



FI000096846B



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

96846

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 09 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 03C 25/02, C 09D 175/14 // C 08L 75/14, G 02B 6/16

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 914969

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 22.10.91

(24) Alkuperä - Löpdag 03.04.90

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 22.10.91

(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.05.96

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/EP90/00520

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

29.04.89 DE 3914411 P

(71) Hakija - Sökande

1. BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft, Max-Winkelmann-Strasse 80, 4400 Münster, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Schunck, Stephan, Gleuelerstrasse 123, 5000 Köln 41, Germany, (DE)

2. Hintze-Brüning, Horst, Karl-Immermann-Strasse 32, 4400 Münster, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Nestemäinen, säteilyn avulla kovettuva päällystysmassa lasipintojen päällystykseen
Vätskeformig, medelst strålning härbar belägningsmassa för beläggning av glasyltor

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämän keksinnön kohteena on nestemäinen, säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa, joka sisältää

A) 56 - 89 paino-% vähintään yhtä mahdollisesti urearyhmiä sisältävää, dietyleenisesti tyydyttymätöntä polyuretaania,

B) 3 - 30 paino-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä,

C) 0,5 - 8 paino-% vähintään yhtä fotoinitiatoreita

D) 0,05 - 6 paino-% alkoksisilaania, jolloin komponenttien A - D summa on kulloinkin 100 paino-%. Päällystysmassa on tunnettu siitä, että

1) komponenttina B käytetään yhtä tai useampaa karboksyyliyhmiä sisältävää, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä mahdollisesti yhdessä muiden etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien kanssa ja
2) komponenttina D käytetään epoksidiryhmiä sisältävää alkoksisilaania.

Tätä päällystysainetta käytetään lasipintojen, erityisesti optisten lasikuitujen päällystykseen ja sille on ominaista hyvä tarttuvuus myös kosteuskuormituksen yhteydessä.

Uppfinningen avser en flytande, genom bestrålning härdbar överdragsmassa, vilken innehåller

A) 56 - 89 vikt-% av åtminstone en, eventuellt ureagrupphaltig, dietyleniskt omättad polyuretan,

B) 3 - 30 vikt-% av åtminstone en etyleniskt omättad monomer,

C) 0,5 - 8 vikt-% av åtminstone en fotoinitiator och

D) 0,05 - 6 vikt-% av en alkoxisilan, varvid summan av komponenternas A - D viktandelar i varje enskilt fall uppgår till 100 vikt-%. Överdragsmassan karaktäriseras av att man

1) som komponent B använder en eller flera karboxylgrupphaltiga, etyleniskt omättade monomerer, eventuellt tillsammans med andra etyleniskt omättade monomerer och

2) som komponent D använder en epoxidgrupphaltig alkoxisilan.

Dessa överdragsmedel används för beläggning av glasyltor, speciellt optiska glasfibrer och de utmärker sig genom god adhesion även vid fuktighetsbelastning.

Nestemäinen, säteilyn avulla kovettuva päällystysmassa lasipintojen päällystykseseen

5 Tämän keksinnön kohteena on nestemäinen, säteilyn vaikutuksesta kovettuva lasipintojen päällystykseseen tarkoitettu päällystysmassa, joka sisältää

A) 56 - 89 paino-% vähintään yhtä mahdollisesti urearyhmiä sisältävää, dietyleenisesti tyydyttymätöntä polyuretaania,

10 B) 3 - 30 paino-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä,

C) 0,5 - 8 paino-% vähintään yhtä fotoinitiattoa sekä

15 D) 0,05 - 6 paino-% alkoksisilaania, jolloin komponenttien A - D paino-osuuksien summa on kulloinkin 100 paino-%.

Tämän keksinnön kohteena on lisäksi menetelmä lasipintojen, erityisesti optisten lasikuitujen päällystämiseksi käyttäen näitä säteilyn avulla kovettuvia päällystysmassoja.

20 Optisilla lasikuiduilla on yhä kasvava merkitys tiedonvälityksen alueella valoa johtavina kuituina. Tätä käyttötarkoitusta varten on kuitenkin välttämätöntä suojata lasipinnat kosteudelta ja kulumisilmiöiltä. Lasikuidut varustetaan sen vuoksi välittömästi valmistuksensa jälkeen suojaavalla lakkakerroksella.

Esimerkiksi EP-patenttijulkaisusta 114 982 on tunnettua varustaa lasikuidut ensin elastisella mutta vähän kovalla ja vähän sitkeällä puskurikerroksella (pohjustus) ja käyttää sen jälkeen säteilyn avulla kovettuvaa peitelakkaa, jolla on suuri kovuus ja sitkeys. Kaksikerroksisen rakenteen tarkoituksena on antaa lasikuiduille hyvä suoja mekaanisen rasituksen yhteydessä myös matalissa lämpötiloissa. Peitelakkana EP-patenttijulkaisussa 114 982 käytetään säteilyn avulla kovettuvia päällystyskoostumuksia,

jotka perustuvat dietyleenisiä pääteryhmiä omaavaan polyuretaaniin, bisfenolin diglysidyylietterin ja monoetyleenisestä tyydyttymättömän monomeerin dietyleenisestä tyydyttymättömään esteriin, jolloin tästä monomeeristä valmistetun homopolymeerin lasipiste on lämpötilan 55 °C yläpuolella. Sellaisilla lasikuidunpäällysteillä on kuitenkin huomattavana haittana vain huono tarttuvuus lasipintaan. Erityisesti kosteuskuormituksen alaisena tämä tarttuvuus huononee vielä entisestään, ehkäpä vielä niin voimakkaasti, että seurauksena on täydellinen tarttumattomuus lasipintaan. Päällystysmassojen huono tarttuvuus lasipintaan on tunnettu ongelma. Tarttuvuuden parantamiseksi päällystysmassoihin lisätään usein organosilaaneja tarttuvuutta parantaviksi aineiksi. Esimerkiksi EP-patenttijulkaisusta 33 043 on tunnettua lisätä säteilyn avulla kovettuviin päällystysaineisiin, jotka perustuvat vinyylimonomeereihin ja reaktiivisiin polymeereihin (ei polyuretaaneja), jolloin keksinnölle on oleellista, että joko vinyylimonomeereissä tai polymeereissä on tiiraanirengas, tarttumista parantaviksi aineiksi organosilaaneja. Esimerkkeinä sopivista yhdisteistä mainitaan gamma-aminopropyyli-*trietoksi*silaani, N, β -aminoetyyli-gamma-aminopropyyli-*trimetoksi*silaani ja gamma-glysidyylioksipropyyli-*trimetoksi*silaani. Lasikuidunpäällysteiden tarttuvuuden huononemiseen liittyviä ongelmia ei tässä julkaisussa käsitellä.

