2H) 7,03 (d, 2H) 7,12 (d, 2H) 7,32-7,50 (m, 7H) 7,55 (d, 2H) 8,27 (s, 1H)
48		CH ₃ CO	119-121 2,22 (s, 3H) 7,28 (dd, 2H) 7,46 (dd, 1H) 7,53 (m, 2H) 7,61 (dd, 2H) 7,77-7,89 (m, 3H) 8,00 (d, 1H) 8,29 (s, 1H)
49		CH ₃ CO	66 2,21 (s, 3H) 2,51 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 6,76 (d, 1H) 6,82 (dd, 1H) 7,89 (d, 1H) 8,69 (s, 1H)
50		CH ₃ CO	116-117 2,24 (s, 3H) 7,24-7,30 (m, 2H) 7,46-7,53 (m, 3H) 7,60 (dd, 1H) 7,85 (d, 1H) 8,30 (s, 1H)

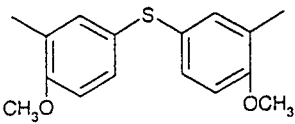
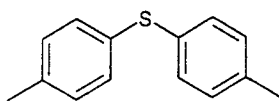
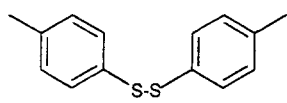
Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
51		CH ₃ CO	72-74 0,90 (t, 3H) 1,20-1,55 (m, 10H) 1,86 (m, 2H) 2,31 (s, 3H) 4,16 (t, 2H) 7,25 (d, 1H) 7,40 (dt, 1H) 7,62 (dt, 1H) 7,77 (dd, 1H) 7,93 (d, 1H) 9,06 (dd, 1H) 9,16 (s, 1H)
52		CH ₃ CO	neste 2,28 (s, 3H) 2,96 (s, 6H) 7,03 (d, 1H) 7,53 (dt, 1H) 7,61 (dt, 1H) 7,79 (d, 1H) 8,24 (dd, 1H) 8,66 (dd, 1H) 8,87 (s, 1H)
53		CH ₃ CO	neste 1,44 (t, 3H) 2,25 (s, 3H) 4,36 (q, 2H) 7,28 (dt, 1H) 7,40 (d, 1H) 7,42 (d, 1H) 7,50 (dt, 1H) 7,84 (dd, 1H) 8,11 (d, 1H) 8,45 (d, 1H) 8,51 (s, 1H)

Esimerkki	Ar ₁	R ₁	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
54		CH ₃ CO	144-145 1,39 (t, 3H) 1,44 (t, 3H) 2,24 (s, 3H) 4,06 (q, 2H) 4,12 (q, 2H) 6,93 (dd, 2H) 6,97 (d, 1H) 7,85 (d, 2H) 7,97 (dd, 1H) 8,44 (d, 1H) 8,69 (s, 1H)
55		CH ₃ CO	138-139 2,26 (s, 3H) 7,51 (t, 2H) 7,60 (d, 2H) 7,63 (t, 1H) 7,82 (d, 2H) 8,02 (d, 2H) 8,40 (s, 1H)
56		CH ₃ CO	36-42 0,95 (t, 3H) 1,19 (t, 6H) 1,42 (m, 4H) 1,81 (m, 2H) 2,20 (s, 3H) 3,39 (q, 4H) 3,97 (t, 2H) 6,06 (d, 1H) 6,26 (dd, 1H) 7,81 (d, 1H) 8,63 (s, 1H)

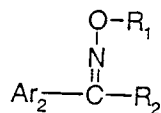
Taulukko 2

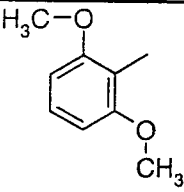
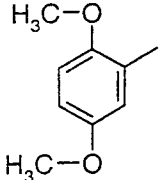
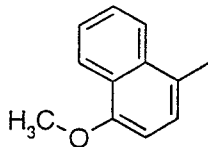
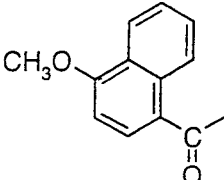


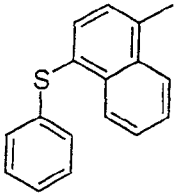
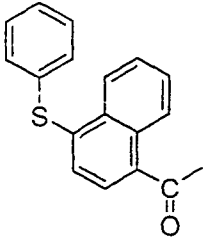
Esi- merkki	M ₁	R ₁	x	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
57		CH ₃ CO	2	148-150 2,22 (s, 6H) 6,82 (d, 2H) 7,22 (t, 2H) 7,44 (t, 2H) 8,12 (d, 2H) 8,74 (s, 2H)
58		CH ₃ CO	2	165 1,47 (t, 6H) 2,25 (s, 6H) 4,13 (d, 4H) 6,96 (d, 2H) 7,65 (dd, 2H) 8,12 (d, 2H) 8,82 (s, 2H)
59		CH ₃ CO	2	neste 2,16 (s, 6H) 2,26 (t, 2H) 3,86 (s, 6H) 4,26 (t, 4H) 7,02 (dd, 2H) 7,09 (t, 2H) 7,59 (dd, 2H) 8,76 (s, 2H)
60		CH ₃ CO	2	54-55 2,18 (s, 6H) 5,07 (s, 4H) 6,91 (d, 4H) 7,34 (dd, 4H) 7,40 (m, 6H) 8,01 (d, 2H) 8,72 (s, 2H)

Esi- merkki	M ₁	R ₁	x	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
61		CH ₃ CO	2	79-82 2,22 (s, 6H) 3,86 (s, 6H) 6,86 (d, 2H) 7,39 (dd, 2H) 7,99 (d, 2H) 8,70 (s, 2H)
62		CH ₃ CO	2	137-140 2,24 (s, 6H) 7,39 (d, 4H) 7,69 (d, 4H) 8,36 (s, 2H)
63		CH ₃ CO	2	150-151 2,26 (s, 6H) 7,52 (d, 4H) 7,68 (d, 4H) 8,31 (s, 2H)

Taulukko 3



Esi- merkki	Ar ₂	R ₁	R ₂	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
64		CH ₃ CO	CH ₃	95-96 2,23 (s, 3H) 3,78 (s, 6H) 6,55 (d, 2H) 7,27 (t, 1H)
65		CH ₃ CO	CH ₃	81-82 2,25 (s, 3H) 2,33 (s, 3H) 3,78 (s, 3H) 3,79 (s, 3H) 6,86 (d, 1H) 6,93 (d, 1H) 6,94 (d, 1H)
66		CH ₃ CO	CH ₃	77-79 2,29 (s, 3H) 2,48 (s, 3H) 4,03 (s, 3H) 6,80 (d, 1H) 7,45 (d, 1H) 7,54 (d, 1H) 8,00 (d, 1H) 8,32 (d, 1H)
67		fenyyl-CO	C ₆ H ₁₃	neste 0,86 (t, 3H) 1,28-1,49 (m, 6H) 1,73 (tt, 2H) 2,97 (t, 2H) 4,06 (s, 3H) 6,86 (d, 1H) 7,53 (m, 3H) 7,65 (m, 2H) 8,12 (dd, 2H) 8,22 (d, 1H) 8,33 (d, 1H) 9,04 (d, 1H)

Esi- merkki	Ar ₂	R ₁	R ₂	olomuoto/ sp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
68		CH ₃ CO	C ₆ H ₁₃	neste 0,82 (t, 3H) 1,18-1,35(m, 8H) 1,49 (m, 2H) 2,29 (s, 3H) 2,91 (t, 2H) 7,16-7,64 (m, 9H) 7,98 (m, 1H) 8,43 (m, 1H)
69		fenyyl-CO	C sH ₁₁	neste 0,82 (t, 3H) 1,28-1,48 (m, 6H) 1,70 (t, 2H) 2,96 (t, 2H) 7,13 (d, 1H) 7,39-7,67(m, 10H) 7,90 (d, 1H) 8,08 (dd, 2H) 8,39 (d, 1H) 8,80 (d, 1H)

Esimerkki 70: 1-(4-metoksinaftyyli)-oktaani-1,2-dioni-2-oksiimi-O-asetatin synteesi

