(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 892302 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 892302

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F212/00
C08F220/30
C08F226/00
C08F 2/50
C08J 3/28

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.05.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.05.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.11.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

13.05.1988 DE 3816304

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Ciba-Geigy AG,** Klybeckstrasse 141, 4002 Basel, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Köhler, Manfred,** BRD, SAKSA, (DE)
2 • **Dorsch, Dieter,** Germany, SAKSA, (DE)
3 • **Ohngemach, Jörg,** BRD, SAKSA, (DE)
4 • **Greber, Gerhard,** Österreich, ITÄVALTA, (AT)

(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
Fotoinitaattorikopolymeerejä
Fotoinitiatorkopolymerer

Fotoinitiaattorikopolymeerejä

Tämä keksintö koskee fotoinitiaattorikopolymeerejä, jotka koostuvat vähintään kahdesta erilaisesta monomeeriyksiköstä, joista vähintään yksi sisältää fotoinitiaattorina toimivan rakenneyksikön. Tällaiset polymeeriset yhdisteet toimivat radikaaleja muodostavina fotoinitiaattoreina etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden tai sellaisia sisältävien järjestelmien valon vaikutuksesta tapahtuvassa polymeroinnissa. Fotoinitiaattorikopolymeereillä on joukko monesti odottamattomia etuja tavanomaisiin monomeerisiin tai niistä valmistettuihin homopolymeerisiin fotoinitiaattoreihin nähden.

Fotokemiallisesti indusoidut polymeroitumisreaktiot ovat saavuttaneet tekniikassa suuren merkityksen, erityisesti ohuiden kerrosten nopean kovetuksen ollessa kyseessä, kuten esimerkiksi kovetettaessa paperilla, puulla, metallilla ja muovilla olevia lakka- ja muovipäällysteitä tai painovärien kuivatuksen yhteydessä. Tällöin fotoinitiaattorien läsnä ollessa tehtävällä säteilytyskovetuksella saadaan aikaan tavanomaisiin kuivaus- ja kovetusmenetelmiin verrattuna raaka-aine- ja energiasäästöjä, alustan pieni lämpökuormitus ja erityisesti suuri nopeus. Itse polymeerimateriaalien valmistus polymeroimalla vastaavia tyydyttymättömiä monomeerisia lähtöaineita tapahtuu kuitenkin myös usein fotokemiallisesti ja fotoinitiaattoreiden avulla, jolloin käytetään tavanomaisia menetelmiä, kuten liuos- ja emulsiopolymerointia.

Lisäksi fotoinitiaattoreita käytetään paljon fotolitografisissa menetelmissä, erityisesti puolijohde-elektroniikan ja optoelektroniikan negatiivisissa fotoresisteissä käytettävissä fotopolymeroituvissa koostumuksissa.

Koska mainituissa reaktioissa millään reaktiokumppaneista ei yleensä ole kykyä absorboida riittävässä määrin fotokemiallisesti vaikuttavaa säteilyä, täytyy lisätä fotoinitiaattoreita, joilla on kyky joko absorboida joko syö-

tettyä runsasenergista säteilyä, useimmiten UV-valoa, ja muodostaa tällöin aktiivisia initiaattoriradikaaleja, jotka puolestaan laukaisevat fotopolymeraatioreaktion, tai siirtää vastaanotettu energia polymeroitavissa olevaan reaktiokumppaniin radikaalien muodostamiseksi. Initiaattorit eivät normaalisti ota osaa varsinaiseen polymeroitumisreaktioon.

Tähän tarkoitukseen soveltuvat fotoinitiaattorit ovat etupäässä yhdisteitä, jotka ovat tyypiltään aromaattisia ketoneja, kuten bentsofenoneja, bentsoiinieettereitä, bentsiilimonoketaaleja, dialkoksiasetofenoneja, tioksantoneja, bisasyylifosfiinioksideja tai hydroksialkyylifenoneja sekä näistä rakennetyypeistä valmistettuja johdannaisia. Erityisen edullisiksi ovat osoittautuneet hydroksialkyylifenonifotoinitiaattorit, joita kuvataan DE-patenttijulkaisussa 2 722 264 ja EP-julkaisussa 3 002, etupäässä suuren reaktiivisuutensa ansiosta, mutta myös siitä syystä, että säteilyn avulla kovetettavissa olevat järjestelmät, joihin niitä on lisätty, ovat stabiileja pimeässä säilytettäessä ja niiden avulla kovetetuilla kerroksilla on vain vähäinen taipumus kellastua.

Menetelmien ja tuotteiden jatkuva moninaistuminen ja erikoistuminen polymeeripäällystystekniikan alalla ja tapauskohtaisiin ongelmanratkaisuihin liittyvät kasvavat vaatimukset tuovat mukanaan myös sen, että fotoinitiaattoreille asetetaan aina vain suurempia ja spesifisempiä vaatimuksia. Tavanomaiset fotoinitiaattorit eivät siksi useinkaan täytä ollenkaan tai ainakaan optimaalisesti niille nykyisin asetettavia vaatimuksia. Vaatimukset liittyvät lisääntyvässä määrin siihen, että fotoinitiaattoreiden ainoana tehtävänä ei enää ole kyetä vapauttamaan fotopolymeroitumisen tai valon vaikutuksesta tapahtuvan kovettumisen käynnistäviä radikaaleja. Tässä yhteydessä tärkeitä ongelma-alueita ovat esimerkiksi yhteensopivuus mitä erilaisimpien järjestelmien kanssa, erityisesti myös

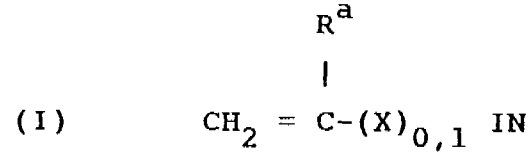
sellaisten kanssa, jotka metriaalien tiettyjen ominaisuuksien aikaansaamiseksi sisältävät myös aineosia, jotka eivät ole fotopolymeroituvia (niin kutsutut hybridijärjestelmät), samoin kuin fotoinitiaattorin tai sen fotolyysituotteiden vaeltamattomuus fotopolymeroidussa lopputuotteessa. Samalla initiaattorin fotoreaktiivisuusominaisuuksien tulee säilyä ennallaan; initiaattoria sisältävien järjestelmien stabiilius pimeässä varastoitaessa on käytännön käyttökelpoisuuden kannalta samoin hyvin merkityksellistä.