JP-patenttijulkaisusta 45 138/85, 8.10.1985 (vastaa JP-hakemusjulkaisua 42 244/80, 25.3.80) on tunnettua käyttää organosilaaneja tarttumista parantavina aineina säteilyn vaikutuksesta kovettuvissa lasikuidun päällystysaineissa. Kalvoa muodostavina komponentteina käytetään atsidiryhmiä sisältäviä polymeerejä. Sopivina silaaneina mainitaan gamma-metakryylioksipropyyli-*trimetoksi*silaanit, gamma-aminopropyyli-*trimetoksi*silaani ja gamma-glysidyylioksipropyyli-*trimetoksi*silaani. JP-patenttijulkaisussa 45 138 keksinnölle on kuitenkin oleellista atsidiryhmien

sijoittaminen polymeereihin, jotta siten lisättäisiin kovettumisnopeutta. Kosteuden vaikutuksen aiheuttamaa ongelmaa lasikuidunpäälysteen tarttuvuuteen ei sen vuoksi käsitellä myöskään tässä julkaisussa.

5 Lisäksi EP-hakemusjulkaisusta 149 741 tunnetaan nestemäisiä, säteilyn avulla kovettuvia lasikuidun päälystysaineita, jotka sisältävät säteilyn avulla kovettuvan, polyetyleenisesti tyydyttymättömän polymeerisen yhdisteen lisäksi 0,5 - 5 % päälystyskoostumuksesta polyalkoksisilaania. Sopivia ovat sellaiset polyalkoksisilaanit, 10 joissa on jokin orgaaninen substituentti, jossa on yksi erillinen aktiivinen amino- tai merkaptyyllivetyatomi, joka voi reagoida Michael-additioreaktiossa etyleenisesti tyydyttymättömien sidosten kanssa. Esimerkkinä sopivista silaaneista mainitaan gamma-merkaptopropyyli-trimetoksisilaani. EP-hakemusjulkaisun 149 741 oppien mukaan vain sellaisia silaaneja käyttämällä onnistutaan parantamaan tarttuvuutta kosteuskuormituksen yhteydessä. Tavallisesti tartuntaa parantavina aineina käytetyt yhdisteet, kuten esimerkiksi gamma-aminopropyyli-trietoksisilaani ja N-β-(N-vinyylibentsyyliaminopropyyli)-trimetoksisilaani, sitä vastoin ovat EP-patenttijulkaisun 149 741 mukaan osoittautuneet kosteuskuormituksen yhteydessä sopimattomiksi parantamaan tarttuvuutta.

25 Lopuksi tunnetaan vielä julkaisemattomasta DE-patenttihakemuksesta 3 840 644 lasipintojen päälystykseen tarkoitettuja nestemäisiä, säteilyn avulla kovettuvia päälystysmassoja, jotka sisältävät dietyleenisesti tyydyttymättömän polyuretaanin ja vähintään yhden etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin lisäksi 0,05 - 6,0 paino-%N-β-aminoetyyli-gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaania tai gamma-aminopropyyli-trimetoksisilaania tai N-metyyli-gamma-amino-propyyli-trimetoksisilaania tai triaminomodifioitua propyyli-trimetoksisilaania. Näille säteilyn avulla 35 kovettuville päälystysmassoille on ominaista hyvä pääl-

lysteiden tarttuvuus lasipinnoille myös kosteudella kuorimitettaessa.

5 Tämän keksinnön tehtävänä oli saada käyttöön lasipintojen, erityisesti optisten lasikuitujen päällystykseen tarkoitettuja säteilyn vaikutuksesta kovettuvia päällystysmassoja, joita käytettäessä saatavalla päällysteellä kosteuskuormituksen jälkeen tarttuvuus ei vähene ollenkaan tai vähenee vain hieman verrattuna vastaavaan juuri valmistettuun ja heti kovettumisen jälkeen tutkittuun päällysteeseen.

10 Lisäksi näiden säteilyn avulla kovettuvien päällystysmassojen täytyy olla kirkkaita, jotta käytettäessä niitä päällysteenä, optisille lasikuiduille tapahtuisi mahdollisimman vähäistä vaimentumista viestin säteilytetyn intensiteetin suhteen.

15 Keksinnön perustana oleva tehtävä ratkaistaan lasipintojen päällystykseen tarkoitettulla nestemäisellä, säteilyn avulla kovettuvalla päällystysmassalla, joka sisältää

20 A) 56 - 89 paino-% vähintään yhtä mahdollisesti urearyhmiä sisältävää, dietyleenisesti tyydyttymätöntä polyuretaania,

B) 3 - 30 paino-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä,

25 C) 0,5 - 8 paino-% vähintään yhtä fotoinitiaattoria

D) 0,05 - 6 paino-% alkoksisilaania,

jolloin komponenttien A - D paino-osuuksien summa on kulloinkin 100 paino-%. Päällystysmassa on tunnettu siitä, että

30 1) komponenttina B käytetään yhtä tai useampaa karboksyyli-ryhmiä sisältävää, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä, mahdollisesti yhdessä muiden etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien kanssa ja

35 2) komponenttina D käytetään epoksidiryhmiä sisältävää alkoksisilaania.

Tämän keksinnön kohteena on lisäksi menetelmä lasipinnan päällystämiseksi käyttäen keksinnön mukaisia päällystysmassoja, keksinnön mukaisella päällystysmassalla päällystetty optinen lasikuitu sekä näiden optisten lasikuitujen käyttö optisina johteina.

Ottamalla huomioon tartuntaa parantavina aineina tunnettujen organopiiyhdisteiden monilukuisuus oli yllättävää ja ennalta arvaamatonta, että käytettäessä yhdessä juuri epoksidiryhmiä sisältäviä alkoksisilaaneja ja käytettäessä karboksyyliiryhmiä sisältäviä etyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä mahdollisesti yhdessä muiden etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien kanssa reaktiivisina laimentimina (komponentti B) tyydyttymättömiin polyuretaaneihin perustuvien säteilyn avulla kovettuvien päällystysaineiden tarttuvuus lasipintoihin ei huonone lainkaan tai huononee vain epäolennaisesti kosteudella kuormitettaessa, kun taas käytettäessä pelkästään epoksidiryhmiä sisältäviä alkoksisilaaneja, kuten esimerkiksi gamma-glysidyylioksi-propyyli-trimetoksisilaania, eli ilman karboksyyliiryhmiä sisältävien etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien käyttöä reaktiivisina laimentimina tarttuvuus huononee selvästi kosteudella kuormitettaessa.

Keksinnön mukaisilla säteilyn avulla kovettuvilla päällystysmassoilla on lisäksi se etu, että nämä päällystysmassat ovat kirkkaita ja siten niillä on optisten lasikuitujen päällystysaineina käytettäessä mahdollisimman vähäinen vaimennus viestin säteilytetyn intensiteetin suhteen.