Kaavassa III: Ar₂ = 4-metoksinaftyyli; R₁ = COCH₃; R₂ = C₆H₁₃

70.a 1-(4-metoksinaftyyli)-oktaani-1,2-dioni-2-oksiimi

- 5 10,0 g (35,2 mmol) 1-(4-metoksinaftyyli)-oktan-1-onia liuotetaan 35 ml:aan t-butyyylimetyylieetteriä. Tähän liuokseen johdetaan HCl-kaasua jäähauteella jäähdyttäen, ja lisätään 10 min ajan jäähaudelämpötilassa metyylinitriittikaasua, jota muodostetaan lisäämällä H₂SO₄:n vesiliuosta (3,5 ml konsentroitua H₂SO₄:ää ja 7 ml H₂O:ta) NaNO₂:een (3,65 g, 52,7 mmol) metanolissa (3 ml) ja H₂O:ssa (3 ml). Sitten reaktioliuos kaadetaan
- 10 jäihin, ja raakatuote uutetaan t-butyylimetyylieetterillä. Tämä eetterikerros pestään kylläisellä NaHCO₃-vesiliuoksella ja suolaliuoksella, kuivataan vedettömällä MgSO₄:llä, ja konsentroidaan sitten. Jäännös alistetaan pylväskromatografialle silikalla käyttäen eluenttina etyyliasetaatti/heksaania (10:90). Saadaan 2,02 g keltaista kiinteää ainetta (18 %). Sp. 92 - 93 °C. ¹H-NMR-spektri (CDCl₃). δ [ppm]: 0,90 (t, 3H), 1,31 - 1,55 (m, 6H), 1,59 - 1,65
- 15 (m, 2H), 2,79 (t, 2H), 4,06 (s, 3H), 6,80 (d, 1H), 7,51 (t, 1H), 7,58 (t, 1H), 7,72 (d, 1H),

7,75 (d, 1H), 8,33 (d, 1H), 8,44 (d, 1H).

70 h 1-(4-Metoksinaftyyli)-oktaani-1,2-dioni-2-oksiimi-O-asettaatti

1,51 g (4,82 mmol) 1-(4-metoksinaftyyli)-oktaani-1,2-dioni-2-oksiimia liuotetaan 15 ml:aan

- 5 THF:ää, ja liuos jäädytetään jäähauteella. Lisätään peräkkäin asetyylikloridia (0,49 g, 6,3 mmol) ja trietyyliamiinia (0,73 g, 7,2 mmol). Reaktioliuosta sekoitetaan 2,5 tuntia 0 °C:ssa, ja sitten se kaadetaan veteen. THF-kerros erotetaan ja pestään NaHCO₃:n kylläisellä vesiliuoksella ja suolaliuoksella, minkä jälkeen kuivataan MgSO₄:llä. Konsentroidaan, minkä jälkeen jäännös alistetaan pylväskromatografialle silikalla käyttäen eluenttina
- 10 etyyliasetaatti/heksaania (10:90). Saadaan 0,92 g keltaista öljyä (54 %). sp.: 68 - 71 °C. ¹H-NMR-spektri (CDCl₃). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,26 - 1,29 (m, 4H), 1,30 - 1,41 (m, 2H), 1,58 - 1,63 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 2,84 (t, 2H), 4,08 (s, 3H), 6,84 (d, 1H), 7,55 (t, 1H), 7,66 (t, 1H), 8,06 (d, 1H), 8,34 (d, 1H), 8,96 (d, 1H).

- 15 Esimerkeissä 71 -72 käytetään seuraavia herkisteitä:

S-1 2-isopropyyliitioksanonin ja 4-isopropyyliitioksanonin seosta (QUANTACURE® ITX)

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

- 20 Esimerkki 71:

Valossa kovettuva formulaatio, joka toimii juotteenestopinnoitteen mallina, valmistetaan sekoittamalla seuraavat komponentit:

47,30 paino-osaa polyakrylaattia, jossa on 3 - 5 % karboksyyliiryhmiä (CARBOSET® 525, jota myy yhtiö GF Goodrich)

- 25 37,64 paino-osaa trimetylolipropaanitriakrylaattia

4,30 paino-osaa polyvinyylipyrrolidonia (PVP 30)

10,76 paino-osaa heksametoksimetyyliamiinia (CYMEL® 301)

319,00 paino-osaa metyleenikloridia

30,00 paino-osaa metanolia.

- 30

Tähän seokseen lisätään joko 0,5 % (kiintoainepitoisuuden perusteella) S-1:tä tai 0,1 % (kiintoainepitoisuuden perusteella) S-2:ta ja 2 % (kiintoainepitoisuuden perusteella)

testattavaa käynnistettä, ja sekoitetaan. Kaikki operaatiot suoritetaan keltaisissa

valaistusoloissa. Näyte, johon käynnistettä on lisätty, lisätään alumiinifoliolle. Liuotin

- 35

poistetaan kuivaamalla 15 min ajan 60 °C:ssa tavallisessa uunissa. Kuivauksen jälkeen

kalvon paksuus on 35 - 40 µm. Kuivalle kalvolle laminoidaan 76 µm paksu polyesterikalvo,

ja päälle asetetaan standardisoitu testinegatiivi, jossa on 21 erilaisen optisen tiheyden

omaavaa vaihetta (Stouffer-harkko (wedge)). Näyte peitetään toisella UV-läpäisevällä

- kalvolla ja puristetaan tyhjän avulla metallilevyille. Ensimmäisessä testisarjassa käytetään 2 sekunnin valotusta, toisessa sarjassa 5 sekunnin ja kolmannessa sarjassa 10 sekunnin valotusta metallihalogenidilamppua (SMX-3000, ORC) käyttäen. Valotuksen jälkeen päällyskalvot ja maski poistetaan, ja valotettua kalvoa kehitetään 3 min ajan 30 °C:ssa 1,0-
5 prosenttisella 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 4.

10

Taulukko 4

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

15	S-1	8	13	15
15	S-2	6	10	12
16	S-1	7	12	14
16	S-2	6	10	12
17	S-1	7	12	14
18	S-1	7	12	14
19	S-1	7	12	14
19	S-2	6	11	12
21	S-1	7	12	15
22	-	7	11	13
22	S-1	8	13	15
23	-	8	13	15
24	-	7	12	15
24	S-1	8	13	15
25	S-1	7	12	15
		2 s	5 s	10 s
26	S-1	7	11	14
27	-	7	11	13
27	S-1	8	13	15
30	S-1	7	11	13
30	S-2	6	10	12
31	S-1	7	12	14
31	S-2	6	10	12
32	S-1	7	12	14
32	S-2	6	10	12

2020

2020

33	-	7	12	13
34	S-1	7	12	14
35	S-1	7	11	13
36	S-1	8	13	15
36	S-2	6	10	13
37	S-1	6	11	13
38	S-1	7	12	14
39	S-1	7	11	13
40	-	6	11	12
41	S-1	8	13	15
41	S-2	6	10	12
42	S-1	8	13	15
43	S-1	8	13	15
43	S-2	6	10	12
45	S-1	8	12	14
45	S-2	6	11	13
46	S-1	7	12	14
47	S-1	8	13	15
47	S-2	6	11	13
48	-	6	11	13
48	S-1	8	13	15
		2 s	5 s	10 s
48	S-2	7	12	14
49	S-1	9	13	15
49	S-2	7	11	13

50	S-1	7	11	13
50	S-2	6	10	12
51	S-1	8	13	15
51	S-2	7	11	13
52	-	6	10	11
52	S-1	6	10	12
52	S-2	6	10	12
57	S-1	6	10	12
58	-	6	11	13
58	S-1	7	12	14
59	S-1	6	10	13
61	-	8	13	15
62	-	6	10	12
62	S-1	7	12	14
70	-	6	11	13
70	S-1	7	12	14
70	S-2	7	11	13
66	S-1	8	13	15
66	S-2	7	11	13
68	S-1	7	13	15
68	S-2	6	11	13

Esimerkki 72:

Poly(bentsyylimetakrylaatti-ko-metakryylihapon) valmistus

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

- 5 (PGMEA). Tulokseksi saatu reaktioseos asetetaan typen alla ennalta kuumennettuun öljyhauteeseen, joka on 80 °C:ssa, tulokseksi saatu jäykkäliikkeinen liuos jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja sitä käytetään enempää puhdistamatta. Kiintoainepitoisuus on noin 25 %.

