



C (18) Patentti ja Rekisteri
Patent mottat 10 10 1992

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 255/02 // G 03F 7/26
(C 08F 255/02, 210:02, 218:04, 220:06)

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

| | |
|---|----------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansökning | 870357 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 27.01.87 |
| (24) Alkupäivä - Löpdag | 27.01.87 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 29.07.87 |
| (44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.08.92 |
| (32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet | |
| 28.01.86 DE 3602472 P | |

(71) Hakija - Sökande

1. BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Koch, Horst, Schliffgasse 22, 6711 Grosskarlbach, BRD, (DE)
2. Ziegler, Walter, Starenweg 15, 6803 Edingen-Neckarhausen, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

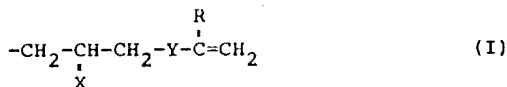
Polymerianalogisesti modifioituja polymeerejä
Polymeranalogiskt modifierade polymerer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB B 1376450 (C 08F 1/18), GB B 1378072 (G 03C 1/94), US A 3448089 (C 08F 27/12),
US A 4216302 (C 08F 8/34)

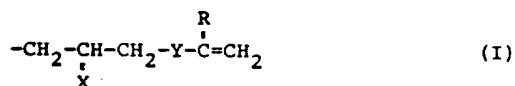
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee polymeerianalogisesti modifioituja happomuodossa tai suolojen muodossa olevia polymeeraatteja, jotka koostuvat eteenin, (met)akryylihapon ja vinyyliesterien, vinyylieetterien, (met)akrylaattien ja/tai (met)akryylihapoamidien sekapolymeeraatista, johon on polymeerianalogisella reaktiolla liitetty sivuketjuina olevia olefiinisesti tyydyttymättömiä ryhmiä, joilla on yleinen kaava I,



jossa X on hydroksi-, amino- tai merkaptoryhmä, Y on ester-, amidi-, eetteri- tai C₁₋₁₀-alkyleeniryhmä ja R on vetyatomi tai metyyli-ryhmä. Näitä polymeeraatteja voidaan käyttää fotopolymeeroituvien massojen, painolevyjen, kuvalaattojen ja fotoresistien valmistukseen.

Uppfinningen avser polymeranalogt modifierade polymerisat i syraform eller i form av sina salt och de består av ett sampolymerisat av etylen, (met)akrylsyra och vinylestrar, vinyletrar, (met)akrylat och/eller (met)akrylamider, och in i dessa genom polymeranalog omsättning införda sidobelägna, olefiniskt omättade rester med formeln I,



vari X är en hydroxi-, en amino- eller en merkaptogrupp, Y är en ester-, en amid-, en eter- eller en C₁₋₁₀-alkylengrupp och R är en väteatom eller en metylgrupp. Dessa polymerisat kan användas för framställning av fotopolymetiserbara massor, tryckplattor, klischeer och fotoresister.

Polymeerianalogisesti modifioituja polymeerejä

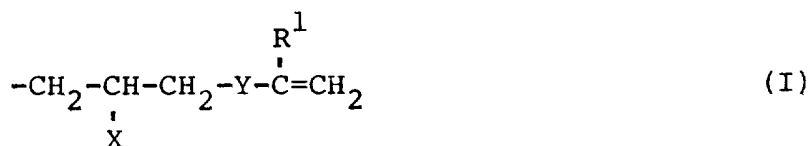
Keksintö koskee polymeerianalogisesti modifioituja happomuodossa tai suolojen muodossa olevia polymeerejä jotka koostuvat

A) sekapolymeeristä, joka on muodostunut

a₁) 30-70 paino-osasta eteeniä,

a₂) 5-40 paino-osasta akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa ja

a₃) 5-50 paino-osasta yhtä tai useampaa vinyyliesteriä, vinyylieetteriä, akryylihappoesteriä, metakryylihappoesteriä, akryylihappoamidia ja/tai metakryylihappoamidia; ja B) tähän polymeerianalogisella reaktiolla liitetyistä sivuketjuina olevista ryhmistä, joilla on yleinen kaava I,



jossa X on hydroksi-, amino- tai merkaptoryhmä;

Y on ester-, amidi-, eetteri- tai C₁₋₁₀-alkyleeniryhmä ja R¹ on vetyatomi tai metyyli-ryhmä, ja

C) mahdollisesti muista polymeerianalogisella reaktiolla liitetyistä sivuketjuina olevista ryhmistä, joilla on yleinen kaava II,



jossa R² on polaarinen ryhmä, vetyatomi tai lisäryhmä X.