Seuraavassa kuvataan nyt lähemmin keksinnön mukaisista päällystysmassaa:

Kalvoa muodostavina komponentteina käytettyjä di-etyleenisesti tyydyttymättömiä polyuretaaneja (A) voidaan saada saattamalla di- tai polyisosyanaatti reagoimaan ketjunpidennysaineen kanssa, joka on diolien/polyolien ja/tai diamiinien/polyamiinien ja/tai ditiolien/polytiolien ja/

5 tai alkanoliamiinien ryhmästä, ja sen jälkeen saattamalla jäljellä olevat vapaat isosyanaattiryhmät reagoimaan vähintään yhden muiden etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihapponen hydroksialkyyliakrylaatin tai hydroksialkyyliesterin kanssa. Ketjunpidennysaineiden, di- tai polyisosyanaatin ja etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon hydroksialkyyliesterien määrät valitaan siten, että

10 1) NCO-ryhmien ekvivalenttisuhte ketjunpidennysaineen reaktiivisiin ryhmiin (hydroksyyli-, amino- tai merkapttyyliryhmät) on välillä 3:1 - 1:2, edullisesti 2:1 ja

15 2) etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihapponen hydroksialkyyliestereiden OH-ryhmiä on stoikiometrisen määrä isosyanaatin ja ketjunpidennysaineen esipolymeerin vielä vapaiden isosyanaattiryhmien suhteen.

Lisäksi on mahdollista valmistaa polyuretaaneja (A), niin että ensin osa di- tai polyisosyanaatin isosyanaattiryhmistä saatetaan reagoimaan etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon vähintään yhden hydroksialkyyliesterin kanssa ja jäljellä olevat isosyanaattiryhmät saatetaan sitten reagoimaan ketjunpidennysaineen kanssa. Myös tässä tapauksessa valitaan ketjunpidennysaineen, isosyanaatin ja tyydyttymättömien karboksyylihapponen hydroksialkyyliesterien määrät niin, että NCO-ryhmien ekvivalenttisuhte ketjunpidennysaineen reaktiivisiin ryhmiin on välillä 3:1 - 1:2, edullisesti 2:1, ja jäljellä olevien NCO-ryhmien ekvivalenttisuhte hydroksialkyyliesterin OH-ryhmiin on 1:1. On itsestään selvää, että myös näiden molempien menetelmien kaikki välimuodot ovat mahdollisia.

25 30 Esimerkiksi osa di-isosyanaatin isosyanaattiryhmistä voidaan saattaa ensin reagoimaan diolin kanssa, sen jälkeen toinen osa isosyanaattiryhmistä saatetaan reagoimaan etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon hydroksialkyyliesterin kanssa ja välittömästi tämän jälkeen jäljellä

olevat isosyanaattiryhmät voivat reagoida diamiinin kanssa.

5 Nämä erilaiset polyuretaanien valmistusmenetelmät ovat tunnettuja (vrt. esim. EP-hakemusjulkaisu 204 161), eivätkä ne sen vuoksi tarvitse tarkempaa kuvausta.

Polyuretaanien A valmistukseen sopivia ovat aromaattiset, alifaattiset ja sykloalifaattiset di- ja polyisosyanaatit, kuten esimerkiksi 2,4-, 2,6-toluyleenidiiisosyanaatti ja niiden seokset, 4,4'-difenyylimetaanidiiisosyanaatti, m-fenyleeni-, p-fenyleeni-, 4,4'-difenyylimetaani-, 1,5-naftaliini-, 1,4-naftaliini-, 4,4'-toluidiini, ksylyleenidiiisosyanaatti sekä substituoidut aromaattiset systeemit, kuten esimerkiksi dianisidiinidiiisosyanaatit, 4,4'-difenyylieetteridiiisosyanaatit tai klooridifenyleenidiiisosyanaatit ja useampifunktionaaliset aromaattiset isosyanaatit, kuten esimerkiksi 1,3,5-tri-isosyanaatobentseeni, 4,4'-, 4"-tri-isosyanaattitrifenyylimetaani, 2,4,6-tri-isosyanaattitolueeni ja 4,4'-difenyylidimetyylimetaani-2,2', 5,5-tetraisosyanaatti; sykloalifaattiset isosyanaatit, kuten esimerkiksi 1,3-syklopentaani-, 1,4-sykloheksaani-, 1,2-sykloheksaani, 4,4'-metyleenibis(sykloheksyyli-isosyanaatti) ja isoforonidiiisosyanaatti; alifaattiset isosyanaatit, kuten esimerkiksi trimetyyleeni-, tetrametyyleeni-, pentametyyleeni-, heksametyyleeni-, trimetyyliheksametyyleeni-1,6-di-isosyanaatti ja tris-heksametyleenitri-isosyanaatti sekä EP-hakemusjulkaisussa 204 161 palstalla 4 riveillä 42 - 49 kuvatut dimeerisistä rasvahoista johdetut di-isosyanaatit.

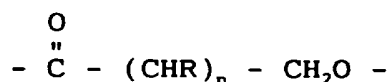
30 Edullisesti käytetään 2,4- ja 2,6-toluyleenidiiisosyanaattia, 4,4'-difenyylimetaanidiiisosyanaattia, heksametyleenidiiisosyanaattia, isoforonidiiisosyanaattia ja 4,4'-metyleenibis(sykloheksyyli-isosyanaattia).

35 Esimerkkejä sopivista di- ja polyoleista ovat esimerkiksi etyleeniglykoli, propyleeniglykoli-1,2 ja 1,3-butaanidiolit, pentaanidiolit, neopentyyliglykoli, heksaa-

nidiolit, 2-metyylipentaanidioli-1,5, 2-etyyllibutaanidioli-1,4, dimetylolisykloheksaani, glyseriini, trimetylolietaani, trimetylolipropaani ja trimetylolibutaani, erytriitti, mesoerytriitti, arabiitti, adoniitti, ksyliitti, 5 manniitti, sorbiitti, dulsiitti, heksaanitrioli, (poly)-pentaerytritoli; lisäksi monoeetterit, kuten dietyleeniglykoli ja dipropyleeniglykoli sekä polyeetterit, mainittujen polyolien ja alkyleenioksidien adduktit. Esimerkkejä alkyleenioksidaista, jotka sopivat näiden polyolien polyadditioon polyeettereiden muodostuessa, ovat etyleenioksidi, 10 propyleenioksidi, butyleenioksidi ja styreenioksidi. Näitä polyadditiotuotteita pidetään tavallisesti polyeettereinä, joilla on pääteryhminä hydroksyyli ryhmiä. Ne voivat olla suoraketjuisia tai haaroitettuneita. Esimerkkejä sellaisista polyeettereistä ovat polyoksietyleeniglykolit, 15 joiden moolimassa on 200 - 4 000, polyoksipropyleeniglykolit, joiden moolimassa on 200 - 4 000, polyoksitrimetyleeniglykoli, polyoksiheksametyleeniglykoli, polyoksinonametyleeniglykoli, polyoksidekametyleeniglykoli, polyoksido- 20 dekametyleeniglykoli ja niiden seokset. Muita polyoksialkyleeniglykolieetterityyppejä voidaan myös käyttää. Sopivia polyeetteripolyoleja ovat myös ne, joita saadaan saattamalla sellaiset polyolit kuin etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, 1,4-butaanidioli, 1,3-butaanidioli, 1,6-heksaanidioli ja niiden seokset; glyseriini- 25 nitrimetylolietaani, trimetylolipropaani, 1,2,6-heksaanitrioli, dipentaerytriitti, tripentaerytriitti, polypentaerytriitti, metyyli-glukosidit ja sakkaroosi reagoimaan alkyleenioksidien, kuten etyleenioksidin, propyleenioksidin tai niiden seosten kanssa. Esimerkkejä sopivista polyeetteridioleista ovat myös tetrahydrofuraanin tai butyleenioksidin polymerointituotteet. Käyttökelpoisia ovat lisäksi myös polyesteripolyolit, edullisesti polyesteridio- 30 lit, joita voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla reagoimaan jo mainitut glykolit dikarboksyylilihapojen, kuten 35