Näihin päämääriin pyrkivää jatkokehittelytyötä on jo tehty, etupäässä lähtien erityisen tehokkaiden hydroksialkyylifenonifotoinitiaattoreiden fotoreaktiivisuudesta. Niinpä esimerkiksi DE-hakemusjulkaisussa 3 512 179 kuvatut fotoinitiaattorit ovat erityisen sopivia käytettäviksi vesipitoisissa järjestelmissä. DE-hakemusjulkaisun 3 534 645 mukaiset tyydyttymättömiksi funktionalisoidut fotoinitiaattorit samoin kuin DE-patenttihakemusten P 4 797 891 ja P 3 738 567 mukaiset erityisen monipuoliset koreaktiiviset fotoinitiaattorit mahdollistavat sisällytyksen tuotteeseen migraation estävällä tavalla fotokemialliesti ja ei-fotokemiallisesti indusoidun rinnakkaisreaktion kautta, joka tapahtuu mitä erilaisempien järjestelmän aineosien, itsensä tai substraatin kanssa ennen varsinaista valon vaikutuksesta tapahtuvaa polymeroitumista, sen aikana tai myös sen jälkeen.

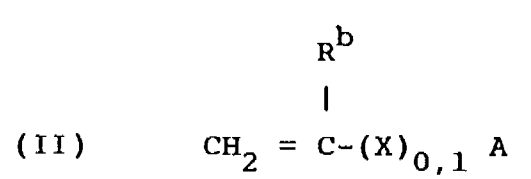
Näissä periaatteessa lupaavissa jatkokehittelytuotteissa on kuitenkin vielä monessa suhteessa parantamisen varaa. Niinpä edellä mainituissa julkaisuissa kuvattujen muunnettujen fotoinitiaattoreiden yhteydessä voidaan useimmiten toteuttaa kulloinkin vain yksittäisiä erityisiä lisäominaisuuksia. Mitä erilaisimpia vaatimuksia ja käyttötarkoituksia varten täytyy siten syntetisoida alusta alkaen ja pitää valmiina suuri joukko asianmukaisesti muunnettuja fotoinitiaattoreita, mikä aiheuttaa paljon kuluja ja on siten epätaloudellista.

Tämän keksinnön päämääränä oli löytää ja valmistaa tehokkaita fotoinitiaattoreita, joiden avulla voidaan toisaalta toteuttaa lukuisia tarpeisiin sovitettuja lisäominaisuuksia ja jotka ovat toisaalta yksinkertaisesti valmistettavissa, esimerkiksi lähtien muutamista harvoista yleisesti käyttökelpoisista perusrakenneosista.

Nyt on havaittu, että fotoinitiaattorikopolymeerit, joiden moolimassat ovat alueella 500 - 1 000 000 ja joita voidaan valmistaa kopolymeroimalla vähintään kahdenlaisia, kaavojen I ja II mukaisia monomeeriyksiköitä suhteessa I:II = 1 - 100,



(I) $CH_2 = C-(X)_{0,1}$ IN



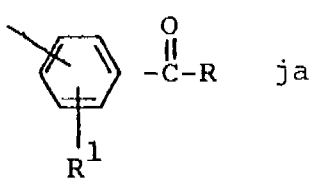
(II) $CH_2 = C-(X)_{0,1}$ A

joissa

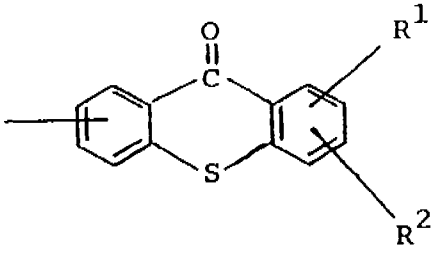
kumpikin ryhmistä R^a ja R^b on toisistaan riippumatta H- tai Cl-atomi tai CN-, C_{1-6}-alkyyli- tai fenyyliryhmä,

X on ryhmä CO-, COO-, O-CO-, $(CH_2)_nY$, $COO(CH_2)_nY$, tai $CO(OCH_2CH_2)_nY$, joissa n = 1 - 10 ja Y on yksinkertainen sidos tai ryhmä -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NH- tai $-N(C_{1-6}$-alkyyli$)-$,

IN on jompi kumpi fotoinitiaattorirakenteista



ja



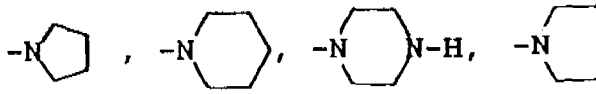
joissa

R on ryhmä $-CR^3R^4R^5$ tai $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(R^6)_2$

ja

R^1 ja R^2 on H- tai halogeeniatomi tai C_{1-12}-alkyyli- tai C_{1-12}-alkoksyyliryhmä, kumpikin ryhmistä R^3 ja R^4 on toisistaan riippumatta H-atomi tai C_{1-12}-alkyyli-, C_{1-12}-alkenyyli- tai C_{1-12}-alkoksyyliryhmä tai ne muodostavat yhdessä C_{2-6}-alkyleeniryhmän,

R^5 on OH-, C_{1-6}-alkoksyyli- tai C_{1-6}-alkanoyloksyyliryhmä tai jokin ryhmistä $-N(C_{1-6}\text{-alkyyli})_2$,



$-SO_2R^7$ ja $-OSO_2R^7$,

R^6 on C_{1-6}-alkyyli-, C_{1-6}-alkanoyyli-, fenyyli- tai bentsoyyliryhmä, joista kukin on mahdollisesti halogeeni-C_{1-6}-alkyyli- tai C_{1-6}-alkoksyylisubstituoitu ja

R^7 on C_{1-6}-alkyyli- tai fenyyliryhmä ja

A on jokin edellä määritellyistä fotoinitiaattorirakenteista IN tai H-atomi, C_{1-12}-alkyyli-, C_{1-12}-alkenyyli-, fenyyli- tai styryyliryhmä, halogeeniatomi tai jokin ryhmistä NCO, NCS, N_3, SO_3H, SO_2Cl, $CR^c{=}CR^dR^e$ ja



joissa kukin ryhmistä R^c, R^d ja R^e on vetyatomi tai ryhmä CH_3 tai $SiR^fR^gR^h$, jossa kukin ryhmistä R^f, R^g ja R^h on Cl-atomi tai C_{1-12}-alkyyli-, alkoksyyli- tai -alkanoyloksyyliryhmä.

Keksinnön mukaiset kopolymeerit ovat tehokkaita etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden tai sellaisia sisältävien järjestelmien valon avulla tapahtuvaan polymerointiin tai kovetukseen tarkoitettuja fotoinitiaattoreita, joita voidaan valmistaa rakenteeltaan yksilöllisinä. Niitä voidaan kuitenkin myös käyttää samanaikaisesti fotoinitiaattoreina toimivina ja kerroksen muodostavina komponentteina säteilyn avulla kovetettavissa olevissa järjestelmissä.

