

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 953577 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **953577**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08G 18/67
C03C 25/02**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.01.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.07.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.07.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **20.01.1994 PCT/EP1994/000134**
Internationell ansökan - International
application

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

28.01.1993 DE 4302327

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft, Galsuritstrasse 1 48165 Münster, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hintze-Brüning, Horst, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Lobert, Martin, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä sekä nestemäisiä, sätei lyn vaikutuksesta kovettuvia päällystysmassoja
lasipintojen päällystäm iseen**

Strålningshärdbara oligomerer samt flytande strålningshärdbara belägg n ingsamassor för beläggning av glasytor

Säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä sekä neste-
mäisiä, säteilyn vaikutuksesta kovettuvia päällystysmas-
soja lasipintojen päällystämiseen

- 5 Tämän keksinnön kohteena on säteilyn vaikutuksesta
kovettuvia oligomeerejä, joissa on useita etyleenisesti
tyydyttymättömiä pääteryhmiä sekä useita urea- ja mahdol-
lisesti uretaaniryhmiä molekyylissä ja jotka ovat valmis-
tettavissa
- 10 a) vähintään yhdestä hydroksi- ja/tai aminofunktio-
naalisesti yhdisteestä, jonka funktionaalisuus on 3 - 4,
b) vähintään yhdestä yhdisteestä, jossa on 2 hyd-
roksyyli- ja/tai aminoryhmää molekyylä kohti,
c) vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttymät-
15 tömästä yhdisteestä, jossa on ryhmä, jossa on yksi aktii-
vinen vetyatomi molekyylä kohti, ja jonka lukukeskimää-
räinen moolimassa on 116 - 1 000, ja
d) vähintään yhdestä alifaattisesta ja/tai syklo-
alifaattisesta di-isosyanaatista,
- 20 jolloin komponentteja a - d käytetään sellaisina
määrinä, että
- 1.) komponentin a moolisuhde komponenttiin b on
0,1:1 - 1,1:1,
2.) komponentin c moolisuhde komponenttiin a on 2:1 -
25 10:1 ja
3.) komponentin d isosyanaattiryhmien ekvivalent-
tisuhde komponenttien a - c summan amino- ja mahdollisesti
hydroksyyliiryhmiin on 0,9 - 1,0.
- Tämän keksinnön kohteena ovat lisäksi säteilyn vai-
30 kutuksesta kovettuvat päällystysmassat, jotka sisältävät
näitä säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, sekä
menetelmä sellaisten lasipintojen, erityisesti optisten
lasikuitujen, päällystämiseen, joissa käytetään näitä
päällystysmassoja. Optiset lasikuidut ovat saavuttaneet
35 jatkuvasti kasvavaa merkitystä tietoliikenteen alalla va-

loa johtavina kuituina. Tähän käyttötarkoitukseen on ehdottoman välttämätöntä suojata lasipinta kosteudelta ja kulumisilmiöiltä. Sen vuoksi lasikuidut varustetaan suoraan valmistuksensa jälkeen vähintään yhdellä suojaavalla lakkakerroksella.

Niinpä esimerkiksi EP-julkaisusta 114 982 on tunnettua varustaa lasikuidut ensin elastisella, mutta hiukan kovalla ja hiukan sitkeällä puskurikerroksella (pohjustus), joka perustuu suoraketjuisiin uretaaniakrylaatteihin, ja sen jälkeen levittää säteilyn vaikutuksesta kovettuva peitelakka, joka myös perustuu suoraketjuisiin uretaaniakrylaatteihin ja jolla on suuri kovuus ja sitkeys. Kaksikerroksisen rakenteen sanotaan antavan lasikuiduille hyvän suojan mekaanisen rasituksen yhteydessä myös matalissa lämpötiloissa. Suoraketjuisiin uretaaniakrylaatteihin perustuvilla päällysteillä on kuitenkin se haitta, että päällysteiden mekaanisissa ominaisuuksissa, erityisesti elastisuudessa, on vielä parantamisen varaa.

Lisäksi myös EP-hakemusjulkaisuissa 223 086 ovat tunnettuja säteilyn vaikutuksesta kovettuvat päällystysaineet optisten lasikuitujen päällystykseen. Nämä päällystysaineet sisältävät sideaineina säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, joita voidaan valmistaa polyeetteritrioleista tai -triamiineista, joiden keskimääräinen moolimassa on 300 - 4 000, polyeetteridialeista tai -diamiineista, joiden keskimääräinen moolimassa on 200 - 4 000, OH-funktionaalisista akrylaattimonomeereistä ja diisosyanaateista, jolloin oligomeerien valmistukseen käytetty triolin tai triamiinin moolisuhde dioliin tai diamiiniin on välillä 2,5:1 - 20:1. Näitä EP-hakemusjulkaisussa 223 086 kuvattuja säteilyn vaikutuksesta kovettuvia päällystysaineita käytetään joko peitelakkana tai yksikerroslakkauksena. Pohjustukseksi ne eivät sitä vastoin sovi kovettuneen päällysteen liian suuren kimmomoduuliarvon vuoksi.

Säteilyn vaikutuksesta kovettuvia päällystysmassoja optisten lasikuitujen päällystykseen on kuvattu myös EP-hakemusjulkaisussa 209 641. Nämä päällystysmassat sisältävät sideaineena akrylaattipääteryhmiä omaavaa polyuretaanioligomeeriä, joka perustuu polyfunktionaaliseen ytimeen. Näitä päällystysmassoja voidaan käyttää sekä pohjustuksena että peitelakkana. Myös yksikerroksinen käsittely on mahdollista.

Kansainvälisestä patenttihakemuksesta, jonka julkaisunumero on WO 92/04 391, ovat tunnettuja säteilyn vaikutuksesta kovettuvat optisten lasikuitujen päällystykseen tarkoitetut päällystysaineet, jotka sisältävät sideaineena säteilyn vaikutuksesta kovettuvaa pääpatenttivaatimuksen yläkäsitteen mukaista oligomeeriä. Näitä päällystysaineita käytetään matalan kimmomoduuliarvon perusteella erityisesti perustuksina lasikuiduille. Optisten lasikuitujen valmistajilla on kuitenkin olemassa vaatimus parantaa edelleen päällysteiden mekaanisia ominaisuuksia. Erityisesti päällysteiden puskurivaikutusta tulisi edelleen optimoida, ja puskuriominaisuuksien tulisi pysyä mahdollisimman tasaisina laajalla lämpötila-alueella. Tällöin päällystysaineiden reaktiivisuuden ei tule huonontua ja päällystettyjen lasikuitujen asennus tulisi voida toteuttaa helposti.

Tämän keksinnön perustana on tehtävä saada käyttöön säteilyn vaikutuksesta kovettuvia lasipintojen, erityisesti optisten lasikuitujen, päällystykseen tarkoitettuja päällystysmassoja, joiden avulla saadaan tunnettuihin päällystysmassoihin verrattuna parempia ominaisuuksia omaavia päällysteitä. Erityisesti kovettuneilla päällysteillä tulisi olla parantunut puskurivaikutus matalampien kimmomoduuliarvojen ansiosta korkeampien murtovenymäarvojen yhteydessä, jolloin puskuriominaisuuksien tulisi pysyä suurin piirtein samoina mahdollisimman suurella lämpötila-alueella. Tämä tarkoittaa sitä, että päällysteen mekaanisten ominaisuuksien tulisi huonontua vain mahdollisimman

vähän lämpötilan laskiessa. Erityisesti kimmomoduuliarvon tulisi kohota vain mahdollisimman vähän lämpötilan laskiessa. Tällöin päällystysmassojen tulisi kovettua mahdollisimman nopeasti. Lisäksi päällystysaineiden tulisi tehdä

5 mahdolliseksi päällystettyjen lasikuitujen parantunut asentaminen. Erityisesti erilaisten lasikuitujen liitoskohdissa vaaditaan sen vuoksi, että päällysteillä on pienentynyt tartunta lasikuituihin, jotta ne olisivat helposti poistettavissa liitosalueelta. Toisaalta päällysteen

10 tartunnan lasikuituihin ei kuitenkaan tulisi huonontua kosteuskuormituksessa liian paljon, jotta varmistettaisiin se, että optisten kuitujen vanhetessa ei esiinny kosteuskuormituksen aiheuttamaa irtoamista.