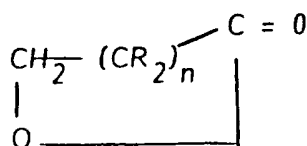
esimerkiksi ftaalihapon, isoftaalihapon, heksahydroftaali-
hapon, adipiinihapon, atselaiini-, sebaasiini-, maleiini-,
glutaari-, tetraklooriftaalihapon ja heksaklooriheptaa-
nidikarboksyylihapon kanssa. Näiden happojen sijasta voi-
5 daan käyttää myös niiden anhydridejä, mikäli niitä on ole-
massa.

Käyttökelpoisia ovat myös polykaprolaktonidiolit ja
-triolit. Näitä tuotteita saadaan esimerkiksi saattamalla
epsilon-kaprolaktoni reagoimaan diolin kanssa. Sellaaisia
10 tuotteita on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 169 945.
Polylaktonipolyoleille, joita saadaan tämän reaktion avul-
la, on tunnusomaista pääteryhmänä olevan hydroksyyli-ryhmän
läsnäolo ja toistuvat polyesteriosuudet, jotka ovat peräi-
sin laktonista. Nämä toistuvat molekyylin osat voivat vas-
15 tata kaavaa



20 jossa n on edullisesti 4 - 6 ja substituentti on vety,
alkyyli-ryhmä, sykloalkyyli-ryhmä tai alkoksiryhmä, jolloin
mikään substituentti ei sisällä useampia kuin 12 hiiliato-
mia ja hiiliatomien kokonaislukumäärä laktonirenkaan subs-
tluentissa ei ole suurempi kuin 12.

25 Lähtöaineena käytetty laktoni voi olla mielivaltai-
nen laktoni tai laktonien mielivaltainen yhdistelmä, jol-
loin tämän laktonin tulisi sisältää renkaassa vähintään 6
hiiliatomia, esimerkiksi 6 - 8 hiiliatomia, ja jolloin vä-
hintään kahden vetysubstituentin tulisi olla siinä hiili-
30 atomissa, joka on liittynyt renkaan happiryhmään. Lähtö-
aineena käytettyä laktonia voidaan esittää seuraavalla
yleisellä kaavalla:



jossa merkinnoilla n ja R on jo annettu merkitys. Keksin-
nön yhteydessä polyesteridiolien valmistuksessa edulliset
laktonit ovat kaprolaktoneja, joissa n :llä on arvo 4.
Edullisin laktoni on substituoitu epsilon-kaprolaktoni,
5 jossa n :llä on arvo 4 ja kaikki R -substituentit tarkoitta-
vat vetyä. Tämä laktoni on erityisen edullinen, koska sitä
on käytettävissä suuria määriä ja sen avulla saadaan erin-
omaisia ominaisuuksia. Lisäksi voidaan käyttää erilaisia
muuta laktoneita yksin tai yhdistelmänä.

10 Esimerkkejä laktonin kanssa reagoivista sopivista
alifaattisista dioleista ovat jo edellä karboksyylihap-
pen kanssa reagointiin sopiviksi esitetyt diolit.

Esimerkkejä sopivista amiineista ovat etyleenidi-
amiini, tri-, tetra-, penta-, heksa-, hepta-, nona-, deka-
15 ja dodekametyleenidiamiini, 2,2,4- tai 2,4,4-trimetyyli-
heksametyleenidiamiini, propyleenidiamiini sekä vastaavat
polyalkyleenidiamiinit, joiden moolimassa on 200 - 4 000,
esimerkiksi polyoksietyleenidiamiini, polyoksipropyleeni-
diamiini, polyoksitetrametyleenidiamiini, 1,3- ja 1,4-bu-
20 tyleenidiamiini, isoforonidiamiini, 1,2- ja 1,4-diamino-
sykloheksaani, 4,4'-diaminosykloheksyylimetaani, bis-(3-
metyyli-4-aminosykloheksyyli)metaani, 2,2-bis-(4-aminosyk-
loheksyyli)propaani, 4,7-dioksadekaani-1,10-diamiini, 4,9-
dioksadodekaani-1,12-diamiini, 7-metyyli-4-, 10-dioksatri-
25 dekaani-1,13-diamiini, nitriilitris(etaaniamiini), etano-
liamiini, propanoliamiini, N-(2-aminoetyyli)etanoli, poly-
eetteripolyamiinit, bis-(3-aminopropyyli)metyyliamiini,
3-amino-1-(metyyliamino)propaani, 3-amino-1-(sykloheksyy-
liamino)propaani, N-(2-hydroksietyyli)etyleenidiamiini,
30 tris-(2-aminoetyyli)amiini sekä polyamiinit, joilla on
kaava $H_2N-(R_2-NH)-_nR_1-NH_2$. n on kokonaisluku välillä 1 - 6,
edullisesti 1 - 3. R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia alky-
leeniryhmiä tai sykloalkyleeniryhmiä tai eetteriryhmiä si-
sältäviä alkyleeniryhmiä, joissa on 2 - 6, edullisesti 2 -
35 4 C-atomia. Esimerkkejä sellaisista polyalkyleenipolyamii-

neista ovat dietyleenitriamiini, trietyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, dipropyleenitriamiini, tripropyleenitetramiini, tetrapropyleenipentamiini ja dibutyleenitriamiini.

5 Ketjunpidennysaineina käyttökelpoisia ovat myös di- ja polytiolit, kuten esimerkiksi ditioetyleeniglykoli, 1,2- ja 1,3-propaaniditioli, butaaniditiolit, pentaaniditiolit, heksaaniditiolit sekä muut esitettyjen di- ja polyolien S-H-analogiset yhdisteet.

10 Etyleenisesti tyydyttymättömien ryhmien liittämiseksi polyuretaaniin sopivia ovat etyleenisesti tyydyttymättömien karboksyylihapojen hydroksialkyyliesterit, kuten esimerkiksi hydroksietyyliakrylaatti, hydroksipropyliakrylaatti, hydroksibutyyliakrylaatti, hydroksiamyyliakrylaatti, hydroksiheksyyliakrylaatti, hydroksioktyyliakrylaatti sekä vastaavat metakryyli-, fumaari-, maleiini-, itakoni-, krotoni- ja isokrotonihapon hydroksialkyyliesterit.