Keksintö koskee siten fotoinitiaattorikopolymeerejä, joiden moolimassat ovat alueella 500 - 1 000 000 ja joita voidaan valmistaa kopolymeroimalla edellä määriteltyjen kaavojen I ja II mukaisia monomeeriyksiköitä suhteessa I:II = 1 - 100.

Keksintö koskee lisäksi näiden fotoinitiaattorikopolymeerien käyttöä fotoinitiaattoreina etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden tai sellaisia sisältävien järjestelmien valon avulla tapahtuvassa polymeroinnissa.

Lisäksi keksintö koskee menetelmää valon avulla polymeroitavissa olevien, etyleenisesti tyydyttymättömiä yhdisteitä sisältävien järjestelmien valmistamiseksi lisäämällä polymeroitavaan seokseen vähintään yhtä tällaista fotoinitiaattorikopolymeeriä.

Keksintö koskee myös polymeroitavissa olevia järjestelmiä, jotka sisältävät vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä valon avulla polymeroitavissa olevaa yhdistettä sekä mahdollisesti lisäksi tunnettuja ja tavanomaisia lisäaineita sekä vähintään yhtä tällaista fotoinitiaattorikopolymeeriä.

Keksinnön mukaiset fotoinitiaattorikopolymeerit ovat uusia. Ne ovat osoittautuneet hyvin reaktiivisiksi fotoinitiaattoreiksi, joiden erityisominaisuuksia voidaan säätää ja vaihdella tarkoituksen vaatimalla tavalla monomeeriyksiköiden I ja II määrän ja laadun valinnan kautta. Niitä on sangen yksinkertaista valmistaa vastaavien monomeerirakenneyksiköiden termisellä kopolymeroinnilla. Polymeerisen luonteensa ansiosta niillä on hyvin pieni taipumus vaeltaa pois paikaltaan valon avulla polymeroitavissa olevassa järjestelmässä tai fotopolymeroidussa lopputuotteessa.

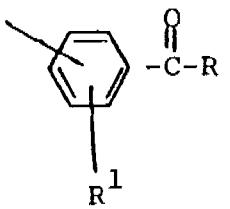
Keksinnön mukaiset fotoinitiaattorikopolymeerit koostuvat vähintään kahdenlaisista kaavojen I ja II mukaisista monomeeriyksiköistä.

Monomeeriyksikkö I sisältää polymeroitavissa olevan etyleenisesti tyydyttymättömän rakenneosan, jossa ryhmä

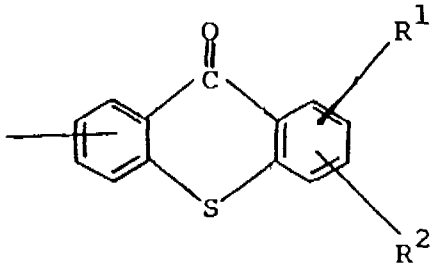
R^a voi olla vety- tai klooriatomi tai syaani-, C_{1-6}-alkyyli tai fenyyliryhmä. R^a on edullisesti vetyatomi, ja tyydyttymätön rakenneosa on siten vinyyliryhmä. Tämä tyydyttymätön rakenneosa kytkeytyy joko suoraan yksinkertaisella sidoksella tai siltaryhmittymän X kautta haluttuun fotoinitiaattoriperusrakenteeseen IN, jollainen esiintyy periaatteessa myös tavanomaisissa fotoinitiaattoreissa.

Siltaryhmittymä X voi olla karbonyyli-, karboksyyli- tai alkyleeniryhmä, jossa 1 - 10 C-atomia. Se voi olla myös karbonyloksialkyleeni- tai karbonyylipolyoksietyleeniryhmä, jossa on 1 - 10 metyleeni- tai vastaavasti oksietyleeniyksikköä. Kytkeytyminen fotoinitiaattoriperusrakenteeseen IN voi tapahtua yksinkertaisen sidoksen tai happi-, rikki-, karbonyyli-, karboksyyli- tai aminoryhmän kautta. Tyydyttymättömän rakenneyksikön ja fotoinitiaattoriperusrakenteen IN välisiä edullisia kytkentäyksiköitä ovat yksinkertainen sidos ja karbonyyli-, karbonyloksimetylenoksi- ja karbonyloksietoksyyliryhmät. Yksinkertaisen sidoksen kautta tapahtuvan kytkeytymisen ollessa kyseessä on tuloksena tavallisten fotoinitiaattoreiden vinyylisubstituoituja johdannaisia. Muiden edullisten kytkentöjen ollessa kyseessä on seurauksena akryyliryhmän sisältäviä fotoinitiaattorijohdannaisia.

IN on etupäässä aromaattinen ketonirakenneyksikkö tai tioksantonirakenneyksikkö,



tai



jollaisia esiintyy useimmista perinteisissä fotoinitiaattoreissa, mutta se voi olla myös muu haluttu rakenne, jolla on fotoinitiaattoriominaisuuksia.

Jos R on ryhmittymä $-CR^3$, R^4R^5, saadaan edellä esitettyjen ryhmien R^3, R^4 ja R^5 määritelmien mukaisesti asyloiinieetteri-, dialkoksiasetofenoni-, hydroksialkyylifenoni-, aminoalkyylifenoni- ja -sulfonyyliketonifotoinitiaattoriperusrakenteita.

Kopolymeroitavissa olevat hydroksialkyylifenonijohdannaiset ovat erityisen edullisia kaavan I mukaisia monomeeriyksiköitä.

Jos ryhmä R on $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(R^6)_2$, kuuluvat tuloksena olevat fotoinitiaattorit asyylifosfiinioksidien ryhmään.

Kopolymeroitavissa olevat tioksantonijohdannaiset ovat samoin edullisia kaavan I mukaisia monomeeriyksiköitä.

Tunnetaan lukuisia mitä erilaisimpien, kaavan I mukaisten fotoinitiaattoriryhmien tyydyttymättömiä johdannaisia, ja osa niistä on myös kaupallisesti saatavissa. Tämä koskee erityisesti DE-hakemusjulkaisussa 3 534 645 ja EP-hakemusjulkaisussa 161 463 kuvattuja hydroksialkyylifenonijohdannaisia samoin kuin vastaavia DE-patenttihakemusten P 3 707 891 ja P 3 738 567 mukaisia tyydyttymättömiä funktionaalisia ryhmiä sisältäviä fotoinitiaattoreita. Ne ovat periaatteessa valmistettavissa tavanomaisin orgaanisen kemian menetelmin.

Tällöin käytettävät reaktio-olosuhteet löytyvät preparatiivisen orgaanisen kemian perusteoksista, esimerkiksi teoksesta Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart tai Organic Synthesis, J. Wiley, New York, Lontoo, Sydney.