- Valmistetaan herkkyystestiä varten valossa kovettuva koostumus sekoittamalla seuraavat
10 komponentit:

200,0 paino-osaa bentsyylimetakrylaatin ja metakryylihapon kopolymeeriä

(bentsyylimetakrylaatti:metakryylihappo = 80:20 painon mukaan)

25 % propyleeniglykoli-1-monometyylieetteri-2-asetatti(PGMEA)-liuosta,
valmistettu edellä kuvatulla tavalla,

- 15 50,0 paino-osaa dipentaerytritoliheksa-akrylaattia ((DPHA), myy yhtiö UCB Chemicals),
4,5 paino-osaa valokäynnistettä,
1,8 paino-osaa herkistettä, ja
150,0 paino-osaa propyleeniglykoli-1-monometyylieetteri-2-asetaattia (PGMEA).

- Kaikki operaatiot suoritetaan keltaisen valon alla. Koostumukset lisätään alumiinilevyille
20 sähköisellä applikaattorilla, jossa on lankakierretanko. Liuotin poistetaan kuumentamalla 2 min ajan 100 °C:ssa konvektiouunissa. 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 suojapinnoitteen väliin. Valotus suoritetaan käyttämällä 250 W ylisuurpaine-elohopealamppua (USHIO, USH-250BY) 15
25 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 spraytyyppistä kehityslaitetta (Walter Lemmen, malli T21) käyttäen. Käytetyn käynnistejärjestelmän herkkyys karakterisoidaan ilmoittamalla kehityksen jälkeen jäljelle jääneiden (polymeroituneiden) vaiheiden lukumäärä. Mitä suurempi vaiheiden lukumäärä on, sitä herkempi on testattu järjestelmä. Tulokset luetellaan taulukossa 5.

Taulukko 5

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

Valokäynniste esimerkistä	Herkiste	Jäljentyneiden vaiheiden lukumäärä 500 mJ/cm ² :lla valotuksen jälkeen
18	S-2	12
19	S-1	12
19	S-2	13
21	-	11
21	S-1	13
21	S-2	12
22	-	15
23	-	12
24	-	12
24	S-1	13
25	S-1	12
25	S-2	13
26	-	11
26	S-1	12
26	S-2	13
27	-	14
27	S-1	15
27	S-2	15
29	S-2	10
30	S-1	12
30	S-2	13
31	S-1	14
31	S-2	13
32	-	11

Valokäynniste esimerkistä	Herkiste	Jäljentyneiden vaiheiden lukumäärä 500 mJ/cm ² :lla valotuksen jälkeen
32	S-1	12
32	S-2	12
33	-	13
34	S-1	13
34	S-2	13
35	S-1	11
35	S-2	11
36	-	10
36	S-1	13
36	S-2	13
37	-	10
37	S-1	12
37	S-2	12
38	S-1	12
38	S-2	11
39	S-1	13
39	S-2	13
40	-	13
40	S-1	14
41	S-1	13
41	S-2	14
42	S-1	11
42	S-2	11
43	S-1	13

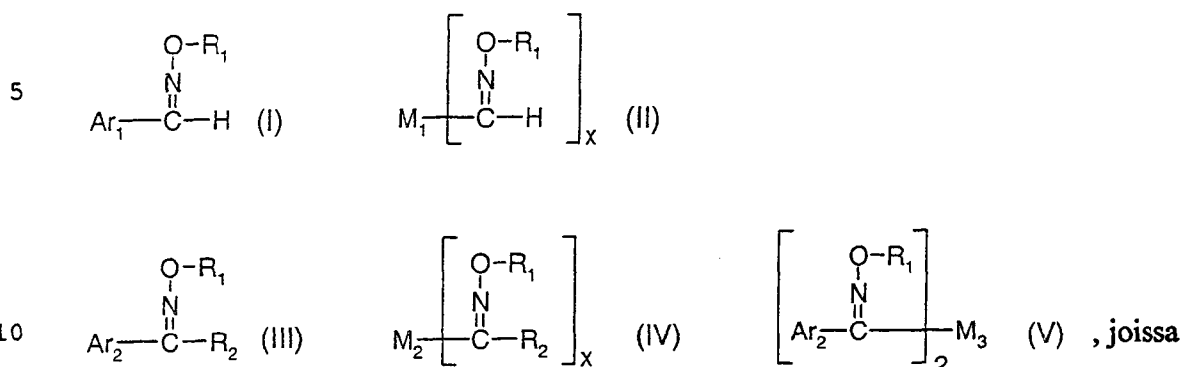
Valokäynniste esimerkistä	Herkiste	Jäljentyneiden vaiheiden lukumäärä 500 mJ/cm ² :lla valotuksen jälkeen
43	S-2	13
45	-	10
45	S-1	12
45	S-2	11
46	-	11
46	S-1	12
46	S-2	12
47	-	12
47	S-1	13
47	S-2	13
48	-	14
48	S-1	15
49	S-1	14
49	S-2	13
50	-	12
50	S-1	13
51	S-1	13
51	S-2	12
53	S-1	14
53	S-2	13
54	-	10
55	S-1	12
55	S-2	11
57	S-2	11

0
 1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99

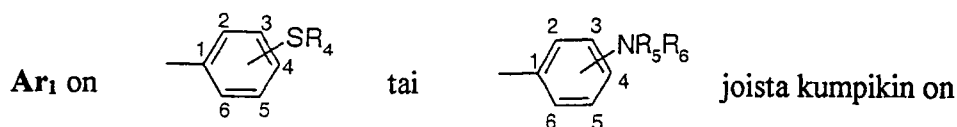
Valokäynniste esimerkistä	Herkiste	Jäljentyneiden vaiheiden lukumäärä 500 mJ/cm ² :lla valotuksen jälkeen
58	-	11
58	S-1	12
58	S-2	13
59	S-2	11
60	-	13
61	-	13
62	-	12
62	S-1	14
62	S-2	13
70	-	13
70	S-1	14
67	-	11
67	S-1	12
66	S-1	12
66	S-2	13
68	-	12
68	S-1	14
68	S-2	13

Patenttivaatimukset

1. Kaavojen I, II, III, IV ja V mukaiset yhdisteet



- R₁** on C₄-C₉sykloalkanoyyli, tai C₁-C₁₂alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, fenyylili tai CN; tai R₁ on C₄-C₆alkenoyyli, edellyttäen, ettei kaksoissidos ole konjugoitunut karbonyyliryhmän kanssa; tai R₁ on bentsoyylili, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, halogeeni, CN, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai R₁ on C₂-C₆alkoksikarbonyyli, bentsoyylilioksikarbonyyli; tai fenoksikarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli tai halogeeni;
- R₂** on fenyylili, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, fenyylili, halogeeni, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai R₂ on C₁-C₂₀alkyyli tai C₂-C₂₀alkyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, OH, OR₃, fenyylili, tai fenyylili, joka on substituoitu substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai R₂ on C₃-C₈sykloalkyyli, C₂-C₂₀alkanoyyli; tai bentsoyylili, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, fenyylili, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai R₂ on C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai R₂ on fenoksikarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C₁-C₆alkyyli, halogeeni, fenyylili, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai R₂ on -CONR₅R₆, CN;



mahdollisesti substituoitu 1 – 4 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, bentsoyylili, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fenyylirenkaassa

olevien muiden substituenttien kanssa tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

edellyttäen, että

(ia) jos SR_4 on fenyylitio, R_1 ei ole 4-Cl-bentsoyyli;

5 (i) jos SR_4 on 2-SC(CH₃)₃, R_1 ei ole bentsoyyli;

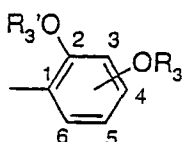
(ii) jos SR_4 on 2-SCH₃ tai 4-SCH₃, R_1 ei ole 2-jodibentsoyyli tai 4-metoksibentsoyyli;

(iii) NR_5R_6 ei ole 4-N(CH₃)₂ tai 2-NHCO-fenyyl;

(iv) jos NR_5R_6 on 2-NH₂, 2-NHCOCH₃, 4-NHCOCH₃, 2-NHCOOCH₃, R_1 ei ole asetyyli;

(v) jos NR_5R_6 on 4-NHCO-fenyyl, R_1 ei ole bentsoyyli; ja

10 (vi) jos NR_5R_6 on 4-N(CH₂CH₃)₂, R_1 ei ole 3,5-bis(1,1-dimetyylietyyli)-4-hydroksibentsoyyli;

tai Ar_1 on  , joka on mahdollisesti substituoitu 1 – 3 kertaa

15 substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, bentsyyli, OR₃, SOR₄ tai SO₂R₄, jolloin substituentit OR₃ ja/tai OR₃' mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃ ja/tai R₃' kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 6-jäsenisen renkaan;