Tehtävä ratkaistaan yllättävästi säteilyn vaikutuksesta kovettuvien oligomeerien avulla, joissa on useita etyleenisesti tyydyttymättömiä pääteryhmiä sekä useita urea- ja mahdollisesti uretaaniryhmiä molekyyliä kohti ja joita voidaan valmistaa

15

a) vähintään yhdestä hydroksi- ja/tai aminofunktionaalista yhdisteestä, jonka funktionaalisuus on 3 - 4,

20

b) vähintään yhdestä yhdisteestä, jossa on 2 hydroksyyli- ja/tai aminoryhmää molekyyliä kohti,

c) vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttymättömästä yhdisteestä, jossa on ryhmä, jossa on yksi aktiivinen vetyatomi molekyyliä kohti, ja jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 116 - 1 000, ja

25

d) vähintään yhdestä alifaattisesta ja/tai sykloalifaattisesta di-isosyanaatista,

jolloin komponentteja a - d käytetään sellaisina määrinä, että

30

1.) komponentin a moolisuhde komponenttiin b on 0,1:1 - 1,1:1, edullisesti 0,1 - 0,8,

2.) komponentin c moolisuhde komponenttiin a on 2:1 - 10:1, edullisesti 2,5 - 10, ja

3.) komponentin d isosyanaattiryhmien ekvivalenttisuhde komponenttien a - c summan amino- ja mahdollisesti hydroksyyliiryhmiin on 0,9 - 1,0.

5 Säteilyn vaikutuksesta kovettuville oligomeereille on tunnusomaista se, että

1.) komponenttina a on käytetty vähintään yhtä aminoryhmiä sisältävää yhdistettä a_1 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on yli 4 000 - 10 000, ja/tai vähintään yhtä amino- ja/tai hydroksyyliiryhmiä sisältävää yhdistettä a_2 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 400 - 4 000,

2.) komponenttina b on käytetty vähintään yhtä aminoryhmiä sisältävää yhdistettä b_1 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on yli 4 000 - 10 000, ja/tai vähintään yhtä amino- ja/tai hydroksyyliiryhmiä sisältävää yhdistettä b_2 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 200 - 4 000,

3.) oligomeerien kaksoissidospitoisuus on 0,25 - 0,44 mol/kg ja

4.) oligomeerien valmistukseen on käytetty ainakin yhtä aminoryhmiä sisältävää yhdistettä a_1 ja/tai b_1 .

20 Tämä keksintö koskee lisäksi säteilyn vaikutuksesta kovettuvia päällystysmassoja, jotka sisältävät näitä säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, sekä menetelmää sellaisten lasipintojen, erityisesti optisten lasikuitujen päällystämiseksi, joissa on käytetty näitä päällystysmassoja.

25 On yllättävää eikä ollut ennustettavissa, että keksinnön mukaisiin oligomeereihin perustuvat säteilyn vaikutuksesta kovettuvat päällystysmassat saavat aikaan to tunnaisiin päällysteisiin verrattuna parantuneen puskuri-
30 vaikutuksen eli matalat kimmomoduuliarvot omaavia päällysteitä, joilla on samanaikaisesti korkeammat murtovenymäarvot. Edullinen on lisäksi päällysteiden hyvä puskurivaikutus myös matalissa lämpötiloissa, koska niin ratkaistaan
35 niin kutsuttujen mikrotaipumien ongelma. Lisäksi keksinnön mukaisille päällysteille ovat tunnusomaisia hyvät mekaani-

set ominaisuudet, kuten esimerkiksi käyttö tarkoitukseen sovitettu vetolujuus ja venymä sekä päällysteiden vähentynyt tartunta lasikuituihin, mikä tekee mahdolliseksi päällystettyjen lasikuitujen parantuneen asentamisen. Päällysteen tartunta ei tällöin huonone kosteuskuormituksen mukaan liian voimakkaasti, niin että saadaan aikaan se, että optisten kuitujen vanhetessa ei esiinny kosteuskuormituksen aiheuttamaa tartunnan irtoamista. Lopuksi keksinnön mukaiset päällystysaineet kovettuvat nopeasti.

Seuraavassa selitetään nyt tarkemmin keksinnön mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä:

Keksinnölle on oleellista, että oligomeerien valmistukseen käytetään aminoryhmiä sisältäviä yhdisteitä a_1 , joiden funktionaalisuus on 3 - 4 ja lukukeskimääräinen moolimassa yli 4 000 - 10 000, edullisesti yli 4 000 - 6 000, ja/tai kaksifunktionaalisia, aminoryhmiä sisältäviä yhdisteitä b_1 , joiden lukukeskimääräinen moolimassa on yli 4 000 - 10 000, edullisesti yli 4 000 - 6 000. Edullisesti komponenttina a_1 ja/tai komponenttina b_1 käytetään yhdisteitä, joissa on sekundaarisia aminoryhmiä, erityisesti polyeettereitä, joissa on pääteryhminä sekundaarisia aminoryhmiä. Erityisen edullisesti komponenttina a_1 käytetään polyalkoksiloituja trioleja, joiden pääteryhminä on sekundaarisia aminoryhmiä. Esimerkkejä komponentiksi a_1 sopivista yhdisteistä, joissa on primaarisia aminoryhmiä, ovat polyalkoksiloiduista trioleista johdetut aminofunktionaaliset yhdisteet, esimerkiksi nimellä Jeffamin^R kaupasta saatavat yhtiön Texaco tuotteet, kuten esimerkiksi Jeffamin^R T 5 000. Komponenttina a_1 käytetyt sekundaariset amiinit ovat valmistettavissa saattamalla vastaavat, primaarisia aminoryhmiä sisältävät polyeetterit reagoimaan alifaattisten ketonien, kuten esimerkiksi metyyli-isobutyliketonin kanssa ja sen jälkeen hydraamalla syntynyt ketimiini. Tähän reaktioon sopivia, primaarisia aminoryh-

miä sisältäviä polyeettereitä ovat yhtiön Texaco nimellä Jeffamin^R saatavat tuotteet kuten Jeffain^R T 5 000.

Komponentiksi a_1 sopivia ovat lisäksi yhtiön Condea Chemie GmbH kaupasta nimellä Novamin^R saatavat tuotteet,
5 kuten esimerkiksi Novamin^R N 60.

Komponenttina b_1 käytetään esimerkiksi yhtiön Texaco nimellä Jeffamin^R saatavia aminofunktionaalisia, polyalkoksiloiduista dioleista johdettuja yhdisteitä, kuten esimerkiksi Jeffamin^R D 4 000. Komponenttina b_1 käytetyt sekundaariset amiinit ovat valmistettavissa yhdisteiden a_1 mukaisesti saattamalla vastaavat, primaarisia aminoryhmiä sisältävät polyeetterit reagoimaan alifaattisten ketonien, kuten erityisesti metyyli-isobutyryliketonin kanssa ja sen jälkeen hydraamalla syntynyt ketimiini. Tähän reaktioon
10 sopivia, primaarisia aminoryhmiä sisältäviä polyeettereitä ovat esimerkiksi kohdassa b_1 esitetyt Jeffamin^R -tyypit. Komponentiksi b_1 sopivia ovat lisäksi yhtiön Condea Chemie GmbH nimellä Novamin^R kaupasta saatavat tuotteet kuten Novamin^R N 50.
15

Erityisen edullisesti komponenttina b_1 käytetään polyalkoksiloituja dioleja, joissa on pääteryminä olevia sekundaarisia aminoryhmiä.
20

Lisäksi keksinnön mukaisten oligomeerien valmistukseen voidaan käyttää mahdollisesti vielä amino- ja/tai hydroksyyli-ryhmiä sisältäviä yhdisteitä a_2 , joiden funktionaalisuus on 3 - 4, edullisesti 3, ja joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 400 - 4 000, edullisesti 750 - 2 000.
25

Esimerkkejä sopivista amino- ja/tai hydroksyyli-ryhmiä sisältävistä yhdisteistä a_2 ovat polyoksialkyloidut triolit, kuten esimerkiksi etoksiloidut ja propoksiloidut triolit, edullisesti etoksiloidut triolit, erityisen edullisesti sellaiset, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on suurempi kuin 1 000. Trioleina käytetään esimerkiksi glyserolia tai trimetylolipropaania. Komponentiksi a_2 sopivia
30
35

ovat myös vastaavat aminofunktionaaliset yhdisteet, kuten esimerkiksi polyalkoksiloiduista trioleista johdetut aminofunktionaaliset yhdisteet. Esimerkkejä ovat yhtiön Texaco nimellä Jeffamin^R saatavat tuotteet, esimerkiksi
 5 Jeffamin^R, T 403 ja T 3 000, sekä yhtiön Condea Chemie GmbH nimellä Novamin^R saatavat tuotteet, esimerkiksi Novamin^R N 30.

Aminofunktionaaliset yhdisteet a_2 voivat sisältää tällöin sekä primaarisia että sekundaarisia aminoryhmiä.
 10 Lisäksi sopivia ovat myös yhdisteet, jotka sisältävät sekä amino- että hydroksyylliryhmiä.