20 Tyydyttymätöntä polyuretaania käytetään päällystysmassoissa määränä 56 - 89 paino-%.

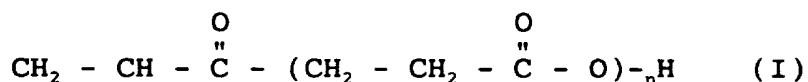
Juuri kuvatun polyuretaanin A lisäksi keksinnön mukainen päällystysaine sisältää vielä 3 - 30 paino-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä B. Keksinnölle on olennaista, että komponentti B koostuu ainakin osittain, edullisesti 50 - 100-painoprosenttisesti yhdestä tai useammasta karboksyyli-ryhmiä sisältävästä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä. Tämän kanssa yhdessä voidaan mahdollisesti käyttää vielä muita etyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä, jolloin näiden monomeerien määrä on valittava niin, että komponentin B kokonaismäärä on 3 - 30 paino-%. Erityisen edullisia päällystysmassoja saadaan, kun päällystysmassa sisältää 5 - 18 paino-% päällystysmassan kokonaispainosta yhtä tai useampaa karboksyyli-ryhmiä sisältävää etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä. On itsestään selvää, että myös tässä tapauksessa voi-

35

daan lisätä mahdollisesti vielä muita etyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä, jolloin näiden monomeerien määrä on valittava niin, että etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien (komponentti B) kokonaispitoisuus on korkeintaan 30 paino-%.

Esimerkkejä komponentiksi B sopivista karboksyyli-ryhmiä sisältävistä etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereistä ovat -karboksietyyliakrylaatti, jolla on kaava (I), jossa n on keskimäärin 1,

10



akryylihappo, metakryylihappo, fumaari-, maleiini-, undekeen-, krotoni-, isokrotoni-, kanelihappo.

Jos akryylihappoa käytetään karboksyyli-ryhmiä sisältävänä monomeerinä, akryylihappoa käytetään edullisesti yhdessä jonkin muun karboksyyli-ryhmiä sisältävän monomeerin kanssa.

Edullisesti käytetään β -karboksietyyliakrylaattia, jolla on kaava (I), jossa n on keskimäärin 1.

Esimerkkeinä monomeereistä, joita voidaan mahdollisesti käyttää karboksyyli-ryhmiä sisältävän tai sisältävien monomeerien kanssa, mainittakoon etoksietoksietyyliakrylaatti, N-vinyylipyrrolidoni, fenoksietyyliakrylaatti, dimetyyliaminoetyyliakrylaatti, hydroksietyyliakrylaatti, butoksietyyliakrylaatti, isobornyyliakrylaatti, dimetyyliakryyliamidi ja disyklopenta-akrylaatti. Sopivia ovat lisäksi di- ja polyakrylaatit, kuten esimerkiksi butaani-dioliakrylaatti, trimetylolipropaanidi- ja triakrylaatti, pentaerytriittidiakrylaatti sekä EP-hakemusjulkaisussa 250 631 kuvatut, pitkäketjuiset suoraketjuiset diakrylaatit, joiden moolimassa on 400 - 4 000, edullisesti 600 - 2 500. Molemmat akrylaattiryhmät voivat olla esimerkiksi polyoksibutyleenirakenteen erottamia. Käyttökelpoisia ovat

35

lisäksi 1,12-dodekyylidiakrylaatti ja reaktiotuote, joka muodostuu 2 moolista akryylihappoa ja 1 moolista dimeeristä rasva-alkoholia, jossa on tavallisesti 36 C-atomia. Sopivia ovat juuri kuvattujen monomeerien seokset.

5 Yhdistämiseen karboksyyli-ryhmiä sisältävän monomeerin kanssa käytetään edullisesti N-vinyylipyrrolidonia, fenoksietyyliakrylaattia, trimetylolipropaanitriakrylaattia, isobornyyliakrylaattia sekä näiden monomeerien seoksia.

10 Keksinnön mukaisissa päällystysmassoissa määränä 0,5 - 8 paino-%, edullisesti 2 - 5 paino-% käytetty fotoinitiaattori vaihtelee päällystysaineen kovettamiseen käytetyn säteilyn mukaan (UV-säteily, elektronisäteily, näkyvä valo). Edullisesti keksinnön mukaiset päällystysmassat
15 kovetetaan UV-säteilyn avulla. Tässä tapauksessa käytetään tavallisesti ketoniperustaisia fotoinitiaattoreita, esimerkiksi asetofenonia, bentsofenonia, dietoksiasetofenonia, m-klooriasetofenonia, propiofenonia, bentsoinia, bentsiiliä, bentsiilidimetyyliketaaalia, antrakinia, tioksantonia ja tiksantonijohdoksia sekä erilaisten fotoinitiatoreiden seoksia.
20

Muuna keksinnölle oleellisena ainesosana päällystysmassat sisältävät 0,05 - 6,0 paino-%, edullisesti 1,2 - 2,0 paino-% epoksidiryhmiä sisältävää alkoksisilaania.
25 Edullisesti käytettyjä alkoksisilaaneja ovat 2-(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrietoksisilaani, gamma-glysidyylioksi-propyyli-trimetoksisilaani ja 3,4-epoksibutyylitrietoksisilaani. Nämä alkoksisilaanit ovat kaupallisia tuotteita eikä niitä tarvitse sen vuoksi selvittää lähemmin.

30 Keksinnön mukaiset päällystysmassat voivat lisäksi mahdollisesti sisältää vielä muita tavallisia apu- ja lisäaineita tavallisina määrinä, edullisesti 0,05 - 10 paino-% päällystysmassan massan suhteen. Esimerkkejä sellaisista aineista ovat juoksutusaineet ja pehmittimet. Päällystysmassat voidaan levittää lasipinnalle tunnettujen
35

levitysmenetelmien avulla, kuten esimerkiksi sumuttamalla, valssaamalla, virtauksen avulla, upottamalla, raakeloimalla tai sivelemällä.

5 Lakkakalvojen kovettaminen suoritetaan säteilyttämällä, edullisesti UV-säteilyllä. Laitteistot ja olosuhteet näille kovetusmenetelmille ovat kirjallisuudesta tunnettuja (vrt. esimerkiksi R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, Lontoo, U.K. 1984) eikä niitä
10 tarvitse kuvata lähemmin.

Tämän keksinnön kohteena on myös menetelmä lasipinnan päällystämiseksi, jossa

I. levitetään säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa, joka sisältää

15 A) 56 - 89 paino-% vähintään yhtä mahdollisesti urearyhmiä sisältävää, dietyleenisesti tyydyttymätöntä polyuretaania,

B) 3 - 30 paino-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä,

20 C) 0,5 - 8 paino-% vähintään yhtä fotoinitiaattoria sekä

D) 0,05 - 6 paino-% alkoksisilaania,
jolloin komponenttien A - D paino-osuuksien summa on kulloinkin 100 paino-%.