Keksintö koskee lisäksi tällaisten polymeerianalogisesti modifioitujen polymeerien käyttöä valmistettaessa valon vaikutuksesta tapahtuvan polymeraation (fotopolymeraation) kautta verkkoutuvia massoja, painolevyjä, kuvalaattoja ja fotoresistejä sekä tällaisia polymeerejä käyttäen valmistettuja, valon avulla verkkoutettuja

painokehilöitä, kuvakehilöitä ja fotoresistejä.

Samankaltaista tyyppiä olevia polymeerianalogisesti modifioituja polymeerejä tunnetaan julkaisuista JP-A-76/144 445 ja JP-A-75/073 944. Näissä patenttijulkaisuissa kuvataan reaktiotuotteita, jotka muodostuvat, kun nestemäiset butadieenikumit, joiden moolimassa on 500-3000, reagoivat a) ensimmäisessä vaiheessa maleiinihappoanhydridin kanssa ja b) toisessa vaiheessa akryylihappoesterien kanssa, jotka sisältävät alkyyliryhmissään hydroksyyli- tai glysidyyli-ryhmiä. Niissä esitetään siten butadieenikumia, joissa on sivuketjuina olevia fotopolymeeroituja ryhmiä B ja sivuketjuina olevia karboksyyli-ryhmiä, ja joita käytetään painolevyjen ja kuvalaattojen valmistukseen. Sellaisissa polymeereissä on kuitenkin käyttötekniisiä epäkohtia: Ne ovat pienien moolimassojensa vuoksi nestemäisiä tai tahnamaisia ja sen vuoksi huonosti käsiteltävissä. Tältä pohjalta tehdyt valon vaikutuksesta verkkoutuvat massat ja painolevyt eivät ole mittastabiileja ja ovat tuskin varastoitavissa. Valon vaikutuksesta verkkoutuvat massat, painokehilöt, kuvakehilöt ja fotoresistit, jotka on valmistettu käyttäen sellaisia polymeerejä, ovat liimautuvia, termolabiileja eivätkä ne ole repäisylujia.

Esillä olevan keksinnön päämääränä oli korvata tunnetut polymeerianalogisesti modifioidut polymeerit uusilla lujilla, kumi-elastisilla ja tavanomaisiin liuottimiin liukoisilla polymeerianalogisesti modifioituilla polymeereillä, jotka paremmin mahdollistavat mittastabiilien, varastointia kestävien, fotopolymeeraatiolla verkkoutuvien massojen, painolevyjen, kuvalaattojen ja fotoresistien sekä lämpöstabiilien, repäisylujien ja liimautumattomien valon avulla verkkoutettujen massojen, painokehilöiden, kuvakehilöiden ja fotoresistien valmistamisen.

Sen mukaisesti keksittiin edellä määritellyt polymeerianalogisesti modifioidut polymeerit, joita seuraa-

vassa nimitetään "keksinnön mukaisiksi polymeereiksi".

Keksinnön mukaiset polymeerit ovat lujia ja kumi-
elastisia ja niille on ominaista edullinen liukoisuus ta-
vanomaisiin liuottimiin, erityisesti kuitenkin veteen. Ne
5 voidaan verkkouttaa fotopolymeroinnilla sen jälkeen, kun
niihin on lisätty sopivia lisäaineita. Tässä niille on omi-
naista, että ne sopivat hyvin yhteen lukuisten lisäainei-
den kanssa. Keksinnön mukaisiin polymeereihin perustu-
vat fotopolymeraatiolla verkkoutuvat massat, painolevyt,
10 kuvalaatat ja fotoresistit ovat kumi-elastisia, mittastabiili-
leja ja varastointia kestäviä. Tältä pohjalta valmistetut
valon vaikutuksesta verkkoutuneet painokehilöt, kuvakehi-
löt, fotoresistit ja massat ovat lämpöstabiileja, repäi-
sylväisiä eivätkä ne ole liimautuvia.