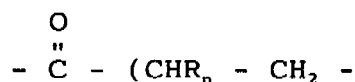
Keksinnön mukaisten oligomeerien valmistukseen voidaan käyttää mahdollisesti vielä amino- ja/tai hydroksyylliryhmiä sisältäviä yhdisteitä b_2 , jotka sisältävät mole-
 15 kyyliä kohti kaksi hydroksyyli- ja/tai aminoryhmää. Näiden yhdisteiden b_2 lukukeskimääräiset moolimassat ovat 200 - 4 000, edullisesti 600 - 2 000.

Esimerkkejä sopivista amino- ja/tai hydroksyylliryhmiä sisältävistä yhdisteistä b_2 ovat polyoksiaalkyleeniglykolit ja polyoksiaalkyleenidiamiinit, jolloin 1 - 6 C-ato-
 20 mia omaavat alkyleeniryhmät ovat edullisia. Siten sopivia ovat esimerkiksi polyoksietyleeniglykolit, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 1 000, 1 500, 2 000 tai 2 500, sekä polyoksipropyleeniglykolit, joilla on vastaavat moolimassat, ja polytetrametyleeniglykolit. Myös polyetoksi-
 25 loituja ja polypropoksiloituja dioleja voidaan käyttää, kuten esimerkiksi etoksiloituja tai propoksiloituja butaanidiolin, heksaanidiolin jne. johdoksia. Käyttökelpoisia ovat lisäksi myös polyesteridiolit, jotka ovat valmistet-
 30 tavissa esimerkiksi saattamalla jo mainitut glykolit reagoimaan dikarboksyylihappojen, edullisesti alifaattisten ja/tai sykloalifaattisten dikarboksyylihappojen kanssa, kuten esimerkiksi heksahydroftaalihappo, adipiinihappo, atselaiini-, sebaasiini- ja glutaarihappo ja/tai niiden
 35 alkyylisubstituoidut johdokset. Näiden happojen sijasta

voidaan käyttää myös niiden anhydridejä, mikäli niitä on olemassa.

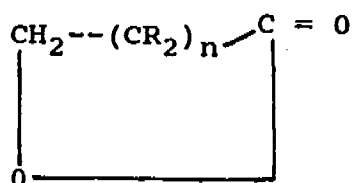
Käyttökelpoisia ovat myös polykaprolaktonidiolit. Näitä tuotteita saadaan saattamalla ϵ -kaprolaktoni reagoimaan diolin kanssa. Sellaisia tuotteita on kuvattu julkaisussa US-PS 3 169 945.

Polylaktonidioleille, joita saadaan tämän reaktion avulla, on tunnusomaista se, että niissä on mukana pääte-ryhmänä oleva hydroksyyli-ryhmä ja toistuvia polyesteriosuuksia, jotka ovat peräisin laktonista. Nämä toistuvat molekyyliosuudet voivat vastata kaavaa



jossa n on edullisesti 4 - 6 ja substituentti on vety, alkyyli-ryhmä, sykloalkyyli-ryhmä tai alkoksiryhmä, jolloin mikään substituentti ei sisällä useampia kuin 12 hiiliatomia ja substituenttien hiiliatomien kokonaislukumäärä laktonirenkaassa ei ylitä 12:ta.

Lähtöaineena käytetty laktoni voi olla mielivaltaisen laktoni tai laktonien mielivaltaisen yhdistelmä, jolloin tämän laktonin tulisi sisältää renkaassa vähintään 6 hiiliatomia, esimerkiksi 6 - 8 hiiliatomia, ja jolloin hiiliatomissa tulisi olla vähintään kaksi vetysubstituenttia. Lähtöaineena käytettyä laktonia voidaan esittää seuraavan yleisen kaavan avulla:



jossa merkinnoilla n ja R on jo annettu merkitys. Keksin-
nön yhteydessä polyesteridiolien valmistukseen edulliset laktonit ovat kaprolaktoneita, joissa n :llä on arvo 4.
Edullisin laktoni on substituoitu ϵ -kaprolaktoni, jossa

n:llä on arvo 4 ja kaikki R-substituentit ovat vetyä. Tämä laktoni on erityisen edullinen, koska sitä on suuressa määrin käytettävissä ja sen avulla saadaan päällysteitä, joilla on hyviä ominaisuuksia. Lisäksi voidaan käyttää
 5 hyväksi erilaisia muita laktoneja yksin tai yhdistelmänä. Esimerkkejä laktonin kanssa tapahtuvaan reaktioon sopivista alifaattisista dioleista ovat jo edellä reaktioon karboksyylihappojen kanssa esitetyt diolit.

On itsestään selvää, että komponenttina b_2 voidaan
 10 käyttää myös vastaavia diamiineja sekä yhdisteitä, joissa on OH- ja aminoryhmä. Esimerkkejä sopivista yhdisteistä ovat yhtiön Texaco nimellä Jeffamin^R D 230, D 400, D 2000, ED 600, ED 900, ED 2001, ED 4000, BUD 2000 ja C 346 saatavat tuotteet sekä yhtiön Condea Chemie GmbH nimellä Novamin^R saatavat tuotteet, kuten esimerkiksi Novamin^R N 10, N
 15 20 ja N 40.

Edullisesti komponenttina b_2 käytetään seosta

b_{21}) 0 - 90 mooliprosentista vähintään yhtä polyeetterididiolia ja

20 b_{22}) 10 - 100 mooliprosentista vähintään yhtä modifioitua polyeetterididiolia, joka on

a) vähintään yhdestä polyeetterididiolistä

β) vähintään yhdestä alifaattisesta ja/tai sykloalifaattisesta dikarboksyylihaposta ja

25 γ) vähintään yhdestä alifaattisesta, tyydyttyneestä yhdisteestä, jossa on epoksidiyryhmä ja jossa on 8 - 21 C-atomia molekyylissä,

jolloin komponenttien b_{21} ja b_{22} osuuksien summa sekä komponenttien α - γ osuuksien summa on kulloinkin 100 mooli-%.
 30

Modifioitujen polyeetterididiolien valmistamiseksi tavallisin menetelmin komponentteja α - γ käytetään sellaisina määrinä, että komponentin α OH-ryhmien ekvivalenttisuhte komponentin β karboksyyliiryhmiin on välillä 0,45 -
 35 0,55, edullisesti 0,5, ja että komponentin γ epoksidiyryh-

mien ekvivalenttisuhte komponentin β karboksyyliiryhmiin on välillä 0,45 - 0,55, edullisesti 0,5.

Esimerkkejä sopivista polyeetteridieleista b_{21} ja α ovat jo esitetyt polyoksiakyleeniglykolit, jolloin alkyleeniryhmissä on 1 - 6 C-atomia. Tällöin komponenttina b_{21} käytetään edullisesti polyoksi-propyleeniglykoleja, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 600 - 2 000. Komponenttina α käytetään edullisesti polyoksibutyleeniglykoleja (poly-THF), joiden lukukeskimääräinen moolimassa on suurempi kuin 1 000.

Komponenttina β käytetään edullisesti alifaattisia sekä sykloalifaattisia dikarboksyylihappoja, joissa on 8 - 36 C-atomia molekyylissä, kuten esimerkiksi heksahydroftaalihappo. Komponentiksi γ sopivia ovat esimerkiksi epoksoidut, mono-olefiinisesti tyydyttymättömät rasvahapot ja/tai polybutadieenit.

Edullisesti komponenttina γ käytetään haaroittuneiden monokarboksyylihappojen glysidyyliesteriä, kuten esimerkiksi versatiinihapon glysidyyliesteriä.

Yhdisteitä a_1 , a_2 , b_1 ja b_2 käytetään edullisesti sellaisina määrinä, että komponenttien a_2 ja b_2 hydroksyyli- ja/tai aminoryhmien moolisuhte komponenttien a_1 ja b_1 aminoryhmiin on välillä 0 - 10, edullisesti välillä 0,1 - 3.

Etyleenisesti tyydyttymättömien ryhmien liittämiseksi polyuretaanioligomeeriin käytetään monoetyleenisesti tyydyttymättömiä yhdisteitä, joissa on aktiivisen vetyatomin sisältävä ryhmä ja joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 116 - 1 000, edullisesti 115 - 400. Esimerkkeinä sopivista komponenteista c mainittakoon esimerkiksi etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen hydroksiakyyliesterit kuten esimerkiksi hydroksietyyliakrylaatti, hydroksi-propyyliakrylaatti, hydroksibutyyliakrylaatti, hydroksiamyyliakrylaatti, hydroksiheksyyliakrylaatti, hydroksioktyyyliakrylaatti sekä vastaavat metakryyli-, fumaa-

ri-, maleiini-, itakoni-, krotoni- ja isokrotonihapon hydroksialkyyliesterit, jolloin tosin edullisia ovat akryylihapon hydroksialkyyliesterit.

5 Lisäksi komponentiksi c sopivia ovat kaprolaktonin ja etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen jonkin mainitun hydroksialkyyliesterin adduktit. Edullisesti käytetään akryylihapon hydroksialkyyliestereiden addukteja, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 300 - 1 000.