Yleensä on edullista valmistaa kaavan I mukaiset komonomeerit tai vastaavat esiasteet tunnetuin synteesimenetelmin, jollaisia käytetään keksinnön pohjana oleville fotoinitiaattoreille. Tällöin on edullista käyttää lähtöaineina samoin tunnettuja fotoinitiaattoreita ja liittää niihin sopivin reaktioin, kuten substituutioreaktioin, yhden tai useamman vaiheen kautta tyydyttymätön rakenneyksikkö. Voidaan kuitenkin myös käyttää jo valmiiksi sopi-

valla tavalla substituoituja tunnettujen fotoinitiaattoreiden esiasteita ja muodostaa niihin, jos niissä on jo tyydyttymätön rakenneosa, varsinainen fotoinitiaattorina toimiva rakenne.

Tyydyttymättömiä funktionaalisia ryhmiä sisältävien fotoinitiaattoreiden esiasteiksi ovat erityisen hyvin soveltuvia lukuisat DE-patenttihakemuksissa P 3 707 891 ja P 3 738 567 kuvatut fotoinitiaattorijohdannaiset, joissa on reaktiokykyisiä funktionaalisia ryhmiä sisältäviä substituentteja.

Niistä edullisia ovat hydroksietoksyyli-, ja hydroksietyylitiosubstituoidut fotoinitiaattorijohdannaiset, sillä ne on helppo muuttaa vastaaviksi (met)akryylihappoestereiksi. Tyypillisiä tyydyttymättömiä funktionaalisia ryhmiä sisältäviä fotoinitiaattorijohdannaisia, jotka voivat toimia keksinnön mukaisten fotoinitiaattorikopolymeerien kaavan I mukaisina monomeerirakenneyksiköinä, ovat esimerkiksi

(4-vinyylifenyyli)-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ia)

(4-allyloksifenyyli)-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ib)

/4-(2-allyloksietoksi)fenyyli/-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ic)

4-(2-hydroksi-2-metyylipropionyyli)fenoksietikkahappovinyyliesteri (Id)

(4-akryloyloksifenyyli)-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ie)

(4-metakryloyloksifenyyli)-2-hydroksi-2-propyyliketoni (If)

/4-(2-akryloyloksietoksi)-fenyyli/-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ig)

/4-(2-metakryloyloksietoksi)fenyyli/-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ih)

/4-(2-akryloyloksidietoksi)-fenyyli/-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ii)

/4-(2-akryloyloksietyyli)-tiofenyyli/-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ij)

/4-(2-akryloyloksietyylitio)fenyyli/-2-(N-morfoliini)-2-propyyliketoni (Ik)

2-/2-(akryloyloksi)etyylitio/tioksantoni (Il)

2-/2-(akryloyyliamino)etyylitio/tioksantoni (Im)

2-/2-(allyloksi)etyylitio/tioksantoni (In)

2-/2-(allyyliamino)etyylitio/tioksantoni (Io)

4-/2-(metokryloyloksi)etoksikarbonyyli/tioksantoni (Ip)

Kaavan II mukainen monomeeriyksikkö on rakenteeltaan täysin analoginen kaavan I mukaisen monomeeriyksikön kanssa. Tyydyttymättömällä rakennyksiköllä suoraan tai siltaryhmän X kautta kytketty ryhmä A voi olla edellä jo määritelty fotoinitiaattoriperusrakenne IN, mutta se voi myös olla vetyatomi- tai C_{1-6}-alkyyli- tai fenyyliryhmä tai erityisesti kloori- tai fluoriatomi tai isosyanaatti-, isotiosyanaatti-, atsidi-, sulfonihappo- tai sulfonyylikloridiryhmä tai vinyyli- tai oksiranyyliryhmä, jossa voi mahdollisesti olla yksi tai useampia kloori- tai metyylisubstituentteja, tai silyyliryhmä, jossa piihin sitoutuneet ryhmät ovat klooriatomeja ja/tai C_{1-12}-alkyyli- ja/tai C_{1-12}-alkoksyyli- ja/tai C_{1-12}-alkanoyloksiryhmiä.

Kaavan II mukaiset tyydyttymättömät monomeeriyksiköt, jotka eivät sisällä fotoinitiaation aikaansaavaa rakenneosaa IN, ovat suurelta osin polymeerikemian alalla tunnettuja ja myynnissä olevia. Etupäässä tällöin on kyse vinyyli- ja akryylijohdannaisista, siis tavanomaisista helposti ja edullisesti saatavissa olevista tyydyttymättömistä monomeerirakenneyksiköistä.

Edullisia tällaisia monomeerirakenneyksiköitä ovat erityisesti yksiköt, jotka sisältävät funktionaalisia, jatkoreaktioihin kykeneviä ryhmiä, kuten erityisesti hydroksyyli-, karboksyyli-, karboksyylihappoamidi-, sulfonihappo-, isosyanaatti-, olefiinisesti tyydyttymättömiä ja silyyliryhmiä. Tällaisia funktionaalisia ryhmiä sisältäviä monomeerirakenneyksiköitä käyttämällä voidaan valmistaa fotoinitiaattorikopolymeerejä, joilla on halutut, kulloiseenkin käyttötarkoitukseen sopiviksi tehdyt ominai-

suudet. Siten voidaan saada aikaan yhteensopivuus mitä erilaisimpien säteilyn avulla kovetettavissa olevien järjestelmien ja erityisesti myös hybridisideainejärjestelmien kanssa. Funktionaaliset ryhmät tekevät keksinnön mukaisista fotoinitiaattorikopolymeereistä koreaktiivisia DE-patenttihakemusten P 3 707 891 ja P 3 738 567 mielessä, ts. kykeneviä reaktioihin säteilyn avulla kovetettavissa olevien järjestelmien tai substraatin kanssa.

Tyypillisiä tällaisia kaavan II mukaisia monomeeriyksiköitä ovat esimerkiksi (met)akryylihappo, (met)akryyliamidi, (met)akryylihappoalkyyliesteri, hydroksietyylimetakrylaatti, (met)akryylihappoalkenyyli- tai -epoksiesterit, heksaanidiolidiakrylaatti, akryylinitriili, styreeni, divinyylibentseeni, metyylivinyyliketoni, N-vinyylipyrrolidoni, 2-(N,N-dimetyyliamino)etyylimetakrylaatti ja 3-(trimetoksisilyyli)propyylimetakrylaatti.

Kaavan II mukaisista initiaattoriryhmiä sisältävistä monomeerirakenneosista ovat samoin edullisia ne, joita on kuvattu edullisina yksiköinä kaavan I mukaisten monomeeriyksiköiden yhteydessä. Jo keksinnön mukaiset fotoinitiaattorikopolymeerit koostuvat ainoastaan initiaattoripitoisista monomeereista, ovat kaavojen I ja II mukaiset monomeeriyksiköt keskenään erilaisia.