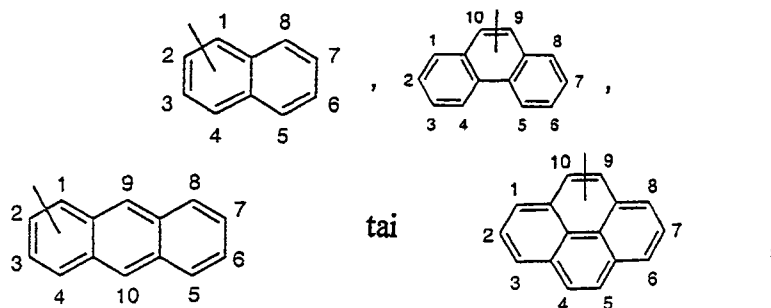
20 edellyttäen, että

(vii) jos Ar_1 on 2,4-dimetoksifenyyl, 2,3-dimetoksifenyyl, 2,5-dimetoksifenyyl, 2,3,4-trimetoksifenyyl, 2,4-diheksoksifenyyl, R_1 ei ole asetyyli tai bentsoyyli tai 4-CN-bentsoyyli;

(viii) jos Ar_1 on 3,5-dibromi-2,4-dimetoksifenyyl, R_1 ei ole klooriasetyyli; ja

25 (ix) jos Ar_1 on 2,5-dimetoksifenyyl, 2-asetyylioksi-3-metoksifenyyl, 2,4,5-trimetoksifenyyl, 2,6-diasetoksi-4-metyylifenyyl tai 2,6-diasetoksi-4-asetoksi-metyylifenyyl, R_1 ei ole asetyyli;

30 tai Ar_1 on



35 joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; tai joista kukin on substituoitu fenyylillä tai fenyylillä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksi-karbonyyli,

jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; tai joista kukin 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 fuusoidussa

- 5 aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

edellyttäen, että

- (x) Ar_1 ei ole 1-naftyyli, 2-naftyyli, 2-metoksi-1-naftyyli, 4-metoksi-1-naftyyli, 2-bentsyylioksi-1-naftyyli, 2-heksadekyylioksi-1-naftyyli, 2-hydroksi-1-naftyyli, 4-hydroksi-1-naftyyli, 1,4-diasetyylioksi-2-naftyyli, 1,4,5,8-tetrametoksi-2-naftyyli, 9-fenantryyli, 9-antryyli; ja

- (xi) jos Ar_1 on 10-(4-kloorifenyyli)-9-antryyli, R_1 ei ole pivaloyyli; tai Ar_1 on bentsoyyli, naftaleenikarbonyyli, fenantreenikarbonyyli, antraseenikarbonyyli tai pyreenikarbonyyli, joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 – 9 kertaa
 15 substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, fenyyl, fenyyl, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai joista kukin on substituoitu bentsoyllillä, bentsoyllillä tai C_2 - C_{12} alkanoyyllillä; C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla hydroksyyli-ryhmä, fenoksikarbonyyli, OR_3 , SR_4 ,
 20 SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fuusoidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

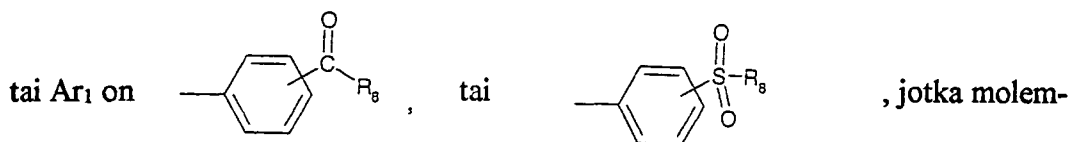
edellyttäen, että

- (xii) jos Ar_1 on bentsoyyli, R_1 ei ole asetyyli, bentsoyyli tai 4-metylibentsoyyli;
 (xiii) jos Ar_1 on 4-bentsyylioksibentsoyyli tai 4-kloorimetylibentsoyyli, R_1 ei ole bentsoyyli;
 (xiv) jos Ar_1 on 4-metylibentsoyyli, 4-bromibentsoyyli tai 2,4-dimetylibentsoyyli, R_1 ei ole asetyyli;

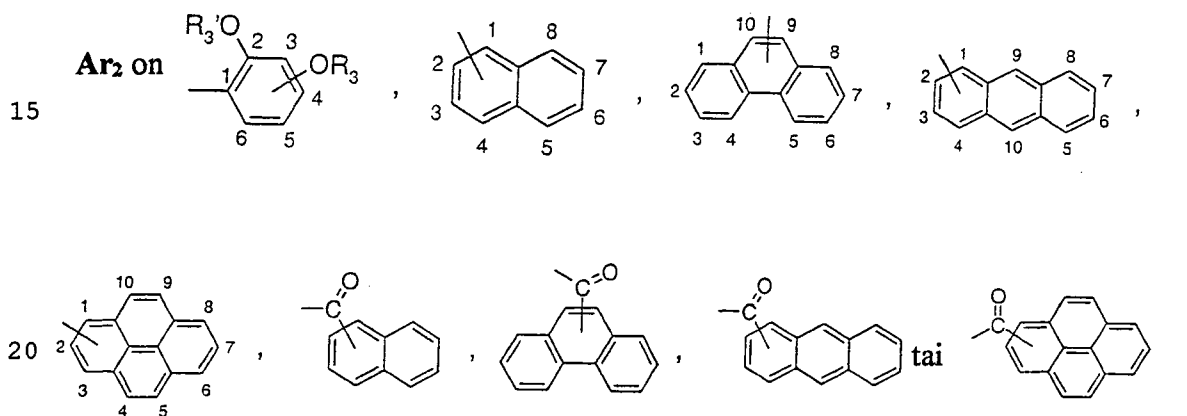
- 30 tai Ar_1 on 3,4,5-trimetoksifenyyli tai fenoksifenyyli;
 tai Ar_1 on bifenylyyli, joka on mahdollisesti substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_4 - C_9 sykloalkanoyyli, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_5R_6$, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 ja/tai NR_5R_6 , jolloin substituentit C_1 - C_{12} alkyyli, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien C_1 - C_{12} alkyyli, R_3 , R_4 , R_5 , R_8 ja/tai R_6 kautta
 35 fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

edellyttäen, että

- (xv) jos Ar_1 on 2-bifenylyyli, R_1 ei ole bentsoyyli;



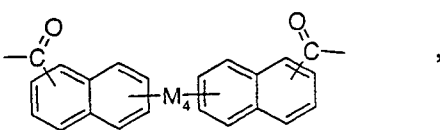
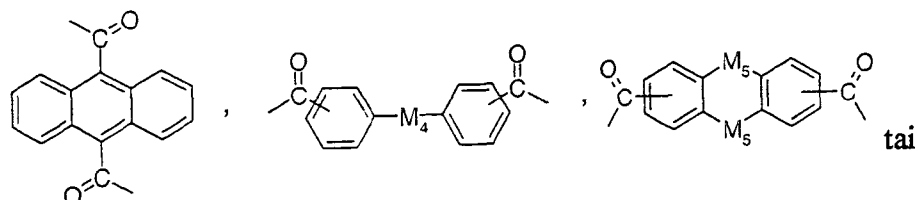
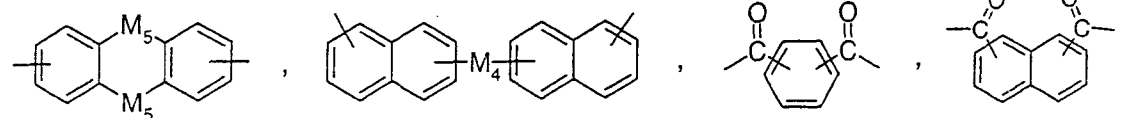
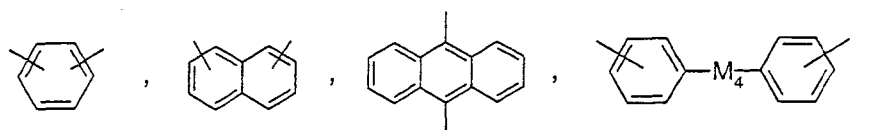
- 5 mat on mahdollisesti substituoitu 1 – 4 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, bentsyyli, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fenyyliarenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyyliarenkaan yhden hiiliatomin tai substituentin R₈ kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;
- 10 tai Ar₁ on tienyyli tai 1-metyyli-2-pyrrolyyli; edellyttäen, että R₁ on asetyyli;