10 Keksinnön mukaisten oligomeerien valmistukseen komponentiksi c sopivia ovat alifaattiset ja/tai sykloalifaattiset di-isosyanaatit, kuten esimerkiksi 1,3-syklopen-
taani-, 1,4-sykloheksaani-, 1,2-sykloheksaanidi-isosyanaatti, 4,4'-metyleenibis(sykloheksyyli-isosyanaatti) ja
15 isofooronidi-isosyanaatti, trimetyyleeni-, tetrametyyleeni-, pentametyyleeni-, heksametyyleeni- ja trimetyyliheksametyyleeni-1,6-di-isosyanaatti sekä EP-hakemusjulkaisussa 204 161, palstalla 4 riveillä 42 - 49 kuvatut, dimeeriras-
vahapoista johdetut di-isosyanaatit.

20 Edullisesti käytetään isofooronidi-isosyanaattia ja trimetyyliheksametyyleeni-1,6-di-isosyanaattia.

Komponentteja a - d käytetään oligomeerien valmistukseen sellaisina määrinä, että

1. komponentin a moolisuhde komponenttiin b on välillä 0,1:1 - 1,1:1, edullisesti välillä 0,1 - 0,8,

2. komponentin c moolisuhde komponenttiin a on välillä 2,0:1 - 10:1, edullisesti välillä 2,5 - 10, ja

3. komponentin d isosyanaattiryhmien ekvivalenttisuhde komponenteissa a + b + c oleviin aktiivisiin vetyatomeihin on välillä 0,9 - 1,0.

30 Keksinnön mukaisia oligomeerejä voidaan valmistaa eri tavoin. Esimerkiksi on mahdollista saattaa di-isosyanaatti d ensin reagoimaan ketjunpidennysaineiden a ja b kanssa ja sen jälkeen saattaa jäljellä olevat vapaat iso-

syanaattiryhmät reagoimaan etyleenisesti tyydyttymättömän yhdisteen c kanssa.

Lisäksi on mahdollista valmistaa oligomeerit saat-
tamalla ensin osa komponentin d isosyanaattiryhmistä rea-
5 goimaan etyleenisesti tyydyttymättömän yhdisteen c kanssa
ja saattamalla sen jälkeen jäljellä olevat vapaat isosya-
naattiryhmät reagoimaan ketjunpidennysaineiden a ja b
kanssa.

Lisäksi on mahdollista valmistaa polyuretaanioligo-
10 meerit EP-hakemusjulkaisussa 223 086 sivulla 5 kuvatun
menetelmän mukaisesti.

Edullisesti polyuretaanioligomeerit valmistetaan
kaksivaiheisen menetelmän avulla toteuttamalla ensin kom-
ponenttien a - d stoikiometrasta polyadditiota niin kauan,
15 kunnes yli 85 % komponentin d NCO-ryhmistä on reagoanut.
Tässä ensimmäisessä menetelmävaiheessa komponentteja a - d
käytetään sellaisina määrinä, että komponentin d NCO-ryh-
mien ekvivalenttisuhde komponenttien a - c aktiivisiin
vetyatomeihin on 1:1.

20 Toisessa menetelmävaiheessa lisätään sitten loput
muista komponenteista (vastaten toivottua NCO:OH -suhdet-
ta) ja reaktiota jatketaan, kunnes NCO-ryhmistä on reagoi-
nut yli 99 %. Edullisesti tässä toisessa menetelmävaihees-
sa lisätään muita komponentteja c ja näiden komponenttien
25 c lisäyksen avulla säädetään toivottu NCO:OH-ekvivalent-
tisuhde. Tässä edullisessa kaksivaiheisessa menetelmässä
komponenttina c käytetään edullisesti hydroksietyyliakry-
laatin ja kaprolaktonin adduktia, jonka lukukeskimääräinen
moolimassa on ≥ 300 .

30 Keksinnölle on oleellista se, että uretaanioligo-
meerin kaksissidospitoisuus on 0,25 - 0,44 mol/kg, edulli-
sesti 0,3 - 0,44 mol/kg. Lisäksi keksinnön mukaisilla ure-
taanioligomeereillä lukukeskimääräiset moolimassat ovat
tavallisesti 2 000 - 20 000, edullisesti 3 500 - 16 000
35 (mitattu GPC:llä käyttäen polystyreenistandardia), massa-

keskimääräiset moolimassat 8 000 - 100 000, edullisesti 10 000 - 40 000 (mitattu GPC:llä käyttäen polystyreeni-standardia), ja funktionaalisuus 2 - 4, edullisesti 2,5 - 3,0, kulloinkin tilastollista keskimääräistä polymeerimolekyyliä kohti.

Keksinnön mukaisia oligomeerejä käytetään kalvoa muodostavana komponenttina A säteilyn vaikutuksesta kovetuissa päällystysmassoissa. Tavallisesti päällystysmassat sisältävät 10 - 78 massa-%, edullisesti vähintään 15 massa-% ja erityisen edullisesti 63 - 73 massa-% näitä keksinnön mukaisia oligomeerejä kulloinkin päällystysmassojen kokonaismassan suhteen.

Muina aineosina päällystysmassat voivat sisältää 0 - 60 massa-%, edullisesti 0 - 50 massa-%, kulloinkin päällystysmassan kokonaismassan suhteen, vähintään yhtä muuta etyleenisesti tyydyttymätöntä oligomeeriä B. Tyydyttymättömien polyestereiden, polyesteriakrylaattien ja akrylaattipolymeraattien lisäksi käytetään ennen kaikkea uretaaniakrylaattioligomeerejä, paitsi komponenttina A käytettyjä uretaaniakrylaattioligomeerejä. Kovetetun päällysteen ominaisuuksia voidaan säädellä halutulla tavalla näiden komponenttien B laadun ja määrän avulla. Mitä suurempi on tämän komponentin B osuus, sitä korkeampi on tavallisesti kovetetun päällysteen kimmomoduuliarvo. Komponenttia B lisätään sen vuoksi päällystysmassoihin ennen kaikkea silloin, kun päällystysmassoja käytetään peitelakkana. Tämän komponentin B vaikutus saatavan päällysteen ominaisuuksiin on alan ammattilaiselle kuitenkin tunnettu. Kulloinkin edullinen käyttömäärä voidaan sen vuoksi määrittää helposti muutamien rutiinikokeiden avulla. Nämä komponenttina B käytetyt etyleenisesti tyydyttymättömät polyuretaanit ovat tunnettuja. Niitä voidaan saada saattamalla di- tai polyisosyanaatti reagoimaan diolien/polyolien ja/tai diamiinien/polyamiinien ryhmästä olevan ketjunpidennysaineen kanssa ja sen jälkeen saattamalla jäl-

jellä olevat vapaat isosyanaattiryhmät reagoimaan vähintään yhden hydroksialkyyliakrylaatin tai muiden etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen hydroksialkyyliesterin kanssa.

5 Ketjunpidennysaineen, di- tai polyisosyanaatin ja etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon hydroksialkyyliesterin määrät valitaan niin, että

1. NCO-ryhmien ekvivalenttisuhde ketjunpidennysaineen reaktiivisiin ryhmiin (hydroksyyli-, amino- tai merkaptyyli-ryhmät) on välillä 3:1 - 1:2, edullisesti 2:1, ja

2. etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihappojen OH-ryhmiä on stoikiometrinen määrä isosyanaatista ja ketjunpidennysaineesta olevan esipolymeerin vielä vapaiden isosyanaattiryhmien suhteen.

15 Lisäksi on mahdollista valmistaa polyuretaaneja B saattamalla ensin osa di- tai polyisosyanaatin isosyanaattiryhmistä reagoimaan ainakin yhden etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon hydroksialkyyliesterin kanssa ja loput isosyanaattiryhmät saatetaan sen jälkeen reagoimaan ketjunpidennysaineen kanssa. Myös tässä tapauksessa ketjunpidennysaineen, isosyanaatin ja tyydyttymättömien karboksyylihappojen hydroksialkyyliesterin määrät valitaan

20 niin, että NCO-ryhmien ekvivalenttisuhde ketjunpidennysaineen reaktiiviseen ryhmään on välillä 3:1 - 1:2, edullisesti 2:1, ja jäljellä olevien NCO-ryhmien ekvivalenttisuhde hydroksialkyyliesterin OH-ryhmiin on 1:1.

On itsestään selvää, että myös kaikki näiden kahden menetelmän välimuodot ovat mahdollisia. Esimerkiksi osa di-isosyanaatin isosyanaattiryhmistä voidaan saattaa ensin reagoimaan diolin kanssa, sen jälkeen vielä osa isosyanaattiryhmistä saatetaan reagoimaan etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon hydroksialkyyliesterin kanssa ja heti tämän jälkeen jäljellä olevat isosyanaattiryhmät

30 saatetaan reagoimaan diamiinin kanssa.