Keksinnön mukaisia fotoinitiaattorikopolymeerejä valmistetaan kaavojen I ja II mukaisista monomeeriyksiköistä sinänsä tunnetulla tavalla tällaisten olefiinisesti tyydyttymättömien yhdisteiden polymerointimenetelmin, nimittäin liuoksessa tavanomaisten termisesti aktivoitavissa olevien radikaaliheräteaineiden, kuten esimerkiksi bentsoyyliperoksidin tai atso-bisisobutyronitriilin, avulla valolta suojattuna. Kaavojen I ja II mukaisia monomeeriyksiköitä käytetään tällöin sellaiset määrät, että suhde I:II on 1 - 100, edullisesti 2 - 10. Polymeroinnissa käytettäviä tyypillisiä liuottimia ovat esimerkiksi tetrahydrofuraani ja tolueeni. Reaktio tapahtuu normaalisti

liuottimen kiehumislämpötilassa. Fotoinitiaattorikopolymeeri eristetään saostamalla liuottimena toimimattomalla aineella, esimerkiksi n-heksaanilla. Fotoinitiaattorikopolymeerit voidaan mahdollisesti puhdistaa uudelleensaostamalla. Saadut tuotteet voidaan karakterisoida polymeerituotteiden yhteydessä tavanomaisella tavalla geelipermeaatiokromatografisesti määritettävissä olevalla keskimääräisellä molekyylimassallaan M ja differentiaalisella termoanalyysillä (DTA) määritettävissä olevalla lasiutumislämpötilallaan Tg riittävällä tarkkuudella. Oletetaan, että erilaiset monomeeriyksiköt ovat tilastollisesti jakautuneina kopolymeerissä. Keskimääräinen molekyylimassa voi olla alueella 500 - 1 000 000 ja on edullisesti 1 000 - 10 000.

Keksinnön mukaisia fotoinitiaattorikopolymeerejä voidaan sangen edullisesti käyttää tarpeisiin sovitetuilla lisäominaisuuksilla varustettuina fotoinitiaattoreina etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden tai sellaisia sisältävien järjestelmien valon avulla tehtävässä polymeroinnissa. Etupäässä ne toimivat tavanomaisia fotoinitiaattoreita vastaavalla tavalla lakka- ja polymeeripäällysteiden, UV-valolla kovetettavissa olevien sideaine- ja hybridisideainejärjestelmien ja painovärien UV-kovettimina ja kovetettaessa säteilyttämällä vesipitoisia esipolymeeridispersioita. Niitä käytetään tavanomaisesti, lisäämällä polymeroitaviin järjestelmiin yleensä pitoisuuksiksi 0,1 -20, edullisesti 0,5 - 12 paino-%. Tämä lisäys tehdään yleensä yksinkertaisesti sekoittamalla ne polymeroitavaan järjestelmään.

Keksinnön mukaisia fotoinitiaattorikopolymeerejä voidaan monissa tapauksissa käyttää myös itsessään ainoana tai olennaisena säteilyn avulla kovetettavissa olevien järjestelmien aineosana. Ne toimivat tällöin sekä kerroksenmuodostajina että fotoinitiaattoreina. Niinpä esimerkiksi /4-(2-akryloyloksietoksi)fenyyli/-2-hydroksi-2-pro-

pyyliketonin (Ig) ja 2-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatin tai 3-(trimetoksisilyyli)propyylimetakrylaatin kopolymeerejä voidaan levittää kerrokseksi alustalle ja tehdä kovetus edullisesti UV-valolla. Nämä materiaalit soveltuvat hyvin negatiivisiksi fotoresisteiksi.

Keksinnön mukaisten fotoinitiaattorikopolymeerien avulla voidaan myös tehdä fotoreaktiivisia polymeerimateriaaleista, jotka itsessään eivät ole silloitettavissa tai kovetettavissa valon avulla esimerkiksi siksi, etteivät ne sisällä etyleenisesti tyydyttymättömiä kaksoissidoksia.

On tunnettua, että joskus lukuisten tavanomaisten fotoinitiaattoreiden vaikutusta voidaan tehostaa huomattavasti sekoittamalla joukkoon rakenteeltaan toisenlaisia fotoinitiaattoreita, siis koinitiaattoreita ja/tai herkistimiä, erityisesti orgaanisia amiineja. Tyypillisiä esimerkkejä tästä ovat hydroksialkyylfenonien seokset tioksantonien samoin kuin mahdollisesti aminoyhdisteiden, kuten esimerkiksi N-metyylidietanoliamiinin, kanssa.

Tämän keksinnön eräänä erityisen edullisena puolena on initiaattoreiden yhdistäminen koinitiaattoreihin tai herkistimiin keksinnön mukaisissa fotoinitiaattorikopolymeereissä. On nimittäin yllättävästi osoittautunut, että tällaiset fotoinitiaattorikopolymeerit ovat tehokkaampia kuin tavanomaiset fotoinitiaattorit, koinitiaattorit ja herkistimet, joihin ne perustuvat.

Niinpä esimerkiksi tyydyttymättömän hydroksialkyylifenonijohdannaisen Ig ja tyydyttymättömän tioksantonijohdannaisen Im kopolymeerit ovat yllättävästi osoittautuneet selvästi tehokkaammiksi kuin vastaavat tavanomaisten hydoksialkyylifenoni- ja tioksantonifotoinitiaattoreiden seos. Eräänä selityksenä tälle voitaisiin pitää erilaisten initiaattoriryhmien välitöntä koinitiaatiovuorovaikutusta, joka on kopolymeeriyhdisteeksi sitoutumisen ansiota.

Fotoinitiaattorikopolymeerejä voidaan sangen edullisesti levittää myös erilliseksi fotoinitiaattorikerrok-

seksi substraattimateriaalille ja varustaa tämä vasta sitten fotopolymeroitavissa olevalla kerrosmateriaalilla. Käyttö tällaisten kaksikerrosjärjestelmien muodossa tapahtuu DE-hakemusjulkaisujen 3 629 543 ja 3 702 897 mukaisesti. Tässä yhteydessä ovat erityisen edullisia polaarisia, mahdollisesti kelaatteja muodostavia ryhmiä samoin kuin silyyliryhmiä sisältävät fotoinitiaattorikopolymeerit. Niiden avulla saadaan aikaan parempi kiinnittyminen metalli-, puolijohde-, lasi- ja keramiikkasubstraatteihin.