25 II. Päällystysmassa kovetetaan UV- tai elektronisäteilyn avulla.

Menetelmä on tunnettu siitä, että

1) komponenttina B käytetään yhtä tai useampaa karboksyyli-ryhmiä sisältävää, etyleenisesti tyydyttymätöntä
30 monomeeria, mahdollisesti yhdessä muiden etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien kanssa ja

2) komponenttina D käytetään epoksidiryhmiä sisältävää alkoksisilaania.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn päällystysaineen sekä tämän menetelmän toteuttamisen lähemmäksi
35

kuvaamiseksi viitataan tämän selitysosan sivuihin 5 - 13. Keksinnön mukainen menetelmä sopii erityisen hyvin optisten lasikuitujen päällystämiseen. Erityisesti käytettäessä optisia lasikuituja valojohteina on tärkeää, että pinnan
5 suojaksi käytetyillä päällystysmassoilla on hyvä tarttuvuus lasipintaan myös kosteudella kuormitettaessa. Päällysteen tartunnan väheneminen kosteuskuormituksen jälkeen - jota ei voida välttää käytettäessä lasikuituja valojohteina - (esimerkiksi kytkentäasemilla lasikuidut ovat
10 vapaana ilmassa) johtaa lakkavaurioihin lasikuitupinnalla. Tämä sen jälkeen suojaamaton pinta voi nyt vaurioitua esimerkiksi pölyhiukkasten avulla hyvin helposti, mikä johtaa optisten ominaisuuksien vähenemiseen. Juuri keksinnön mukaisen menetelmän ja keksinnön mukaisten päällystysmassojen avulla on kuitenkin mahdollista välttää näitä haittoja
15 ja saada käyttöön päällysteitä, joilla on erittäin hyvä tarttuvuus myös kosteuskuormituksen jälkeen.

Keksinnön mukaiset päällystysmassat voidaan tällöin levittää lasikuiduille joko yksikerroslakkauksena tai kaksikerroslakkauksen pohjustukseksi. Sopivia pintalakkoja
20 kaksikerroslakkaukseen on kuvattu esimerkiksi EP-patenttijulkaisussa 114 982.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavissa esimerkeissä. Kaikki osuuksia ja prosenttilukuja osoittavat arvot
25 ovat massan suhteen, ellei erikseen ole toisin ilmoitettu.

Esimerkki 1 (vertailu)

Tunnettujen menetelmien mukaisesti (vrt. esimerkiksi EP-patenttijulkaisu 114 982) valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa, joka koostuu 75,8
30 osasta tyydyttymätöntä polyuretaania, 9,2 osasta trimetylolipropaanitriakrylaattia, 12 osasta fenoksietyyliakrylaattia, 0,5 osasta bentsiilidimetyyliakrylaattia ja 2,5 osasta bentsofenonia, niin että trimetylolipropaanitriakrylaatin ja fenoksietyyliakrylaatin läsnä ollessa 4 moolia
35 4,4'-metyleenibis(sykloheksyyli-isosyanaattia) saatetaan

ensin reagoimaan 2 moolin kanssa polyoksipropyleeniglykolia (moolimassa 1 000). Tämä saatu välituote saatetaan reagoimaan 2 moolin kanssa 2-hydroksietyyliakrylaattia ja sen jälkeen 1 moolin kanssa polyoksipropyleenidiamiinia (moolimassa 230). Sen jälkeen seokseen lisätään fotoinitiaattorit. Hyvin puhdistetut (ennen kaikkea rasvattomat) lasilevyt (leveys x pituus = 98 x 151 mm) liimataan reunasta Tesakrepp^R-liimanauhalla nro 4432 (leveys 19 mm) ja päällystysmassa raakeloidaan (kuivan kalvon paksuus 180 µm). Kovettaminen suoritetaan UV-säteilytyslaitteella, joka on varustettu kahdella Hg-keskipainesäteilijällä, joiden molempien teho on 80 W/cm, käyttäen nauhanopeutta 40 m/min, suorittamalla kaksi ajoa puolella teholla (= 40 W/cm). Säteilytetty annos on tällöin 0,08 J/cm² (mittattu annosmittarilla, UVICURE, System EIT, valmistaja Eltosch).

Heti tämän jälkeen tarttuvuutta kokeillaan seuraavasti:

- Kalvon alkupäästä irrotetaan terällä varovasti jonkin verran.
- Liimanauhan avulla kiinnitetään lankasilmukka irrotettuun kalvonosaan.
- Ripustetaan jousivaaka ja vedetään mahdollisimman tasaisella nopeudella oikeassa kulmassa.
- Tarvittava vetovoima luetaan grammoina mitta-asteikolta.

Tartuntakokeen tulkinta suoritetaan käyttäen rinnakkaismäärittelyksistä saatujen arvojen keskiarvoja ja tutkitaan hyvien (= suurten) tartunta-arvojen toistettavuus käyttäen useita toistoja.

Tartuntakokeen tulos on esitetty taulukossa 2. Tämän suoritettun tartuntakokeen lisäksi on DIN 55 289:n mukainen rullakuorintakoe mahdollinen, mutta sitä ei kuitenkaan suoritettu. Tarttuvuuden tutkimiseksi kosteuskuormituksen jälkeen lasilevyjä varastoitiin lisäksi heti kovet-

tamisen jälkeen 12 tuntia sopivissa sääkaapeissa, joissa on määrätty ilmankosteus, 90 % suhteellista kosteutta (r.F) (vastaa DIN-normia 50005) huoneenlämpötilassa (25 °C). Heti käsittelyn päätyttyä suoritetaan vetokoe
5 jousivaa'alla samalla tavalla kuin tartuntakoe heti säteilytyksen jälkeen.

Tartuntakokeen tulkinta suoritetaan myös tässä tapauksessa muodostamalla rinnakkasimääritysten keskiarvo. Hyvillä (suurilla) tartunta-arvoilla suoritetaan ainakin
10 kaksi toistomittausta toistettavuuden määrittämiseksi. Myös tämän kokeen tulos on esitetty taulukossa 2.

Ikkunalasille suoritettu tartunnan kokeilu antaa laboratoriomenetelmänä hyviä, luotettavia tuloksia. Tätä menetelmää käyttävät myös lasikuidun valmistajat, koska se
15 antaa käytännönläheisiä arvoja, jotka pitävät erittäin hyvin yhtä optisille lasikuiduille (kuitujen tyypillinen paksuus 125 µm) saatavien tartuntaarvojen kanssa.