Nämä erilaiset polyuretaanien valmistusmenetelmät ovat tunnettuja (vrt. esimerkiksi EP-hakemusjulkaisua 294 161) eivätkä ne tarvitse sen vuoksi tarkempaa kuvausta.

5 Näiden uretaaniakrylaattioligomeerien B valmistukseen sopivat yhdisteet ovat jo komponentin A valmistuksessa käytettyjä yhdisteitä sekä lisäksi DE-hakemusjulkaisussa 38 40 644 mainittuja yhdisteitä.

10 Erityisesti käytettäessä keksinnön mukaisia päällystysmassoja peitelakkana uretaaniakrylaattioligomeerien valmistukseen käytetään edullisesti aromaattisia rakennekomponentteja. Erityisen edullisesti tässä tapauksessa käytetään 2,4- ja 2,6-tolyleenidi-isosyanaattia isosyanaattikomponenttina sekä ftaalihappoon ja isoftaalihappoon
15 ja/tai polypropyleeniglykoliin, etyleeniglykoliin ja di-etyleeniglykoliin perustuvia polyesteripolyoleja ketjunpidennysaineina.

Muina aineosina säteilyn vaikutuksesta kovettuvat
20 päällystysmassat sisältävät vielä ainakin yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeristä ja/tai oligomeeristä yhdistettä C, tavallisesti määränä 20 - 50 massa-%, edullisesti 22 - 35 massa-%, kulloinkin päällystysmassan kokonaismassan suhteen.

Lisäämällä tätä etyleenisesti tyydyttymätöntä yhdistettä C säädetään päällystysmassojen viskositeettia ja
25 kovetusnopeutta sekä saatavien päällysteiden mekaanisia ominaisuuksia, kuten alan ammattilaiselle on selvää ja esimerkiksi EP-hakemusjulkaisussa 223 086 on kuvattu ja johon viitataan muiden yksityiskohtien suhteen.

30 Esimerkkeinä monomeereistä, joita voidaan käyttää, mainittakoon etoksietoksietyyliakrylaatti, N-vinyylikaprolaktaami, N-vinyylipyrrolidoni, fenoksietyyliakrylaatti, dimetyyliaminoetyyliakrylaatti, hydroksietyyliakrylaatti, butoksietyyliakrylaatti, isobornyyliakrylaatti, dimetyyliakryyliamidi ja disyklopentyyliakrylaatti. Sopivia ovat
35

lisäksi di- ja polyakrylaatit, kuten esimerkiksi butaani-
 diolidiakrylaatti, heksaanidiolidiakrylaatti, trimetyloli-
 propaanidi- ja -triakrylaatti, pentaerytriittitri- ja
 -tetra-akrylaatti, alkoksiloitujen, erityisesti etoksiloit-
 5 tujen ja propoksiloitujen, polyolien, kuten esimerkiksi
 glyserolin, trimetyloli-propaanin ja pentaerytriitin analo-
 giset akryylihappoesterit, joiden lukukeskimääräinen mooli-
 massa on 266 - 1 014, sekä EP-hakemusjulkaisussa 250 631
 kuvatut, pitkäketjuiset suoraketjuiset diakrylaatit, joi-
 10 den moolimassa on 400 - 4 000, edullisesti 600 - 2 500.
 Esimerkiksi molemmat akrylaattiryhmät voivat olla polyok-
 sibutyleenirakenteen erottamia. Käyttökelpoisia ovat li-
 säksi 1,12-dodekyylidiakrylaatti ja reaktiotuote, joka
 saadaan 2 moolista akryylihappoa ja 1 moolista dimeeriras-
 15 va-alkoholia, jossa on tavallisesti 36 C-atomia.

Sopivia ovat myös suuri kuvattujen monomeerien
 seokset. Edullisesti käytetään fenoksietyyliakrylaattia,
 heksaanidiolidiakrylaattia, N-vinyylikaprolaktaamia ja
 tripropyleeniglykolidiakrylaattia.

20 Keksinnön mukaisissa päällystysmassoissa tavalli-
 sesti määränä 2 - 8 massa-%, edullisesti 3 - 5 massa-%
 päällystysmassan kokonaismassan suhteen käytetty fotoini-
 tiaattori vaihtelee päällystysaineen kovettamiseen käyte-
 tyn säteilyn mukaan (UV-säteily, elektronisäteily, näkyvä
 25 valo). Edullisesti keksinnön mukaiset päällystysmassat
 kovetetaan UV-säteilyn avulla. Tässä tapauksessa käytetään
 tavallisesti ketonipohjaisia fotoinitiaattoreita, esimer-
 kiksi asetofenonia, bentsofenonia, α,α -dimetyyli- α -hydrok-
 siasetofenonia, dietoksiasetofenonia, 2-hydroksi-2-metyy-
 30 li-1-fenyylipropan-1-onia, hydroksipropyylifenyyliketonia,
 m-klooriasetofenonia, propiofenonia, bentsoiinia, bensii-
 liä, bensiilidimetyyliketonia, antrakinaonia, tioksantonia
 ja tioksantonijohdoksia ja trifenyylifosfiinia ym. sekä
 erilaisten fotoinitiaattoreiden seoksia.

Lisäksi päällystysmassat voivat vielä mahdollisesti sisältää tavallisia apu- ja lisäaineita. Näitä käytetään tavallisesti määränä 0 - 4 massa-%, edullisesti 0,5 - 2,0 massa-% päällystysmassan kokonaismassan suhteen. Esimerk-
5 kejä sellaisista aineista ovat juoksutusaineet ja pehmit-
timet.

Päällystysmassat voidaan levittää substraatille ta-
vallisten levitysmenetelmien avulla kuten esimerkiksi
ruiskuttamalla, valssaamalla, virtausta käyttäen, kasta-
10 malla, raakeloimalla tai sivelemällä.

Lakkakalvojen kovettaminen tapahtuu säteilyn, edul-
lisesti UV-säteilyn avulla. Laitteistot ja olosuhteet täl-
lä kovetusmenetelmälle ovat tunnettuja kirjallisuudesta
(vrt. esimerkiksi R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formula-
15 tions for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Techno-
logy, Academic Press, London, United Kingdom 1984) eivätkä
ne tarvitse lisäkuvausta.

Päällystysmassat sopivat erilaisten substraattien,
esimerkiksi lasi-, puu-, metalli- ja muovipintojen pääl-
20 llystykseseen. Erityisesti niitä käytetään kuitenkin lasipin-
tojen, erityisen edullisesti optisten lasikuitujen pääl-
lystykseseen.

Tämän keksinnön kohteena on sen vuoksi myös sel-
lainen menetelmä lasipinnan päällystämiseksi, jossa levi-
25 tetään säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa ja
kovetetaan UV- tai elektronisäteilyn avulla ja jolle on
tunnusomaista se, että säteilyn vaikutuksesta kovettuvana
päällystysmassana käytetään keksinnön mukaisia päällystys-
massoja.

30 Keksinnön mukainen menetelmä sopii erityisen hyvin
optisten lasikuitujen päällystämiseen. Keksinnön mukaiset
päällystysmassat voidaan levittää tällöin lasikuiduille
erityisesti pohjustukseksi, mahdollisesti kuitenkin myös
kaksikerroslakkauksen peitelakaksi. Käytettäessä päällys-
35 tysmassoja pohjustuksena kovettuneiden päällysteiden kim-

momoduuliarvo (venymän ollessa 2,5 % ja huoneenlämpötilassa) on tavallisesti alle 10 MPa.

Käytettäessä päällystysmassoja peitelakkana kovettuneiden päällysteiden kimmomoduuliarvo (venymän ollessa 2,5 % ja huoneenlämpötilassa) on 500 - 1 000 MPa.

Keksintöä selvennetään vielä seuraavissa esimerkeissä. Kaikki osien ja prosenttien lukuarvot tarkoittavat lukuja massan suhteen, ellei erityisesti ole esitetty jokin muuta.

10 Modifioidun polyeetteridiolin valmistus

Astiassa, jossa on sekoitin, inertin kaasun sisään-tulo ja lämpötila-anturi, lämmitetään 51,1 osaa poplytetrahydrofuraania, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 1000 ja OH-luku 118 mg KOH/g, ja 19,1 osaa heksahydroftaali-
 15 lihapon anhydridiä, lämpötilaan 120 °C ja pidetään tässä lämpötilassa niin kauan, kunnes happoluku on saavuttanut arvon 102 mg KOH/g. Sitten lisätään 0,02 % kromioktoaatia sen seoksen massan suhteen, joka koostuu poly-THF:sta, heksahydroftaalihaposta ja versatiinihapon glysidyyliesteristä, ja 29,7 osaa versatiinihapon glysidyyliesteriä, jonka epoksiekvivalenttimassa on 266. Seosta lämmitetään lämpötilaan 120 °C niin kauan, kunnes reaktiotuotteella epoksiekvivalenttimassa on > 20 000, happoluku 4 mg KOH/g ja OH-luku 60 mg KOH/g.