Kopolymeerit, jotka sisältävät aminoryhmäpitoisia kaavan II mukaisia monomeerirakenneyksiköitä, esimerkiksi 2-(N,N-dimetyyliamino)etyylimetakrylaattia, sisältävät itsessään hyvin edullista amiinijoudutinta ja ovat reaktiivisempia kuin vastaavat tavanomaiset järjestelmät.

Tällaisiin aminoryhmiä sisältäviin fotoinitiaattorikopolymeereihin voidaan valmistuksen aikana sisällyttää väriaineita, jotka pystyvät muodostamaan suoloja aminoryhmien kanssa. Soveltuvia ovat esimerkiksi ksanteeniväriaineet, kuten esimerkiksi bengaalipunainen (Bengalrosa). Absorptiomaksimi siirtyy tällöin yllättävästi pidempiaaltoiselle alueelle, niin että tällä tavalla muunnetuista fotoinitiaattoripolymeereistä saadaan myös pitempiaaltoisella säteilyllä, esimerkiksi aallonpituusalueella 500 - 600 nm, aktivoituvia.

Keksinnön mukaisilla fotoinitiaattorikopolymeereillä on yleensä, suurimolekyylisen luonteensa ansiosta, erinomaiset vaeltamattomuusominaisuudet. Tämä tarkoittaa sitä, etteivät ne liiku kyseisissä säteilyllä kovetettavissa olevissa järjestelmissä tai pois niistä, mikä on erityisen tärkeää lukuisten käyttökohteiden yhteydessä.

Polymeroitavalla järjestelmällä tarkoitetaan vapaiden radikaalien vaikutuksesta initioituvien mono- tai polyfunktionaalisten etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien, oligomeerien, esipolymeerien tai polymeerien seosta tai näiden oligomeerien, esipolymeerien ja polymeerien seoksia tyydyttymättömien monomeerien kanssa, joka seos

voi tarvittaessa tai haluttaessa sisältää muita lisäaineita, kuten esimerkiksi hapettumisenestoaineita, valostabilaattoreita, väriaineita, pigmenttejä sekä myös muita tunnettuja fotoinitiaattoreita sekä jouduttimia. Tyydyttymättöminä yhdisteinä tulevat kyseeseen kaikki sellaiset, joiden C = C-kaksoissidokset ovat esimerkiksi halogeeniatomien, karbonyyli-, syaani-, karboksyyli-, esteri-, amidi-, eetteri- tai aryyliryhmien tai konjugoitujen muiden kaksois- tai kolmoissidosten aktivoimia. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat vinyylikloridi, vinylideenikloridi, akryylinitriili, metakryylinitriili, akryyliaminidi, metakryyliamidi, metyyli-, etyyli-, n- tai t-butyyli-, sykloheksyyli-, 2-etyyliheksyyli-, bentsyyli-, fenyloksietyyli-, hydroksietyyli-, hydroksipropyyli- (alempi alkoksi)etyyli- tai tetrahydrofurfuryyliakrylaatti tai -metakrylaatti, vinyyliasetaatti, -propionaatti, -akrylaatti tai -sukkinaatti, N-vinyylipyrrolidoni, N-vinyylikarbatsoli, styreeni, divinyylibentseeni, substituoidut styreenit samoin kuin tällaisten tyydyttymättömien yhdisteiden seokset. Myös monityydyttymättömiä yhdisteitä, kuten esimerkiksi etyleenidiakrylaattia, 1,6-heksaanidiolidiakrylaattia, propoksyloitua bisfenoli A -diakrylaattia, -dimetakrylaattia, trimetylolipropaanidiakrylaattia ja pentaerytritolitriakrylaattia voidaan polymeroida keksinnön mukaisesti käytettävien fotoinitiaattoreiden avulla. Fotopolymeroitavissa olevina yhdisteinä tulevat lisäksi kyseeseen tyydyttymättömät oligomeerit, esipolymeerit tai polymeerit tai niiden seokset tyydyttymättömien monomeerien kanssa. Niihin kuuluvat esimerkiksi tyydyttymättömät polyesterit, tyydyttymättömät akryylimateriaalit, epoksimateriaalit, uretaanit, silikonit ja aminopolyamidihartsit ja erityisesti akryloidut hartsit, kuten akryloitu silikoniöljy, akryloidut polyesterit, akryloidut uretaanit, akryloidut polyamidit, akryloitu soijaöljy, akryloitu epoksihartsi ja akryloitu akryylihartsi, tarkoituksenmukaisesti seoksena yhden tai

useamman mono-, di- tai polyalkoholiakrylaatin kanssa.

Ilmaus "etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden fotopolymeraatio" on ymmärrettävä laajimmassa merkityksessään. Sen piiriin kuuluu esimerkiksi myös polymeeristen materiaalien, esimerkiksi esipolymeerien, polymerointi edelleen tai silloitus, yksinkertaisten monomeerien homo-, ko- ja terpolymeraatio sekä myös mainittujen reaktiolajien yhdistelmä.

Fotopolymeraatio voidaan käynnistää saattamalla suurienergiaineen säteily, edullisesti UV-valo, vaikuttamaan keksinnön mukaisia fotoinitiaattorikopolymeerejä sisältäviin fotopolymeroitavissa oleviin järjestelmiin. Fotopolymerointi tehdään sinänsä tunnetuilla menetelmillä säteilyttämällä valolla tai UV-säteilyllä, joka on aallonpituusalueella 250 - 500 nm, edullisesti 300 - 400 nm. Säteilylähteinä voidaan käyttää auringonvaloa tai keinotekoisia säteilylähteitä. Edullisia ovat esimerkiksi korkea-, keski- ja matalapaineiset elohopeahöyrylamput samoin kuin ksenon- ja volframilamput.

Fotopolymerointi käyttämällä keksinnön mukaisia fotoinitiaattorikopolymeerejä voidaan tehdä sekä epäjatkuvalla että jatkuvalla prosessilla. Säteilytysaika riippuu toteutustavasta, käytettävien polymeroitavissa olevien materiaalien lajista ja määrästä, käytettävien fotoinitiaattoreiden lajista ja konsentraatiosta ja valonlähteen intensiteetistä ja voi, esimerkiksi päällysteiden säteilytyskovetuksen yhteydessä, olla muutamasta sekunnista minuutteihin; suurten panosten, kuten esimerkiksi massapolymeroinnin yhteydessä aika voi kuitenkin olla myös tunteja.