- 25 joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyli; fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kumpikin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli-ryhmällä; fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆, jolloin substituentit OR₃, SR₄ tai NR₅R₆ mahdollisesti muodostavat radikaalien R₃, R₄, R₅ ja/tai R₆ kautta fuusioituneissa aromaattisissa renkaissa olevien muiden substituenttien tai fuusioituneen aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita; edellyttäen, että
- 30 (xvi) jos Ar₂ on 1-naftyyli, 2-naftyyli tai 1-hydroksi-2-naftyyli, R₂ ei ole metyyli, etyyli, n-propyyli, butyyli, fenyyli tai CN;
- 35 (xvii) jos Ar₂ on 2-hydroksi-1-naftyyli, 2-asetoksi-1-naftyyli, 3-fenantryyli, 9-fenantryyli tai 9-antryyli, R₂ ei ole metyyli; ja
- (xviii) jos Ar₂ on 6-metoksi-2-naftyyli, R₁ ei ole (CH₃)₃CCO tai 4-klooribentsoyyli;

x on 2 tai 3;

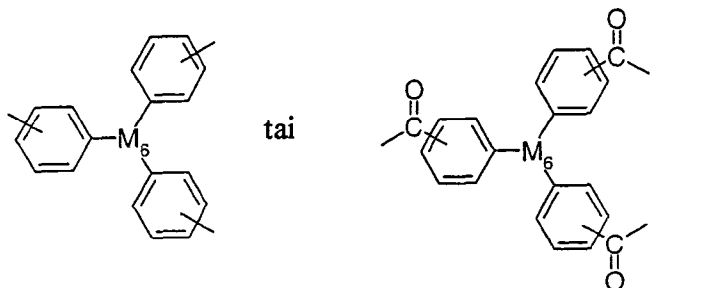
M₁ kun **x** on 2, on



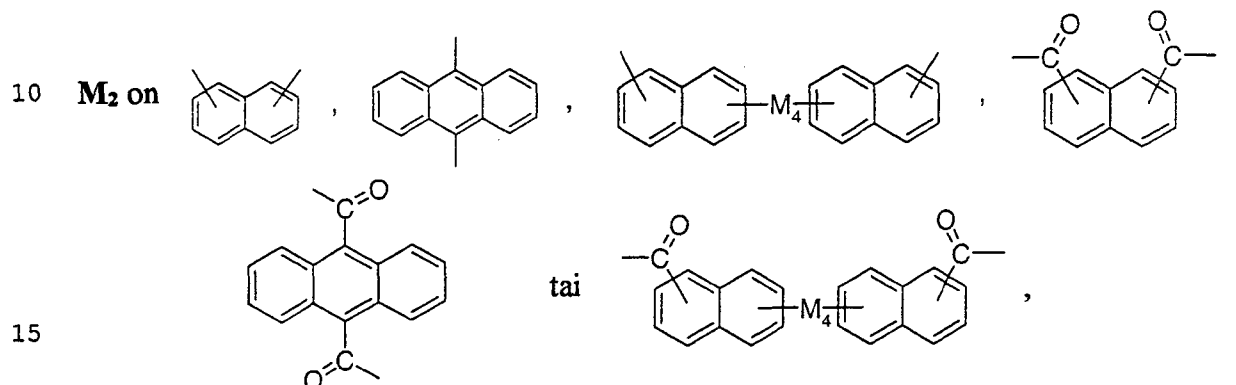
joista kukin on mahdollisesti substituoitu 1 – 8 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆; edellyttäen, että

(xix) **M₁** ei ole 1,3-fenyleeni, 1,4-fenyleeni, 1-asetoksi-2-metoksi-4,6-fenyleeni tai 1-metoksi-2-hydroksi-3,5-fenyleeni;

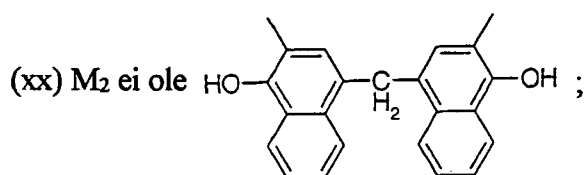
M₁, kun **x** on 3, on



- 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; tai joista kumpikin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kumpikin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;



- joista kukin on mahdollisesti substituoitu 1 - 8 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C₂-C₁₂alkanoyyllillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆; edellyttäen, että

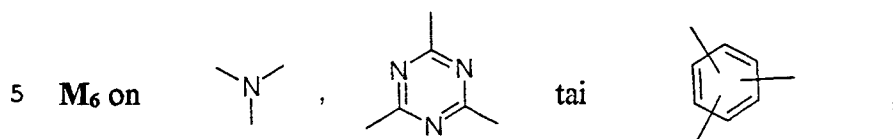


- M₃** on C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni, fenyleeni, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-; n on 1 - 20;

- M₄** on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni, fenyleeni, naftyleeni, C₂-C₁₂alkyleenidioksi, C₂-C₁₂alkyleenidisulfanyyli, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-; tai M₄ on C₄-C₁₂alkyleeni tai C₄-C₁₂alkyleenidioksi, joista kunkin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5

ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

M₅ on suora sidos, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃ tai -(CO)-;



M₇ on -O-, -S-, -SS- tai -NR₃-; tai M₇ on -O(CO)-(C₂-C₁₂-alkyleeni)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂-alkyleeni)-(CO)NR₃ tai C₂-C₁₂alkyleenidioksi-, joista kunkin mahdollisesti

10 keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

R₃ on vety tai C₁-C₂₀alkyyli; tai R₃ on C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyl, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₃ on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₃ on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-

15 C₈alkyyli, C₁-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenyli, C₃-C₆alkenoyyli, 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 tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenyyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenyyli)_{3-r};

20 r on 0, 1, 2 tai 3;

R₃' on C₁-C₂₀alkyyli; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyl, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₃' on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₃' on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-

25 C₈alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenyli, C₃-C₆alkenoyyli tai 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, tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenyyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenyyli)_{3-r};

30 R₄ on vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₃-C₁₂alkenyli, 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)-fenyyl, -(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-

35 C₈alkanoyyli, bentsoyyli, C₃-C₁₂alkenyli tai C₃-C₆alkenoyyli; tai R₄ on fenyyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenyyli-C₁-C₃alkyylioksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyyliisulfanyyli, fenyyliisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂, difenyyliamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ tai (CO)N(R₇)₂;

R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety, C_1 - C_{20} alkyyli, C_2 - C_4 hydroksialkyyli, C_2 - C_{10} alkokksialkyyli, C_3 - C_8 alkenyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, fenyli- C_1 - C_3 alkyyli, C_2 - C_8 alkanoyyli, C_3 - C_{12} -alkenoyyli, bentsoyyli; tai R_5 ja R_6 ovat fenyli tai naftyyli, joista kumpikin on substituomaton tai substituoitu substituentilla C_1 - C_{12} alkyyli, C_1 - C_{12} alkoksi tai $-(CO)R_7$; tai

5 R_5 ja R_6 ovat yhdessä C_2 - C_6 alkyleeni, jonka mahdollisesti keskeyttää $-O-$ tai $-NR_3$ ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu substituentilla hydroksyyli, C_1 - C_4 alkoksi, C_2 - C_4 alkanoyylioksi tai bentsoyylioksi; ja

R_7 on vety, C_1 - C_{20} alkyyli; C_2 - C_8 alkyyli, joka on substituoitu substituentilla halogeeni, fenyli, $-OH$, $-SH$, $-CN$, C_3 - C_6 alkeenioksi, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ alkyyli),

10 $-O(CO)-C_1-C_4$ alkyyli, $-O(CO)$ -fenyyli, $-(CO)OH$ tai $-(CO)O(C_1-C_4$ alkyyli); tai R_7 on C_2 - C_{12} alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi $-O-$; tai R_7 on $-(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-C_1-C_8$ alkyyli, C_3 - C_{12} alkenyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli; tai on fenyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, $-OH$, C_1 - C_{12} alkyyli, C_1 - C_{12} alkoksi, fenoksi, C_1 - C_{12} alkyyliisulfanyyli, fenyliisulfanyyli, $-N(C_1-C_{12}$ alkyyli) $_2$ tai

15 difenyylimino;

R_8 on C_1 - C_{12} alkyyli, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, fenyli, CN , $-OH$, $-SH$, C_1 - C_4 alkoksi, $-(CO)OH$ tai $-(CO)O(C_1-C_4$ alkyyli); tai R_8 on C_3 - C_6 alkenyli; tai fenyli, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, halogeeni, CN , OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 .