25 Modifioidun polyeetteridiolin keskimääräinen moolimassa $M_n = 1860$ (laskettu OH-luvusta), GPC:n avulla määritetty keskimääräinen $M_n \approx 1\,500$ ja $M_w/M_n = 1,67$. 80-prosenttisen butyyliasetaattiin tehdyn liuoksen viskositeetti on 3,9 dPas (mitattu lämpötilassa 23 °C levy/kartio-viskosimetrillä).

30 Vertailuesimerkki 1

Kuten kansainvälisen patenttihakemuksen WO 92/04 391 esimerkissä 1 on kuvattu, reaktioastiassa, jossa on sekoitin, syöttölaitteistot, lämpötila-anturi ja ilman
 35 sisääntulo, laitetaan 0,35 ml kaupallista, etoksiloitua

trimetylolipropaania, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 1 014, 0,65 mol kaupallista polyoksi-propyleeniglykolia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 600, 0,65 mol edellä kuvattua modifioitua polyeetterididiolia, 1,75 mol hydroksietyyliakrylaattia, 0,05 % dibutyylitinadilauraattia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen), 0,1 % 2,6-ditert.butyylikresolia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen) ja 30 miljoonaa fenotiatsiinia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen) ja lämmitetään lämpötilaan 60 °C. Sen jälkeen lisätään 2,5 tunnin kuluessa 2,70 moolia isoforonidi-isosyanaattia lämpötilassa 50 °C. Sen jälkeen laimennetaan fenoksietyyliakrylaatilla teoreettiseen kiintoainepitoisuuteen 90 % (komponenttien a - d summa) ja lämpötila pidetään niin kauan arvossa 60 °C, kun NCO-arvo 1 % on saavutettu. Sitten lisätään 0,05 % dibutyylitinadilauraattia ja 0,51 moolia kaupallista hydroksietyyliakrylaatti-kaprolaktonioligomeeriä, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 344 (yhtiön Union Carbide kaupallinen tuote Tone M 100) lämpötilassa 80 °C ja lämpötilaa pidetään arvossa 80 °C niin kauan, kunnes on saavutettu NCO-arvo < 0,1 %. Näin saadun oligomeerin kaksoissidospitoisuus on 0,6 mol/kg ja funktionaalisuus 2,5.

Saadun oligomeerin 1 40-prosenttisella liuoksella (teoreettisen kiintoainepitoisuuden suhteen) fenoksietyyliakrylaatissa on viskositeetti 4,9 dPas (mitattu lämpötilassa 23 °C käyttäen levy/kartio -viskosimetriä).

66,9 osasta edellä kuvattua uretaanioligomeeriä 1, 29,3 osasta fenoksietyyliakrylaattia ja 3,9 osasta α,α -dimetyyli- α -hydroksiasetofenonia valmistetaan sekoittamalla säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa 1. Hyvin puhdistetut (ennen kaikkea rasvattomat) lasilevyt (leveys x pituus = 98 x 161 mm) kiinnitetään reunasta Tesakrepp^R-liimanauhalla nro 4 432 (leveys 19 mm) ja raakeloidaan päällystysmassaa 1 (kuivan kalvon paksuus 180 μ m).

Kovettaminen tapahtuu UV-säteilylaitteistolla, joka on varustettu kahdella Hg-keskipainesäteilijällä, joista kummankin lampun teho on 80 W/cm, nauhan nopeus 14 m/min, 1 pyyhkäisy täyskuormakäytöllä.

5 Säteilytetty annos on tällöin 0,15 J/cm² (mitattu annosmittarilla Uvicure, System EIT, yhtiö Eltosch).

 Kimmomoduulimäärityksen tulokset 0,5 prosenttiin ja 2,5 prosenttiin venymällä (vastaa normia DIN 53 455) sekä murtovenymäkokeen tulokset on esitetyt taulukossa 3. Li-
10 säksi taulukossa 3 on esitetty lasipisteet (mitattu DMTA:n = dynaamis-mekaanis-termisen analyysin avulla) ja tartuntakokeen tulokset ennen kosteuskuormitusta ja sen jälkeen. Tartuntakoe toteutettiin tällöin DIN-normia 53 289 vastaavalla tavalla.

15 **Esimerkki 1**

 Vertailuesimerkissä 1 kuvattuun astiaan laitetaan 1,3 mol edellä kuvattua modifioitua polyeetterididiolia, 1,75 mol hydroksietyyliakrylaatti-kaprolaktonioligomeeria, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 344 (kaupallinen
20 tuote Tone M 100, yhtiö Union Carbide), jossa on 0,05 % dibutyylitinadilauraattia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen), 0,1 % 2,6-ditert.butyylikresolia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen) ja 50 miljoonasosaa fenotiatsiinia (komponenttien
25 a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen) suojakaasuatmosfäärissä (typpi/ilma = 3/1) ja lämmitetään lämpötilaan 60 °C. Sen jälkeen lisätään 2,70 mol isoforonidi-isosyanaattia 2,5 tunnin aikana ja lämpötilaa pidetään niin kauan arvossa 60 °C, kunnes NCO-arvo 1,5 % on saavutettu.
30 Sitten kuumennetaan lämpötilaan 80 °C ja lämpötilaa pidetään arvossa 80 °C niin kauan, kunnes NCO-arvo 0,9 % (teoreettisesti 0,82 %) on saavutettu. Saadun tuotteen 40-prosenttisella (teoreettisen kiintoainepitoisuuden suhteen) liuoksella fenoksietyyliakrylaatissa viskositeetti on 3,6
35 dPas (mitattu lämpötilassa 23 °C levy/kartio -viskosimet-

rillä). Sitten lämpötilassa 60 °C lisätään 0,35 mol kaupallista propoksiloitua glyserolia, jossa on keskimäärin 3 sekundaarista aminoryhmää molekyylissä (lukukeskimääräinen moolimassa 5 250, aminoekvivalenttimassa 2 220 g, primaaristen aminoryhmien pitoisuus < 0,02 mmol/g, yhtiön Condea Chemie GmbH kaupallinen tuote Novamin^R N60) niin, että lämpötilaa 65^R ei ylitetä. Lämpötila pidetään arvossa 60^R niin kauan, kunnes (mahdollisesti säädetty NCO-pitoisuuteen < 0,1 % alle 10 prosentilla alkuperäismäärästä polyeetteritriamiinia) NCO-pitoisuus on < 0,1 %. Niin saadun oligomeerin kaksoissidospitoisuus on 0,42 mol kaksoissidoksia/kg oligomeeria ja funktionaalisuus 2,5 (keskimääräinen lukumäärä C=C/molekyyli). Saadun oligomeerin 40-prosenttisella liuoksella (teoreettisen kiintoainepitoisuuden suhteen) fenoksietyyliakrylaatissa on viskositeetti 4,1 dPas (mitattu lämpötilassa 23 °C levy/kartio -viskosimetrillä). Vertailuesimerkin 1 mukaan 66,8 osasta edellä kuvattua uretaaniakrylaattioligomeeriä 2, 29,3 osasta fenoksietyyliakrylaattia ja 3,9 osasta α,α -dimetyyli- α -hydroksiasetofenonia valmistetaan sekoittamalla säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa 2. Päällystysmassan 2 levitys ja kovetus tapahtuvat vertailuesimerkin 1 mukaisesti. Saadun päällysteen koetulokset on esitetty taulukossa 3.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaisesti valmistettiin säteilyn vaikutuksesta kovettuva oligomeeri 3 ainoana erona se, että 0,35 moolin sijasta Novamin^R N 60:tta nyt käytettiin 0,35 mol kaupallista, propoksiloitua glyserolia, jossa oli keskimäärin 3 primaarista aminoryhmää molekyylissä (M_n = 5 000, amiiniekvivalenttimassa 1 890 g, yhtiön Texaco kaupallinen tuote Jeffamin^R T 5 000). Isoforonidi-isosyanaatin lisäyksen jälkeen pidettiin seosta lämpötilassa 60^R niin pitkään, kunnes saavutettiin NCO-arvo 1,8 %. Sen jälkeen kuunnennettiin samoin lämpötilaan 80 °C ja pidettiin lämpötilaa arvossa 80 °C niin pitkään, kunnes saavutettiin NCO-

arvo 0,9 %. Niin saadun välituotteen 40-prosenttisella liuoksella on viskositeetti 2,9 dPas, joka on mitattu lämpötilassa 23 °C levy-kartio-viskosimetrillä käyttämällä liuottimena fenoksietyyliakrylaattia. Reaktio amiinin kanssa tapahtuu esimerkin 1 mukaisesti. Saadun oligomeerin 3 40-prosenttisella (teoreettisen kiintoainepitoisuuden suhteen) liuoksella fenoksietyyliakrylaatissa on viskositeetti 5,1 dPas (23 °C, levy-kartio-viskosimetri). Päälystysmassan 3 valmistus, levitys ja kovetus tapahtuvat esimerkin 1 mukaisesti. Saadun päällysteen koetulokset on esitetty taulukossa 3.