Esimerkki 2 (vertailu)

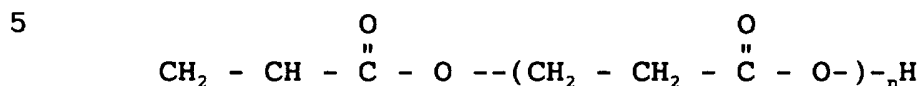
Vertailuesimerkin 1 mukaisesti valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysaine, joka perustuu tyydyttymättömään polyuretaaniin. Erotuksena vertailuesimerkkiin 1 päällystysaine sisältää lisäksi 2 paino-osaa gamma-glysidyylioksiipropyylitrimetoksisilaania.
20

Vertailuesimerkin 1 mukaisesti tämä päällystysaine levitetään raakelin avulla lasilevyille (kuivan kalvon paksuus 180 µm) ja kovetetaan elohopea-keskipainehöyrylam-
25 pun avulla (annosteho myös 0,08 J/cm²). Heti päällystysaineen kovettumisen jälkeen sekä 12 tunnin varastoinnin jälkeen 90 prosentin suhteellisessa ilmankosteudessa huoneen-
30 lämpötilassa mitataan vertailuesimerkissä 1 kuvatulla tavalla päällysteen tarttuvuus. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 3 (vertailu)

Vertailuesimerkin 1 mukaisesti valmistetaan tyydyttymättömään polyuretaaniin perustuva säteilyn vaikutukses-
35

ta kovettuva päällystysaine, mutta erona on se, että 12 osan sijasta fenoksietyyliakrylaattia nyt käytetään 12 osaa β -karboksietyyliakrylaattia, jolla on kaava



jossa n on keskimäärin 1, (kaupallinen tuote "SIPOMER B-CEA", valmistaja ALCOLAC). Tartuntakokeen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 4

Esimerkin 3 mukaisesti valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva tyydyttymättömään polyuretaaniin ja β -karboksietyyliakrylaattiin perustuva päällystysaine. Erona esimerkkiin 3 päällystysaine sisältää lisäksi 2 osaa gamma-glysidyylioksiipropyylitrimetoksisilaania. Tartuntakokeen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 5

Esimerkin 3 mukaisesti valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysaine, joka erona esimerkkiin 3 sisältää lisäksi 2 osaa 2-(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrietoksisilaania. Tartuntakokeen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 6 (vertailu)

Esimerkin 3 mukaisesti valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysaine, joka erona esimerkkiin 3 sisältää lisäksi 2 osaa N- β -aminoettyyli-gamma-aminopropyylitrimetoksisilaania. Tartuntakokeen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 7 (vertailu)

Vertailuesimerkin 1 mukaisesti valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva tyydyttymättömään polyuretaaniin perustuva päällystysaine, mutta erona on se, että 12 osan sijasta fenoksietyyliakrylaattia nyt käytetään 12

osaa akryylihappoa. Tartuntakokeen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Esimerkki 8

- 5 Esimerkin 7 mukaisesti valmistetaan säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysaine, joka erona esimerkkiin 7 sisältää lisäksi 2 paino-osaa gamma-glysidyylioksiopropyli-trimetoksisilaania.

Taulukko 1 Päälylystysmassojen koostumus

Esimerkki	1	2	3	4	5	6	7	8
Tyydyttymätön polyuretaani ¹⁾	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8
Trimetylolipropaanitriakrylaatti	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2
Fenoksietyyliakrylaatti	12	12	-	-	-	-	-	-
-karboksietyyliakrylaatti	-	-	12	12	12	12	-	-
Akryylihapo	-	-	-	-	-	-	12	12
Bentsiilidimetyyliketaali	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bentsofenoni	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Alkoksisisilaani ^{1) 2)}	-	2,0	-	2,0	-	-	-	2,0
Alkoksisisilaani ^{2) 3)}	-	-	-	-	2,0	-	-	-
Alkoksisisilaani ^{3) 4)}	-	-	-	-	-	2,0	-	-

Selityksiä taulukkoon 1

- 1) Polyuretaanin valmistus on kuvattu esimerkis-
sä 1.
- 2) Gamma-glysidyylioksiopropyylitrimetoksisilaani
- 5 3) 2-(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrietoksisilaani
- 4) N- β -aminoetyyli-gamma-aminopropyylitrimetoksisilaani

Taulukko 2 Tarttuvuuskokeen tulokset

Esimerkki	Tarttumista parantava aine (D)	Tarttuvuus ko- vettamisen jäl-	Tarttuvuus 90 % (kg)	Tarttuvuus 12 h, suht.kosteus
1	-	1 000 - 1 100	25	
2	Gamma-glysidyylioksi-propyyli-trime- toksisilaani	1 000 - 1 100	50 - 100	
3	-	1 100 - 1 200	20 - 50	
4	Gamma-glysidyylioksi-propyyli-trime- toksisilaani	1 200 - 1 400	800 - 850	
5	2-(3,4-epoksisisykloheksyyli)etyyli- trietoksisilaani	1 200 - 1 400	800 - 850	
6	N-β-aminoetyyli-gamma-aminopropyyli- trimetoksisilaani ¹⁾	1 000 - 1 200	850 - 950	
7	-	1 000 - 1 100	50 - 100	
8	Gamma-glysidyylioksi-propyyli-trime- toksisilaani	1 000 - 1 200	800 - 850	

¹⁾ Päällystysaine samea

Esimerkeistä 1 - 8 käy ilmi, että käytettäessä epoksidiryhmiä sisältäviä alkoksisilaaneja yhdessä karboksyyliiryhmiä sisältävien etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien kanssa reaktiivisen laimentimen komponenttina (esimerkit 4, 5, 8) saadaan päällystysaineita, jotka ovat kirkkaita ja johtavat päällysteisiin, joissa ei esiinny lainkaan tai esiintyy vain vähäistä tarttuvuuden vähenemistä kosteuskuormituksen jälkeen, kun taas käytettäessä reaktiivisena laimentimena epoksidiryhmiä sisältäviä alkoksisilaaneja ilman karboksyyliiryhmiä sisältävien monomeerien käyttöä (esimerkki 2) ja käytettäessä reaktiivisena laimentimena vain karboksyyliiryhmiä sisältäviä monomeerejä ilman yhdistämistä epoksidiryhmiä sisältäviin alkoksisilaaneihin (esimerkit 3 ja 7), on havaittavissa huomattava tarttuvuuden väheneminen kosteuskuormituksen yhteydessä. Käytettäessä karboksyyliiryhmiä sisältäviä monomeerejä reagoivana laimentimena yhdessä muiden tunnettujen tarttumista edistävien aineiden, esimerkiksi amiinifunktiollisten alkoksisilaanien kanssa, on kosteuskuormituksen jälkeen tosin havaittavissa vielä hyvin vähäistä tarttuvuuden vähenemistä tai sitä ei havaita lainkaan, mutta nämä päällystysaineet ovat sameita eivätkä sovi sen vuoksi optisten lasikuitujen päällystykseseen (esimerkki 6).