Keksinnön mukaisia fotoinitiaattorikopolymeerejä käytetään edullisesti fotoinitiaattoreina kovetettaessa UV-säteilyllä ohuita kerroksia, kuten esimerkiksi lakkapäällysteitä, kaikilla tässä yhteydessä tavanomaisilla materiaaleilla ja kantajilla. Ne ovat etupäässä paperia,

puuta, tekstiilikantajia, muovia ja metallia. Eräs tärkeä käyttöalue on myös painovärien ja silkkipainomateriaalien kuivaus tai kovetus, joista viimeksi mainittua käytetään edullisesti esimerkiksi rasioiden, putkien ja metallikorkkien pintapäällystyksen tai -kuvioinnin yhteydessä. Koska keksinnön mukaisilla fotoinitiaattorikopolymeereillä silloitetut järjestelmät ovat fotopolymeroinnin jälkeen hyvin pitkälti - täydellisesti vapaita vapaista initiaattorijäännöksistä ja vapaista fotolyysituotteista, soveltuvat ne erityisen hyvin käyttöalueille, joilla tällaisten jäännösten diffuusio kyseistä lopputuotetta ympäröiviin väliaineisiin täytyy sulkea pois, esimerkiksi fotopolymeroiduilla päällysteillä varustettujen pakkausmateriaalien joutuessa kosketukseen elintarvikkeiden kanssa.

Esimerkit

A. Fotoinitiaattorikopolymeerien valmistus

Yleinen valmistusmenettely:

Monomeerisia lähtöaineita liuotetaan asianmukaiset moolimäärät THF:ään (150 - 300 ml/korkeintaan 100 mmol:n panos) ja lisätään atsobisisobutyronitriili (150 - 300 mg/korkeintaan 100 mmol:n panos). Refluksoidaan 12 tuntia. Sen jälkeen poistetaan liuotin, siirretään jäännös etyyliasetaattiin, lisätään liuokseen aktiivihiiltä ja suodatetaan. Saostamalla n-heksaanilla ja uudelleensaostamalla etyyliasetaatin ja heksaanin seoksesta saadaan fotoinitiaattorikopolymeeri.

Käytetyt fotoinitiaattorimonomeerit:

/4-(2-akryloyloksietoksi)fenyyli/-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ig)

/4-(2-metakryloyloksietoksi)fenyyli/-2-hydroksi-2-propyyliketoni (Ih)

/4-(2-akryloyloksietyylitio)fenyyli/-2-(N-morfoliini)-2-propyyliketoni (Ik)

2-/2-(akryloyloksi)etyylitio/tioksantoni (Il)

4-/2-(metakryloyloksi)etoksikarbonyyli/tioksantoni (Ip)

Valmistetut fotoinitiaattorikopolymeerit:

Esimerkin nro	Monomeerit/	Mooliosuus	M	Tg (°C)
1	Ig	10	3000	-
	Il	1		
2	Ig	1	3200	37,7
	Il	1		
3	Ik	5	1900	47,4
	Il	1		
4	Ik	10	1900	47,9
	Il	1		
5	Ik	15	1950	40,8
	Il	1		
6	Ik	10	4100	38,5
	Ip	1		
7	Ik	10	3000	32,7
	Ip	1		
	Akryylihappo	2		
8	Ik	10	3050	35,3
	Ip	1		
	Akryylihappo	5		

Esimerkin nro	Monomeerit/	Mooliosuus	M	Tg (°C)
9*	Ig 2-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti Bengaalipunainen	3 1 (0,5 g/100 mmol:n erä	3450	36,5
10	Ih Metyylimetakrylaatti	6 1	2200	107
11	Ih Metyylimetakrylaatti	1 1	2300	90,2
12	Ig n-dodekyyliakrylaatti	10 1	3400	28,3
13	Ig Akryylihappo	5 1	3300	35,9
14	Ig Akryyliamidi	10 1	3000	45,3
15	Ig Akryyliamidi	1 1	2300	62,9
16	Ig 3-(trimetoksisilyyli)propyylimetakrylaatti)	3 1	3100	(Öljy)
17	Ig 3-(trimetoksisilyyli)propyylimetakrylaatti)	6 1	3100	(Öljy)

*Absorptiomaksimi λ = 500 nm

B. Käyttöteknisiä vertailukokeita

Pigmentoituihin säteilyn avulla kovetettavissa oleviin sideainejärjestelmänäytteisiin, joiden koostumus oli

75 massaosaa polyesteriakrylaattia (Laromer EA 81, BASF)

25 massaosaa heksaanidiolidiakrylaattia

30 massaosaa TiO_2:a,

sekoitettiin tutkittavia keksinnön mukaisia fotoinitiaattorikopolymeerejä ja vertailun vuoksi vastaavia tavanomaisia fotoinitiaattoreita tai fotoinitiaattoriseoksia.

Initiaattoria sisältäviä järjestelmiä levitettiin lasilevyille (10 x 10 cm) kerrokseksi, jonka paksuus oli 24 /um.

UV-kovetus tehtiin johtamalla päällystetyt levyt kuljetushihnalla, jonka nopeutta voitiin säätää, Hg-keskipainelamppujen (lampun teho 2 x 80 W · cm^{-1}; lampun etäisyys 10 cm) alitse.

Erilaisilla hihnan nopeuksilla saatujen kovetustulosten mittana määritettiin 20 tunnin seisotuksen jälkeen heilurikovuus Kőnigin mukaisesti (DIN 53 157)

	Hihnan nopeus ($m \cdot min^{-1}$)			
Heilurikovuus (S)	5	10	15	20
Initiaattori/Pitoisuus+				
Esimerkki nro 1/3 paino-%	124	83	71	58
Esimerkki nro 2/3 paino-%	133	95	81	62
Vertailu ‡/3 paino-%	92	66	53	41

+ Kaikissa tapauksissa lisäksi 2 paino-% N-metyylidetanoliamiinia

+ Fenyyli-2-hydroksi-2-propyyliketonin ja 2-isopropyylitioksantonin seos suhteessa/9:1 (Darocur 1664, Merk)

C. Käyttöesimerkkejä/valokovetus

Liuosta, joka sisälsi 10 % esimerkin 9 mukaista kopolymeeriä dietyleeniglykolidimetyylieetterissä, levitettiin linkoamalla lasilevylle (5 x 5 cm, 30 s, kierrosnopeus 4 500 min^{-1}). Päällystettyä levyä kuivattiin 10 min

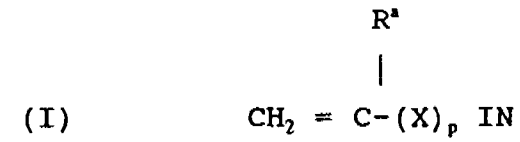
lämpötilassa 150°C. Puoliksi peitettyä levyä säteilytettiin 4 min 5 cm:n etäisyydellä olevalla UV-lampulla (tyyppi TQ 180, Heraeus Original Hanau). Säteilytyksen jälkeen levyt käsiteltiin asetonilla, jolloin päällysteen valottamaton osa liukeni. Valotetulle alueelle jäi hyvin kiinnipysyvä, 0,4 µm:n paksuinen kovettunut päällyste, joka ei muuttunut edes pidettäessä levyä pitkähkö aika asetonissa.