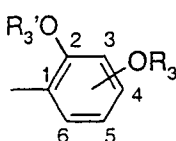
20

2. Patenttivaatimuksen 1 kaavojen I tai II mukaiset yhdisteet, joissa

R_1 on C_1 - C_{12} alkanoyyli, bentsoyyli tai C_2 - C_6 alkoksikarbonyyli;

Ar_1 on R_4S -fenyyli tai NR_5R_6 -fenyyli, joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu substituentilla C_1 - C_8 alkyyli,

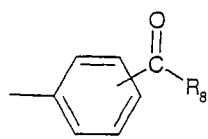
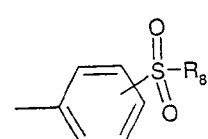
25

OR_3 , tai SR_4 ; tai Ar_1 on , joka on mahdollisesti substituoitu OR_3 :lla;

30

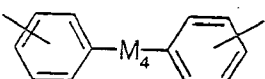
tai Ar_1 on 1-naftyyli tai 2-naftyyli, joista kumpikin on mahdollisesti substituoitu substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai Ar_1 on 3, 4, 5-trimetoksifenyyli tai fenoksifenyyli; tai Ar_1 on bifenylyyli, joka on mahdollisesti substituoitu substituentilla C_1 - C_{12} alkyyli, OR_3 ja/tai NR_5R_6 , jolloin substituentit C_1 - C_{12} alkyyli, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien C_1 - C_{12} alkyyli, R_3 , R_4 , R_5 , ja/tai R_6 kautta fenyylirenkaassa olevien muiden

35 substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar_1 on , tai , joista kumpikin

on mahdollisesti substituoitu OR_3 :lla tai SR_4 :llä, jolloin substituentit OR_3 tai SR_4 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 ja/tai R_4 kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin tai substituentin R_8 kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

- 5 tai Ar_1 on tienyyli tai 1-metyyli-2-pyrrolyyli; edellyttäen, että R_1 on asetyyli;
 x on 2;

M_1 on , joka on mahdollisesti substituoitu OR_3 :lla;

10

M_4 on suora sidos, $-O-$, $-S-$, $-SS-$, tai C_2-C_{12} alkyleenidioksi;

R_3 on C_1-C_8 alkyyli, fenyyli tai fenyyli- C_1-C_3 alkyyli;

R_3' on C_1-C_8 alkyyli, C_3-C_{12} alkenyyli tai fenyyli- C_1-C_3 alkyyli;

R_4 on C_1-C_{20} alkyyli, fenyyli- C_1-C_3 alkyyli tai bentsoyyli; tai on fenyyli tai naftyyli, joista

- 15 kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C_1-C_{12} alkyyli, fenyyli- C_1-C_3 alkyylioksi, $-(CO)R_7$ tai $-(CO)OR_7$;

R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety, fenyyli- C_1-C_3 alkyyli, C_2-C_8 alkanoyyli tai fenyyli;

R_7 on C_1-C_{20} alkyyli tai fenyyli;

R_8 on fenyyli, joka on mahdollisesti substituoitu OR_3 :lla.

20

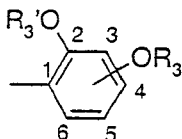
3. Patenttivaatimuksen 1 kaavan III, IV tai V mukaiset yhdisteet, joissa

R_1 on C_2-C_6 alkoksikarbonyyli tai bentsoylioikskarboonyyli; C_1-C_{12} alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenilla tai fenyyllillä; tai R_1 on C_4-C_6 alkenoyyli, edellyttäen, ettei kaksoissidos ole konjugoitunut karboonyyliryhmän kanssa;

25 tai R_1 on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla C_1-C_6 alkyyllillä tai halogeenilla;

R_2 on fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1-C_6 alkyyli, fenyyli, halogeeni, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_1-C_{20} alkyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi $-O-$ ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, OH tai OR_3 ; fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ;

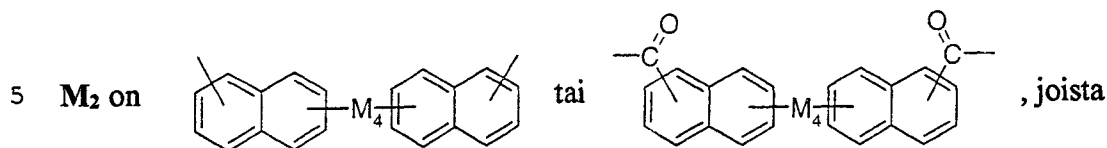
30

Ar_2 on , naftyyli tai naftoyyli, joista kukin on substituoimaton

35

tai substituoitu 1 – 9 kertaa substituentilla halogeeni, C_1-C_{12} alkyyli, fenyyli, OR_3 , SR_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 fuusioidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai naftyyliin renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;



kumpikin on mahdollisesti substituoitu 1 – 8 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, fenyyl, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; ja

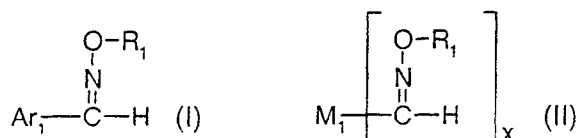
10 M_3 on C_1 - C_{12} alkyleeni tai fenyleeni.

4. Valopolymeroituva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

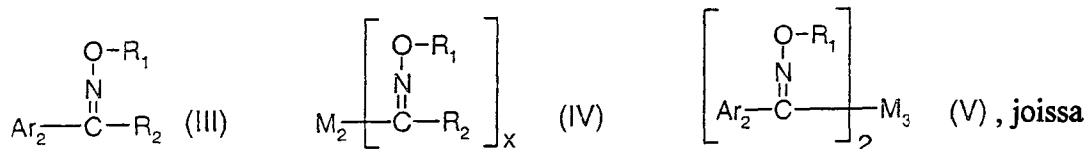
(a) ainakin yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä valopolymeroituvaa yhdistettä ja

(b) valokäynnisteenä ainakin yhtä kaavan I, II, III, IV ja/tai V mukaista yhdistettä

15



20



25

R_1 on C_4 - C_9 sykloalkanoyyli tai C_1 - C_{12} alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, fenyyl tai CN; tai R_1 on C_4 - C_6 alkenoyyli, edellyttäen, ettei kaksoissidos ole konjugoitunut karbonyyliryhmän kanssa; tai R_1 on bentsooyyli, 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_6 alkoksykarbonyyli, bentsyylioksykarbonyyli; tai fenoksykarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli tai halogeeni;

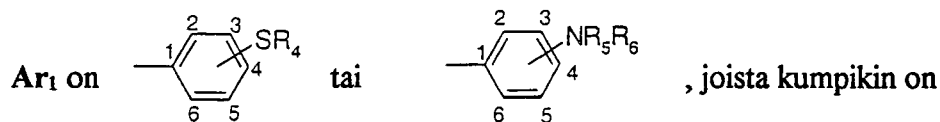
30

R_2 on fenyyl, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, fenyyl, halogeeni, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_1 - C_{20} alkyyli tai C_2 - C_{20} alkyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, OH, OR_3 , fenyyl, tai fenyyl, joka on substituoitu substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_3 - C_8 sykloalkyyli tai C_2 - C_{20} alkanoyyli; tai bentsooyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, fenyyl, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on C_2 - C_{12} alkoksykarbonyyli,

35

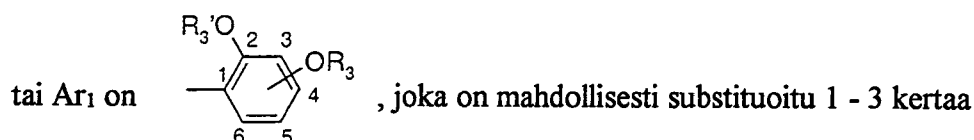
jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai R_2 on fenoksikarbonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C_1 - C_6 alkyyli, halogeeni, fenyyl, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai R_2 on $-CONR_5R_6$, CN ;