Vertailuesimerkki 2

Esimerkin 1 mukaisesti valmistettiin säteilyn vaikutuksesta kovettuva oligomeeri 4, mutta erona oli se, että 0,35 moolin sijasta polyeetteritriamiinia, jossa on sekundaarisia aminoryhmiä (Novamin^R N 60), vertailuesimerkissä 2 käytettiin 0,35 mol kaupallista, propoksiloitua glyserolia, jossa oli keskimäärin 3 primaarista aminoryhmää molekyylissä ja jonka lukukeskimääräinen moolimassa oli 3 000 (amiiniekvivalenttimassa 1 060 g, yhtiön Texaco kaupallinen tuote Jeffamin^R T35000). Isoforonidi-isosyanaatin lisäyksen jälkeen pidettiin seosta lämpötilassa 60 °C niin pitkään, kunnes saavutettiin NCO-arvo 2,2 %. Sen jälkeen kuumennettiin samoin lämpötilaan 80 °C ja pidettiin lämpötilaa arvossa 80 °C niin pitkään, kunnes saavutettiin NCO-arvo 0,9 %. Niin saadun vertailuesimerkin 2 välituotteen 40-prosenttisella liuoksella on viskositeetti 2,7 dPas, joka on mitattu lämpötilassa 23 °C levy-kartio -viskosimetrillä käyttämällä liuottimena fenoksietyyliakrylaattia. Reaktio amiinin kanssa tapahtuu esimerkin 1 mukaisesti.

Saadun oligomeerin 40-prosenttisella (teoreettisen kiintoainepitoisuuden suhteen) liuoksella fenoksietyyliakrylaatissa on viskositeetti 4,6 dPas, joka on mitattu lämpötilassa 23 °C levy-kartio-viskosimetrillä. Säteilyn vai-

kutuksesta kovettuvan päällystysmassan 4 valmistus, levitys ja kovetus tapahtuvat esimerkin 1 mukaisesti. Saadun päällysteen koetulokset on esitetty taulukossa 3.

Esimerkki 3

5 Vertailuesimerkissä 1 kuvattuun astiaan laitetaan 0,65 mol edellä kuvattua modifioitua polyeetteridiolia, 0,35 mol kaupallista, etoksiloitua trimetylolipropaania, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 1 000, 1,75 mol hydroksietyyliakrylaattia ja 0,51 mol kaupallista hydrok-

10 siettyliakrylaatti-kaprolaktonioligomeeria, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 344 (kaupallinen tuote Tone M 100, yhtiö Union Carbide), jossa on 0,05 % dibutyyliitina-

15 dilaauraattia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen), 0,1 % 2,6-ditert.butyylikresolia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen) ja 50 miljoonasosaa fenotiatsiinia (komponenttien a, b, c ja d summan kokonaismassan suhteen) suojakaasuatmosfäärissä (typpi/ilma = 3/1) ja lämmitetään lämpötilaan 60 °C. Sen jälkeen lisätään 2,70 mol isoforonidi-isosyanaattia 2,5

20 tunnin aikana ja lämpötilaa pidetään niin kauan arvossa 60 °C, kunnes NCO-arvo 1,5 % on saavutettu. Niin saadun välituotteen 50-prosenttisella liuoksella fenoksiettyliakrylaatissa viskositeetti on 6,7 dPas (mitattu lämpötilassa 23 °C levy/kartio -viskosimetrillä). Sitten lämpötilassa

25 60 °C lisätään 0,65 mol kaupallista propoksiloitua glyserolia, jossa on keskimäärin 2 sekundaarista aminoryhmää molekyylissä (lukukeskimääräinen moolimassa 4 150, amiini-

30 ekvivalenttimassa 2 350 g, primaaristen aminoryhmien pitoisuus < 0,02 mmol/g, yhtiön Condea Chemie GmbH kaupallinen tuote Novamin[®] N50) niin, että lämpötilaa 65 °C ei ylitetä. Lämpötila pidetään arvossa 60 °C niin kauan, kun (mahdollisesti säädetty NCO-pitoisuuteen < 0,1 % alle 10 prosentilla alkuperäismäärästä polyeetteridiamia) NCO-pitoisuus on < 0,1 %. Niin saadun oligomeerin 5 kaksois-

35 sidospitoisuus on 0,414 mol/kg ja funktionaalisuus 2,5.

Saadun oligomeerin 40-prosenttisella liuoksella (teoreettisen kiintoainepitoisuuden suhteen) fenoksietyyliakrylaatissa on viskositeetti 3,7 dPas (mitattu lämpötilassa 23 °C levy-kartioviskosimetrillä). Säteilyn vaikutuksesta
 5 kovettuvan päällystysmassan 5 valmistus, levitys ja kovetus tapahtuvat esimerkin 1 mukaisesti. Saadun päällysteen koetulokset on esitetty taulukossa 3.

Vertailuesimerkki 3

Esimerkin 3 mukaisesti valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva oligomeeri ainoana erona se, että 0,65
 10 moolin sijasta polyeetteridiamiinia, jossa on sekundaarisia aminoryhmiä ja jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 4 150 (Novamin^R N 50) nyt käytettiin 0,65 mol kaupallista polyoksipropyleenidiamiinia, jossa on primaarisia ami-
 15 noryhmiä ja jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 4 000 (amiiniekvivalenttimassa 2 220 g, yhtiön Texaco kaupallinen tuote Jeffamin^R D 4000). Saadun oligomeerin 6 40-prosenttisella (teoreettisen kiintoainepitoisuuden suhteen)
 -liuoksella fenoksietyyliakrylaatissa on viskositeetti 6,6
 20 dPas (mitattu lämpötilassa 23 °C levy-kartioviskosimetrillä). Päällystysmassan valmistus, levitys ja kovetus tapahtuvat esimerkin 1 mukaisesti. Saadun päällysteen koetulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 1

Oligomeerien koostumus mooleina

Esimerkki	Mooli- massa	E1	V1	E2	V2	E3	V3
Etoks. TMP	1000		0,35			0,35	0,35
PE-triamiini 1°	3000				0,35		
PE-triamiini 1°	5000			0,35			
PE-triamiini 2°	5250	0,35					
Polyoksiipropreeni	600		0,65				
mod. PE	1860	1,30	0,65	1,30	1,30	0,65	0,65
PE-diamiini 1°	4000						0,65
PE-diamiini 2°	4150					0,65	
HEA	116	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
TONE M 100	344	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
IPDI	222	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70

Taulukossa 1 käytettiin seuraavia lyhenteitä:

etoks. TMP: etoksiloitu trimetylolipropaani

PE-triamiini 1': propoksiloitu glyseroli, jossa
primaarisia aminoryhmiä

5 PE-triamiini 2': propoksiloitu glyseroli, jossa se-
kundaarisia aminoryhmiä

mod. PE: modifioitu polyeetteridioli

PE-diamiini 1': polyoksipropyleenidiamiini, jossa
primaarisia aminoryhmiä

10 PE-diamiini 2': polyoksipropyleenidiamiini, jossa
sekundaarisia aminoryhmiä

HEA: 2-hydroksietyyliakrylaatti

TONE M 100: hydroksietyyliakrylaatti-kaprolak-
tonioligomeeri

15 IPDI: isofooronidi-isosyanaatti

Taulukko 2
Oligomeerien tunnuslukuja

	E1	V1	E2	V2	E3	V3
Moolisuhde a/b	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Moolisuhde c/a	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46
Moolisuhde OH/NH (a:sta, b:stä)	2,48	-	2,48	2,48	1,81	1,81
Ekvivalenttisuhte NCO/(OH+OH) ¹⁾	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Kaksoissidospit. (mol C=C/kg)	0,42	0,745	0,422	0,498	0,414	0,422
Funktion, (keskim. C=C/molek.)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Viskositeetti (40-prosenttinen POEA 23 OG) (dPas)	4,10	4,90	5,10	4,60	3,70	6,60

¹⁾ Laskettu edellyttäen, että NH₂ = NH.