Vastaava tulos saatiin esimerkin 16 mukaisella kopolymeerillä.

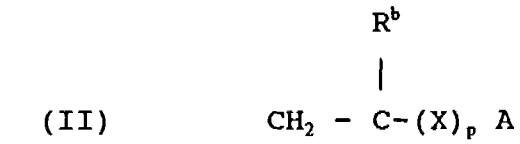
Vastaava tulos saavutettiin myös kopolymeerillä, joka valmistettiin monomeeristä Ig, 3-(trimetoksisilyyli)-propyylimetakrylaatista ja metyylimetakrylaatista moolisuhteessa 3:1:5.

Patenttivaatimukset:

1. Fotoinitiaattorikopolymeerejä, joiden molekyylimassa ovat alueella 500 - 1 000 000, t u n n e t t u siitä, että niitä voidaan valmistaa kopolymeroimalla vähintään kahdenlaisia monomeeriyksiköitä, joilla on kaavat I ja II suhteessa I:II = 1 - 100



(I) $CH_2 = C-(X)_p$ IN



(II) $CH_2 - C-(X)_p$ A

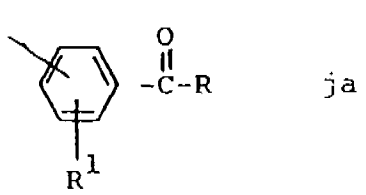
joissa

p tarkoittaa lukua 0 tai 1

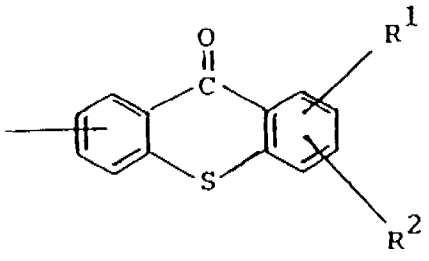
kumpikin ryhmistä R^a ja R^b on toisistaan riippumatta H- tai Cl-atomi tai CN-, C_{1-6}-alkyyli tai fenyyliryhmä,

X on ryhmä CO-, COO-, O-CO-, $(CH_2)_nY$-, $COO(CH_2)_nY$; tai $CO(OCH_2CH_2)_nY$, joissa n = 1 - 10 ja Y on yksinkertainen sidos tai ryhmä -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NH- tai $N(C_{1-6}$-alkyyli)-,

IN on jompi kumpi fotoinitiaattorirakenteista



ja



jossa

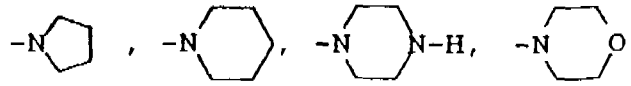
R on ryhmä $-CR^3R^4R^5$ tai $-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(R^6)_2$

ja

R^1 ja R^2 on H- tai halogeeniatomi tai C_{1-12}-alkyyli- tai C_{1-12}-alkoksyyliryhmä,

kumpikin ryhmistä R^3 ja R^4 on toisistaan riippumatta H-atomi tai C_{1-12}-alkyyli-, C_{1-12}-alkenyyli- tai C_{1-12}-alkoksyyliryhmä tai ne muodostavat yhdessä C_{2-6}-alkyleeniryhmän,

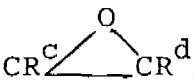
R^5 on OH-, C_{1-6}-alkoksyyli- tai C_{1-6}-alkanoyloksyyliryhmä tai jokin ryhmistä $-N(C_{1-6}\text{-alkyyli})_2$,



R^6 on C_{1-6}-alkyyli-, C_{1-6}-alkanoyyli-, fenyyli- tai bentsoyyliryhmä, joista kukin on mahdollisesti halogeeni-, C_{1-6}-alkyyli- tai C_{1-6}-alkoksyylisubstituoitu ja

R^7 on C_{1-6}-alkyyli- tai fenyyliryhmä ja

A on jokin edellä määritellyistä fotoinitiaattorirakenteista IN tai H-atomi, C_{1-12}-alkyyli-, C_{1-12}-alkenyyli-, fenyyli- tai styryyliryhmä, halogeeniatomi tai jokin ryhmistä NCO, NCS, N_3, SO_3H, SO_2Cl, $CR^c = CR^dR^e$ ja



joissa kukin ryhmistä R^c, R^d ja R^e on vetyatomi tai ryhmä CH_3 tai $SiR^fR^gR^h$, jossa kukin ryhmistä R^f, R^g ja R^h on Cl-atomi tai C_{1-12}-alkyyli-, alkoksyyli- tai alkanoyloksyyliryhmä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten kopolymeerien käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään fotoinitiaattoreina etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden tai sellaisia sisältävien järjestelmien valon avulla tehtävässä polymeroinnissa.

3. Menetelmä valon avulla polymeroitavissa olevien, etyleenisesti tyydyttymättömiä yhdisteitä sisältävien järjestelmien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polymeroitavaan seokseen lisätään vähintään yhtä patenttivaatimuksen 1 mukaista fotoinitiaattoria.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeroitavaan seokseen lisätään 0,1 - 20 paino-% patenttivaatimuksen 1 mukaista fotoinitiaattorikopolymeeriä.

5. Valon avulla polymeroitavissa olevia järjestelmiä, jotka sisältävät vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä valon avulla polymeroitavissa olevaa yhdistettä sekä mahdollisesti lisäksi tunnettuja ja tavanomaisia lisäaineita, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät vähintään yhtä patenttivaatimuksen 1 mukaista fotoinitiaattorikopolymeeriä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten kopolymeerien käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään samanaikaisesti fotoinitiaation aikaansaavina ja kerroksen muodostavina komponentteina säteilyn avulla kovetettavissa olevissa järjestelmissä.

7. Säteilyn avulla kovetettavissa olevia järjestelmiä, t u n n e t t u siitä, että ne koostuvat olennaisilta osiltaan yhdestä tai useammasta patenttivaatimuksen 1 mukaisesta kopolymeeristä.

8. Menetelmä säteilyn avulla kovetetun päällysteen valmistamiseksi substraatille päällystämällä tämä valon avulla polymeroitavissa olevalla järjestelmällä ja tekemällä kovetus säteilyttämällä UV-valolla, jonka aallonpituus on alueella 250 - 600 nm, t u n n e t t u siitä, että käytetään patenttivaatimuksen 5 tai 7 mukaista järjestelmää.

Hak.n:o 892302

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI -A- 881166, C08F 2/50
-T- C- 89162, C07C 69/54

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US -A- 4367324, C08F 26/06

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

12.12.95 Liisa Helle

Allekirjoitus