Patenttivaatimukset

1. Lasipintojen päällystykseen tarkoitettu neste-
mäinen, säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa,
5 joka sisältää

A) 56 - 89 paino-% vähintään yhtä mahdollisesti
urearyhmiä sisältävää, dietyleenisesti tyydyttymätöntä
polyuretaania,

10 B) 3 - 30 paino-% vähintään yhtä etyleenisesti tyy-
dyttymätöntä monomeeriä,

C) 0,5 - 8 paino-% vähintään yhtä fotoinitiattoa
sekä

D) 0,05 - 6 paino-% alkoksisilaania,
jolloin komponenttien A - D paino-osuuksien summa
15 on kulloinkin 100 paino-%, t u n n e t t u siitä, että

1) komponenttina B käytetään yhtä tai useampaa kar-
boksyyli-ryhmiä sisältävää, etyleenisesti tyydyttymätöntä
monomeeria, mahdollisesti yhdessä muiden etyleenisesti
tyydyttymättömien monomeerien kanssa ja

20 2) komponenttina D käytetään epoksidiryhmiä sisäl-
tävää alkoksisilaania.

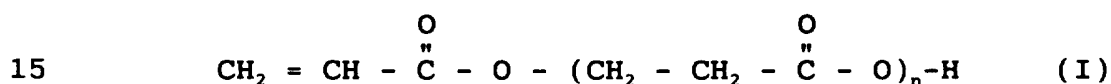
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen päällystysmassa,
t u n n e t t u siitä, että komponenttia D käytetään mää-
ränä 1,2 - 2,0 paino-%, jolloin komponenttien A - D paino-
25 osuuksien summa on kulloinkin 100 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen päällystys-
massa, t u n n e t t u siitä, että komponenttina D käy-
tetään gamma-glysidyylioksi-*propyylitrimetoksisilaania* tai
2-(3,4-epoksisykloheksyyli)etyylitrietoksisilaania tai
30 3,4-epoksibutyylitrietoksisilaania.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen pääl-
lystysmassa, t u n n e t t u siitä, että komponentti B
koostuu 50 - 100-prosenttisesti yhdestä tai useammasta
karboksyyli-ryhmiä sisältävästä etyleenisesti tyydyttymät-
35 tömästä monomeeristä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen päällystysmassa, t u n n e t t u siitä, että päällystysmassa sisältää 5 - 18 paino-% päällystysmassan kokonaispainosta yhtä tai useampaa karboksyyliiryhmiä sisältävää etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä ja mahdollisesti muita etyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä, jolloin monomeerien kokonaismäärä on korkeintaan 30 paino-% päällystysmassan kokonaispainosta.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen päällystysmassa, t u n n e t t u siitä, että komponenttina B käytetään ainakin osaksi β -karboksietyyliakrylaattia, jolla on kaava (I)



jossa n on keskimäärin 1.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen päällystysmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi vähintään yhtä synergistiä ja/tai tavallisia apu- ja lisäaineita.

8. Menetelmä lasipinnan päällystämiseksi, jossa

I) levitetään säteilyn vaikutuksesta kovettuva päällystysmassa ja

25 II) päällystysmassa kovetetaan UV- tai elektronisäteilyn avulla,

t u n n e t t u siitä, että levitetään jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen päällystysmassa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,

30 t u n n e t t u siitä, että lasipinta on optisen lasikuidun pinta.

10. Optinen lasikuitu, t u n n e t t u siitä, että se on päällystetty jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisella päällystysmassalla.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukaisen optisen lasikuidun käyttö valojohdeena.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisen, säteilyn vaikutuksesta kovettuvan päällystysmassan käyttö
5 optisten lasikuitujen päällystykseseen.

Patentkrav

1. Flytande, genom bestrålning hårdbar beläggnings-
massa för beläggning av glasytor, vilken innehåller

5 A) 56 - 89 vikt-% av åtminstone en, eventuellt
ureagrupphaltig, dietyleniskt omättad polyuretan,

 B) 3 - 30 vikt-% av åtminstone en etyleniskt omät-
tad monomer,

10 C) 0,5 - 8 vikt-% av åtminstone en fotoinitiator
och

 D) 0,05 - 6 vikt-% av en alkoxisilan,

varvid summan av komponenternas A - D viktandelar i
varje enskilt fall uppgår till 100 vikt-%, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att man

15 1) som komponent B använder en eller flera kar-
boxylgrupphaltiga, etyleniskt omättade monomerer, even-
tueellt tillsammans med andra etyleniskt omättade monomerer
och

20 2) som komponent D använder en epoxidgrupphaltig
alkoxisilan.

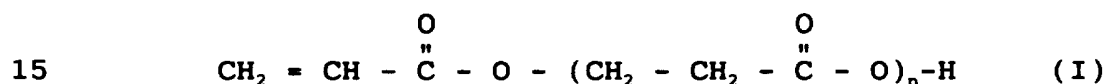
2. Beläggningsmassa enligt patentkravet 1, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att komponenten D används i en
mängd från 1,2 - 2,0 vikt-%, varvid summan av kompen-
ternas A - D viktandelar i varje enskilt fall uppgår till
25 100 vikt-%.

3. Beläggningsmassa enligt patentkravet 1 eller 2,
k ä n n e t e c k n a d därav att som komponent D används
gamma-glycidylloxipropyltrimetoxisilan eller 2-(3,4-epoxi-
cyklohexyl)etyltrietoxisilan eller 3,4-epoxibutyltri-
30 etoxisilan.

4. Beläggningsmassa enligt patentkravet 1, 2 eller
3, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten B till
50 - 100 vikt-% består av en eller flera karboxylgrupphal-
tiga etyleniskt omättade monomerer.

5. Beläggningssmassa enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att beläggningssmassan innehåller 5 - 18 vikt-%, beräknat på beläggningssmassans totalvikt, av en eller flera karboxylgrupphaltiga etyleniskt omättade monomerer och eventuellt ytterligare etyleniskt omättade monomerer, varvid monomerernas totala mängd utgör maximalt 30 vikt-%, beräknat på beläggningssmassans totalvikt.

6. Beläggningssmassa enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att som komponent B används åtminstone delvis β -karboxietylakrylat med formeln (I)



vari n har ett medelvärde av 1.

7. Beläggningssmassa enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller åtminstone en synergist och/eller sedvanliga hjälp- och tillsatsmedel.

8. Förfarande för beläggning av en glasyta, varvid I) en genom bestrålning hårdbar beläggningssmassa påförs och

II) beläggningssmassan härdas medelst UV- eller elektronstrålning, k ä n n e t e c k n a t därav, att en beläggningssmassa enligt något av patentkraven 1 - 6 påförs.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att glasytan är ytan på en optisk glasfiber.

10. Optisk glasfiber, k ä n n e t e c k n a d därav, att den belagts med en beläggningssmassa enligt något av patentkraven 1 - 7.

11. Användning av den optiska glasfibern enligt patentkravet 10 som ljusvågsledare.

12. Användning av den genom bestrålning hårdbara beläggningssmassan enligt något av patentkraven 1 - 7 för
5 beläggning av optiska glasfibrer.