5



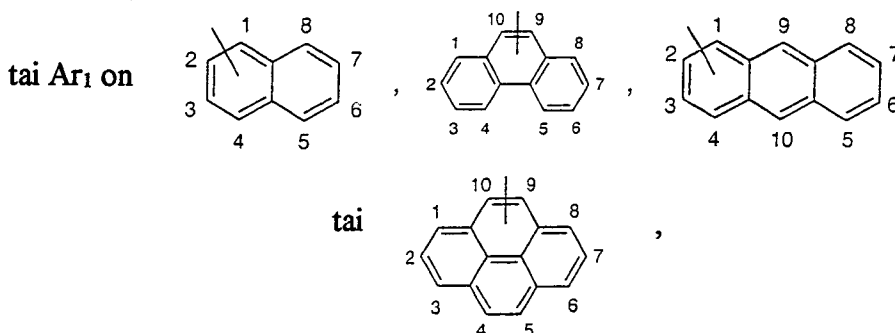
- 10 mahdollisesti substituoitu 1 - 4 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, bentsyyli, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

15



- 20 substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, bentsyyli, OR_3 , SOR_4 tai SO_2R_4 , jolloin substituentit OR_3 ja/tai OR_3' mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 ja/tai R_3' kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa 6-jäsenisen renkaan;

25



30

joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 - 9 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli tai C_3 - C_8 sykloalkyyli; tai joista kukin on substituoitu fenyylillä tai fenyylillä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C_2 - C_{12} alkanoyylillä; C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin 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 fuusoidussa

35

aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

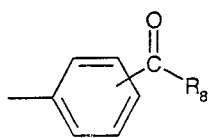
tai Ar_1 on bentsoyyli, naftaleenikarbonyyli, fenantreenikarbonyyli, antraseenikarbonyyli tai pyreenikarbonyyli, joista kukin on substituoimaton tai substituoitu 1 – 9 kertaa

- 5 substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, fenyyl, fenyylillä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 ; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyyllillä tai C_2 - C_{12} alkanoyyllillä; C_2 - C_{12} alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla hydroksyyli-ryhmä, fenoksikarbonyyli, OR_3 , SR_4 ,
 10 SOR_4 , SO_2R_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fuusoidussa aromaattisessa renkaassa olevien muiden substituenttien tai fuusoidun aromaattisen renkaan yhden hiiliatomin kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

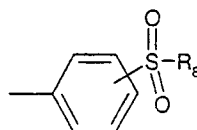
edellyttäen, että jos Ar_1 on 4-bentsoyylioksibentsoyyli, R_1 ei ole bentsoyyli;

- 15 tai Ar_1 on bifenylyyli, joka on mahdollisesti substituoitu 1 – 9 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_4 - C_9 -sykloalkanoyyli, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_5R_6$, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 ja/tai NR_5R_6 , jolloin substituentit C_1 - C_{12} alkyyli, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien C_1 - C_{12} alkyyli, R_3 , R_4 , R_5 , R_8 ja/tai R_6 kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa
 20 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar_1 on



, tai



, joista kumpikin on

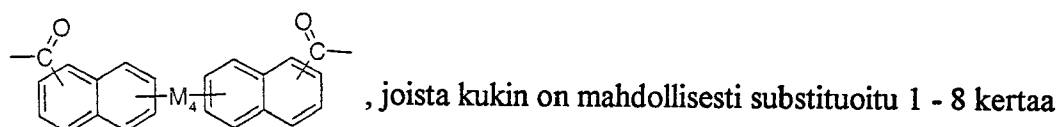
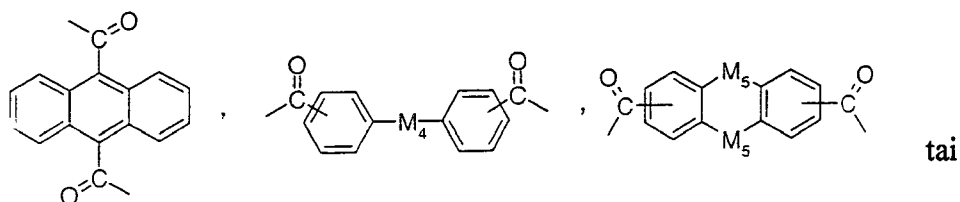
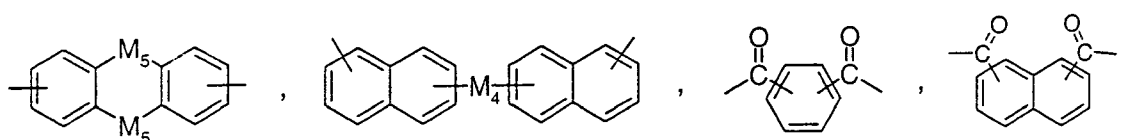
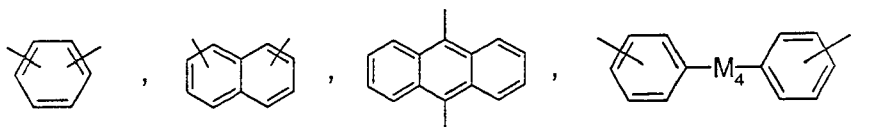
mahdollisesti substituoitu 1 – 4 kertaa substituentilla halogeeni, C_1 - C_{12} alkyyli, C_3 - C_8 sykloalkyyli, bentsyyli, OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 , jolloin substituentit OR_3 , SR_4 tai NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat radikaalien R_3 , R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fenyylirenkaassa olevien muiden substituenttien tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin tai substituentin R_8 kanssa 5- tai 6-jäsenisiä renkaita;

tai Ar_1 on 3,4,5-trimetoksifenyyl tai fenoksifenyyl; tai Ar_1 on tienyyli tai 1-metyyli-2-pyrrolyyli;

edellyttäen, että R_1 on asetyyli;



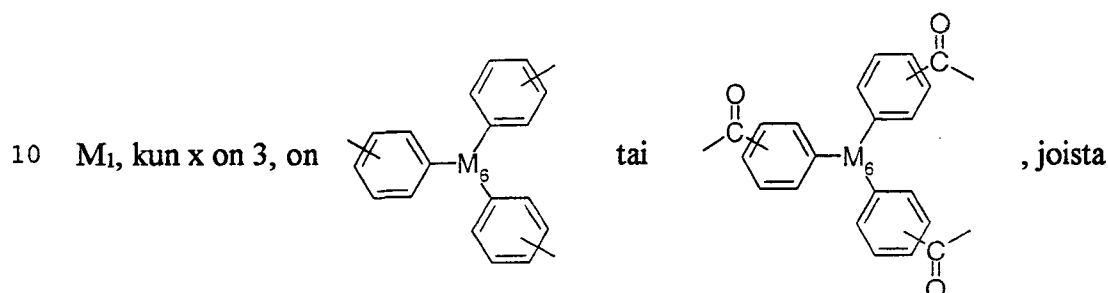
20



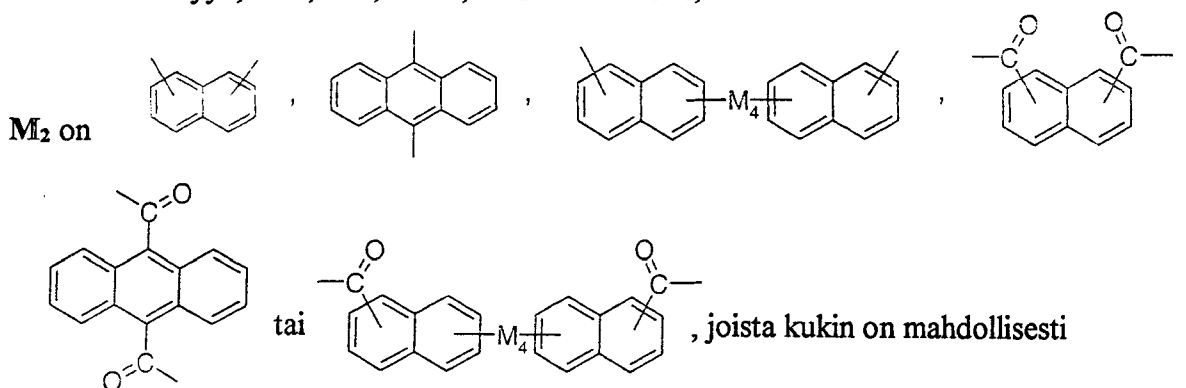
substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on

substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai usempi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

- 5 edellyttäen, ettei M₁ ole 1,3-fenyleeni, 1,4-fenyleeni, 1-asetoksi-2-metoksi-4,6-fenyleeni tai 1-metoksi-2-hydroksi-3,5-fenyleeni;