Taulukko 3

Päällysteiden koetuloksia (päällystysmassa kulloinkin 66,8 massaosasta uretaaniakrylaattioligomeeria, 29,3 osasta fenoksietyyliakrylaattia ja 3,9 osasta α , α -dimetyyli- α -hydroksiasetofenonia)

	E1	V1	E2	V2	E3	V3
Kimmomoduuli (0,5 prosentin venymä) [MPa]	0,99	3,04	1,22	1,43	0,74	1,04
Kimmomoduuli (2,5 prosentin venymä) [MPa]	1,02	2,94	1,21	1,49	0,79	1,12
Murtovenymä [%]	58	27	51	38	58	55
Lasipiste Tg [°C]	-41	-19	-38	-31	-57	-51
Tartunta 50 prosentin suht. kosteus [N]	0,80	0,40	0,40	0,40	0,37	0,60
95 prosentin suht. kosteus [N]	0,40	0,20	0,30	0,20	0,20	0,30

Koetulosten tiivistelmä

Kuten esimerkkien 1 ja 2 vertailu vertailuesimerkkien 1 ja 2 kanssa ja esimerkin 3 vertailu vertailuesimerkin 3 kanssa osoittavat, käytettäessä aminoryhmiä sisältäviä ketjunpidennysaineita, joiden lukukeskimääräinen moolimassa M_n on yli 4 000, saatavan päällysteen puskurivaikutus paranee selvästi. Esimerkkien 1 ja 2 keksinnön mukaisilla päällysteillä on verrattuna samalla tavalla rakentuneisiin, vain aminoryhmiä sisältävää ketjunpidennysainetta, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on vain 3 000, käyttämällä valmistettuun vertailuesimerkin 2 mukaiseen päällysteeseen selvästi matalampia kimmomoduulin arvoja ja samanaikaisesti kohonnut murtovenymä sekä selvästi matalammat lasipisteet, jolloin sekundaarisia aminoryhmiä sisältävien ketjunpidennysaineiden (esimerkki 1) käyttö tuo mukanaan päällysteiden mekaanisten ominaisuuksien lisäparannuksen verrattuna ketjunpidennysaineisiin, joissa on primaarisia aminoryhmiä (esimerkki 2). Myös esimerkin 3 vertailu vastaavan vertailuesimerkin 3 kanssa, jossa lukukeskimääräisen moolimassan 4 150 omaavan keksinnön mukaisen amiinin sijasta käytettiin nyt lukukeskimääräisen moolimassan 4 000 omaavaa primaarista amiinia, todettiin keksinnön mukaisten päällysteiden parantuneet mekaaniset ominaisuudet.

Patenttivaatimukset:

1. Säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, joissa on useita etyleenisesti tyydyttymättömiä pääteryhmiä sekä useita urea- ja mahdollisesti uretaaniryhmiä molekyyliä kohti ja jotka on valmistettu

a) vähintään yhdestä amino- ja/tai hydroksifunktionaalista yhdisteestä, jonka funktionaalisuus on 3 - 4,

b) vähintään yhdestä yhdisteestä, jossa on kaksi hydroksyyli- ja/tai aminoryhmää molekyyliä kohti,

c) vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttymättömästä yhdisteestä, jossa on ryhmä, jossa on yksi aktiivinen vetyatomi molekyyliä kohti, ja jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 116 - 1 000, ja

d) vähintään yhdestä alifaattisesta ja/tai sykloalifaattisesta di-isosyanaatista,

jolloin komponentteja a - d käytetään sellaisina määrinä, että

1.) komponentin a moolisuhde komponenttiin b on 0,1:1 - 1,1:1,

2.) komponentin c moolisuhde komponenttiin a on 2:1 - 10:1,

3.) komponentin d isosyanaattiryhmien ekvivalenttisuhde komponenttien a - c summan amino- ja mahdollisesti hydroksyyliiryhmiin on 0,9 - 1,0, t u n n e t t u siitä, että

1.) komponenttina a on käytetty vähintään yhtä aminoryhmiä sisältävää yhdistettä a_1 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on yli 4 000 - 10 000, ja/tai vähintään yhtä amino- ja/tai hydroksyyliiryhmiä sisältävää yhdistettä a_2 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 400 - 4 000,

2.) komponenttina b on käytetty vähintään yhtä aminoryhmiä sisältävää yhdistettä b_1 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on yli 4000 - 10 000, ja/tai vähintään yhtä

amino- ja/tai hydroksyyli-ryhmiä sisältävää yhdistettä b_2 , jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 200 - 4 000,

3.) oligomeerien kaksoissidospitoisuudet ovat 0,25 - 0,44 mol/kg ja

5 4.) oligomeerien valmistukseen on käytetty ainakin yhtä aminoryhmiä sisältäviä yhdistettä a_1 ja/tai b_1 .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t t u j a siitä, että oligomeerien kaksoissidospitoisuudet ovat
10 0,3 - 0,44 mol/kg.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t t u j a siitä, että komponenttina a_1 on käytetty aminoryhmiä sisältäviä yhdisteitä, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on yli 4 000 - 6 000, ja/tai komponenttina b_1 aminoryhmiä sisältäviä yhdisteitä, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on yli 4 000 - 6 000.
15

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t t u j a siitä, että komponenttina a_2 on käytetty amino- ja/tai hydroksyyli-ryhmiä sisältäviä yhdisteitä, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 750 - 2 000, ja/tai komponenttina b_2 amino- ja/tai hydroksyyli-ryhmiä sisältäviä yhdisteitä, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 600 - 2 000, ja/tai komponenttina c yhdisteitä, joiden lukukeskimääräinen moolimassa on 116 - 400.
20
25

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t t u j a siitä, että komponenttina a_1 ja/tai b_1 on käytetty sekundaarisia aminoryhmiä omaavia yhdisteitä, edullisesti komponenttina a_1 polyalkoksiloituja trioleja, joissa on pääteryhminä olevia sekundaarisia aminoryhmiä, ja/tai edullisesti komponenttina b_1 polyalkoksiloituja dioleja, joissa on pääteryhminä olevia sekundaarisia aminoryhmiä.
30

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t - t u j a siitä, että komponenttina a_2 ja/tai b_2 on käytetty hydroksyyliiryhmiä sisältäviä yhdisteitä.

5 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t - t u j a siitä, että komponenttien a_2 ja b_2 hydroksyyli- ja/tai aminoryhmien moolisuhde komponenttien a_1 ja b_1 aminoryhmiin on välillä 0 - 10, edullisesti välillä 0,1 - 3.

10 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t - t u j a siitä, että komponenttina a_1 ja/tai a_2 on käytetty yhdisteitä, joiden funktionaalisuus on 3.

15 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaisia säteilyn vaikutuksesta kovettuvia oligomeerejä, t u n n e t - t u j a siitä, että komponentteja a - d on käytetty sellaisina määrinä, että

1.) komponentin a moolisuhde komponenttiin b on välillä 0,1 - 0,8 ja/tai

20 2.) komponentin c moolisuhde komponenttiin a on välillä 2,5 - 10.

10. Säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään yhtä patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaista säteilyn vaikutuksesta kovettuvaa oligomeeriä.

25 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen päällystysmassa, erityisesti optisten lasikuitujen puskuripäällystyseen, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

30 A) 10 - 78 massa-% vähintään yhtä säteilyn vaikutuksesta kovettuvaa jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaista oligomeeriä,

B) 0 - 60 massa-% vähintään yhtä muuta etyleenisesti tyydyttymätöntä oligomeeriä,

35 C) 20 - 50 massa-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeristä ja/tai oligomeeristä yhdistettä,

D) 2 - 8 massa-% vähintään yhtä fotoinitiaattoria ja

E) 0 - 4 massa-% muita apu- ja lisäaineita,
jolloin massaprosentteina esitetyt luvut ovat päällystysmassan kokonaismassan suhteen.

5 12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen päällystysmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

A) vähintään 15 massa-% vähintään yhtä säteilyn vaikutuksesta kovettuvaa jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaista oligomeeriä,

10 B) 0 - 50 massa-% vähintään yhtä muuta etyleenisesti tyydyttymätöntä oligomeeriä,

C) 22 - 35 massa-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeristä ja/tai oligomeeristä yhdistettä,

15 D) 3 - 5 massa-% vähintään yhtä fotoinitiaattoria ja

E) 0,5 - 2,0 massa-% muita apu- ja lisäaineita,
jolloin massaprosentteina esitetyt luvut ovat päällystysmassan kokonaismassan suhteen.

20 13. Menetelmä lasipinnan, erityisesti lasikuidun päällystämiseksi, jossa

1) levitetään säteilyn vaikutuksesta kovettuva pohjustus ja kovetetaan UV- tai elektronisäteilyn avulla ja

25 2) levitetään säteilyn vaikutuksesta kovettuva peitelakka ja kovetetaan UV- tai elektronisäteilyn avulla, t u n n e t t u siitä, että pohjustuksena ja/tai peitelakkana käytetään jonkin patenttivaatimuksen 10 - 12 mukaista säteilyn vaikutuksesta kovettuvaa päällystysmassaa.

30 14. Optinen lasikuitu, t u n n e t t u siitä, että se on päällystetty jonkin patenttivaatimuksen 10 - 12 mukaisella säteilyn vaikutuksesta kovettuvalla päällystysmassalla.