- kumpikin on mahdollisesti substituoitu 1 – 12 kertaa halogeenilla, C₁-C₁₂alkyyllillä tai
 15 C₃-C₈sykloalkyyllillä; fenyylillä, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kumpikin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kumpikin on substituoitu substituentilla
 20 fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;



substituoitu 1 – 8 kertaa substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₃-C₈sykloalkyyli; fenyylillä, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla OR₃, SR₄ tai NR₅R₆; tai joista kukin on substituoitu bentsyyllillä, bentsoyylillä tai C₂-C₁₂alkanoyylillä; C₂-C₁₂alkoksikarbonyyli, jonka mahdollisesti keskeyttää yksi tai useampi -O- ja/tai joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla hydroksyyli ryhmällä; tai joista kukin on substituoitu substituentilla fenoksikarbonyyli, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ tai NR₅R₆;

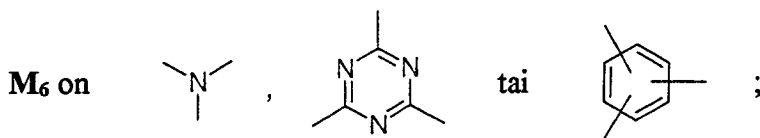
30 M₃ on C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni, fenyleeni, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-;

35 n on 1 - 20;

M₄ on suora sidos, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂alkyleeni, sykloheksyleeni,

fenyleeni, naftyleeni, C₂-C₁₂alkyleenidioksi, C₂-C₁₂alkyleenidisulfanyyli, -(CO)O-(C₂-C₁₂alkyleeni)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- tai -(CO)-(C₂-C₁₂alkyleeni)-(CO)-; tai M₄ on C₄-C₁₂alkyleeni tai C₄-C₁₂alkyleenidioksi, joista kummankin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

5 M₅ on suora sidos, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃ tai -(CO)-;



10

M₇ on -O-, -S-, -SS- tai -NR₃-; tai M₇ on -O(CO)-(C₂-C₁₂-alkyleeni)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂-alkyleeni)-(CO)NR₃ tai C₂-C₁₂alkyleenidioksi-, joista kunkin mahdollisesti keskeyttää 1 - 5 ryhmää -O-, -S- ja/tai -NR₃-;

R₃ on vety tai C₁-C₂₀alkyyli; tai R₃ on C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkkeeniksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); 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-C₁₂alkenyyli, C₃-C₆alkenoyyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; tai R₃ on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla

15

20 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 tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenyyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenyyli)_{3-r}; r on 0, 1, 2 tai 3;

R₃' on C₁-C₂₀alkyyli; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkkeeniksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -O(CO)-C₁-C₄alkyyli, -O(CO)-fenyyli, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₃' on C₂-C₁₂alkyyli, jonka keskeyttää yksi tai useampi -O-; tai R₃' on -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂alkenyyli, C₃-C₆alkenoyyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; tai R₃' on bentsoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla

25

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 tai -(CO)R₇; tai R₃ on fenyyli-C₁-C₃alkyyli tai Si(C₁-C₆alkyyli)_r(fenyyli)_{3-r};

30

R₄ on vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₃-C₁₂alkenyyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyli-C₁-C₃alkyyli; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkkeeniksi, -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, bentsoyyli, C₃-C₁₂alkenyyli tai C₃-C₆alkenoyyli; tai R₄ on fenyyli tai naftyyli,

35

joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla halogeeni, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenyyl-C₁-C₃alkyylioksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂, difenyyliamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ tai (CO)N(R₇)₂;

R₅ ja R₆ ovat toisistaan riippumatta vety, C₁-C₂₀alkyyli, C₂-C₄hydroksialkyyli, C₂-

- 5 C₁₀alkoksialkyyli, C₃-C₅alkenyli, C₃-C₈sykloalkyyli, fenyyl-C₁-C₃alkyyli, C₂-C₈alkanoyyli, C₃-C₁₂-alkenoyyli tai bentsoyyli; tai R₅ ja R₆ ovat fenyyl tai naftyyli, joista kumpikin on substituoimaton tai substituoitu substituentilla C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi tai -(CO)R₇; 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; C₂-C₈alkyyli, joka on substituoitu substituentilla halogeeni, fenyyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆alkeenioksi, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyyli), -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-C₁₂alkenyli tai C₃-C₈sykloalkyyli; tai on fenyyl, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, -OH, C₁-C₁₂alkyyli, C₁-C₁₂alkoksi, fenoksi, C₁-C₁₂alkyylisulfanyyli, fenyylisulfanyyli, -N(C₁-C₁₂alkyyli)₂ tai difenyyliamino;

R₈ on C₁-C₁₂alkyyli, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla halogeeni, fenyyl, CN, -OH, -SH, C₁-C₄alkoksi, -(CO)OH tai -(CO)O(C₁-C₄alkyyli); tai R₈ on C₃-C₆alkenyli; tai fenyyl, joka on mahdollisesti substituoitu yhdellä tai useammalla substituentilla C₁-C₆alkyyli, halogeeni, CN, OR₃, SR₄ tai NR₅R₆.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen valopolymeroituva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää valokäynnisteen (b) lisäksi ainakin yhtä muuta valokäynnistettä (c) ja/tai muita lisäaineita (d).

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen valopolymeroituva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0,05 - 25 paino-% valokäynnistettä (b), tai valokäynnisteitä (b) ja (c), koostumuksen perusteella laskettuna.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 4 - 6 mukainen valopolymeroituva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi sideainepolymeeriä (e), erityisesti metakrylaatin ja metakryylihapon kopolymeeriä.

8. Menetelmä etyleenisesti tyydyttymättömiä kaksoissidoksia sisältävien yhdisteiden valopolymerointiin, t u n n e t t u siitä, että jonkin patenttivaatimuksista 4 - 7 mukaista koostumusta säteilytetään sähkömagneettisella säteilyllä alueella 150 - 600 nm, tai

elektronisuihkulla tai röntgensäteillä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä pigmenttiä sisältävien ja pigmentittömien maalien ja lakkojen, jauhepäälysteiden, painomusteiden, painolevyjen, tarrojen, hampaantäytekoostumusten, elektroniikkaan tarkoitettujen valosuojapinnnoitteiden kuten galvanointisuojapinnnoitteen, etsaussuojapinnnoitteen, sekä neste- että kuivien kalvojen, ja juotteenestopinnoitteen tuottamiseen, suojapinnnoitteiksi erilaisten näyttösovelluksiin tarkoitettujen värisuodatinten valmistukseen tai muodostamaan rakenteita plasmanäyttöpanelien, elektroluminesenssinäyttöjen ja LCD:n valmistusprosesseissa, komposiittikoostumuksia, suojapinnnoitteita, mukaan lukien valosuojapinnnoitteita, värisuodatinmateriaaleja, sähkö- ja elektroniikkakomponenttien kapselointiin tarkoitettuina koostumuksina, magneettisten tallennusmateriaalien, mikromekaanisten osien, aaltoputkien, optisten kytkinten, galvanointimaskien, etsausmaskien, väriedostusjärjestelmien, lasikuitukaapelipäälysteiden, silkkipainantakaavaimien tuottamiseen, kolmiulotteisten kohteiden tuottamiseen mikrolitografian, galvanoinnin tai stereolitografian avulla, kuvatallennusmateriaalien tuottamiseen, erityisesti hologrammitallenteille, mikroelektroniikkapiireille, värinpoistomateriaaleiksi kuvantallennusmateriaaleiksi mikrokapseleita käyttäen.

20

10. Päälystetty alusta, joka on päälystetty ainakin toiselta pinnalta patenttivaatimuksen 4 mukaisella koostumuksella.

25

11. Menetelmä kohokuvien tuottoon valokuvauksella, jossa patenttivaatimuksen 10 mukaista päälystettyä alustaa alistetaan kuviomaiselle valotukselle, ja valottamattomat osat poistetaan sitten kehitteellä.

30

12. Värisuodatin, joka on valmistettu varustamalla läpinäkyvälle alustalle punaisia, vihreitä ja sinisiä kuvaelementtejä ja mustaa matriisia, jotka kaikki käsittävät valoherkkää hartsia ja pigmenttiä, ja varustamalla joko alustan pinnalle tai värisuodatinkerroksen pinnalle läpinäkyvä elektrodi, jolloin mainittu valoherkkä hartsi käsittää polyfunktionaalista akrylaattimonomeeriä, orgaanista polymeerisideainetta ja patenttivaatimuksen 1 kaavan I, II, III, IV tai V mukaista valopolymeerointikäynnistettä.