15 Esillä olevan keksinnön puitteissa katsotaan ai-
neet "keskenään yhteen sopiviksi", kun ne pystyvät jäämään
toisiinsa dispergoituneina. Käsitteellä "massat" tarkoite-
taan aineita, joilla on vapaavalintainen ulkomuoto, esim.
liimamassat, tiivistemassat tai foliot, ja jotka eivät
20 sisällä kuvion mukaista informaatiota, kun taas käsitteellä
"kehilöt" ymmärretään materiaaleja, joille on ominaista ku-
vion mukainen informaatio sisältö, esim. painokehilöt, kuva-
kehilöt ja fotoresistit.

Sekapolymeerit A, jotka muodostuvat
25 a₁) eteenistä,
a₂) (met)akryylihaposta ja
a₃) vähintään yhdestä vinyyliesteristä, vinyylieetteristä,
(met)akryylihapoesteristä ja/tai (met)akryylihapoamidis-
ta, ovat sinänsä tunnettuja.

30 Niitä voidaan valmistaa esim. LDPE (=low density po-
lyethylene)-suurpainepolymerointimenetelmällä lämpötilois-
sa 200-400°C ja paineessa, joka on yli 800 kg/cm² [ks. esim.
"E-patenttijulkaisu 2341462, US-patenttijulkaisu 3264272
ja DE-hakemusjulkaisu 3539469].

35 Komonomeereiksi a₃ sopivia vinyyliestereitä ovat

varsinkin yhdisteet, joilla on yleinen kaava III,



5 jossa R^3 on 1-10 hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai sykloalkyyli-ryhmä, esim. vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti, vinyylibutyraatti, valeriaanahapon vinyyliesteri tai heksaanikarboksyylihapon vinyyliesteri. Edullinen on vinyylia-
10 setaatti.

Komonomeereiksi a_3 sopivia vinyylieettereitä ovat varsinkin yhdisteet, joilla on yleinen kaava IV,



15 esim. vinyylietyylieetteri, vinyyli-1-propyylieetteri, vinyyli-2-propyylieetteri, vinyyli-1-butyylieetteri, vinyyli-2-butyylieetteri tai vinyyli-1-pentyylieetteri. Edullisena pidetään vinyyli-1-butyylieetteriä.

20 Komonomeereiksi a_3 sopivia (met)akryylihapoestereitä ja -amideja ovat varsinkin yhdisteet, joilla on yleinen kaava V,



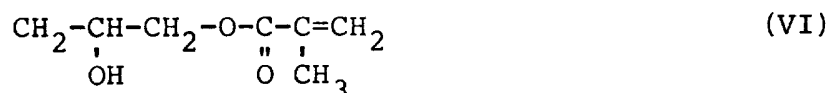
25 jossa R^1 tarkoittaa samaa kuin kaavan I yhteydessä on esitetty, R^4 on alkyyli- tai sykloalkyyli-ryhmä, jossa on 1-10 C-atomia, tai ω -metyyli-poly(alkyleenioksid)- α -oksyyliryhmä ja Z on happiatomi tai NR^5 -ryhmä, jossa R^5 on H tai C_{1-4} -alkyyli. Esimerkkejä sopivista (met)akryylihapoestereistä ja/tai -amideista ovat metyyliakrylaatti, metyyli-
30 metakrylaatti, etyyliakrylaatti, etyylimetakrylaatti, propyyliakrylaatti, propyylimetakrylaatti, n-butyliakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, n-pentyliakrylaatti, n-pentyy-
35 ti, n-butyylimetakrylaatti, n-pentyliakrylaatti, n-pentyy-

limetakrylaatti, n-heksyyliakrylaatti, n-heksyyylimetakry-
 laatti, t-butyliakrylaatti, sykloheksyyliakrylaatti, syk-
 loheksyyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, 2-
 etyyliheksyyylimetakrylaatti, disyklopentadienyliakrylaat-
 ti, ω -metyyli-poly(etyleenioksid)- α -yyli (met)akrylaat-
 ti, ω -metyyli-poly(propyleeni-1,2-oksid)- α -yyli (met)ak-
 rylaatti, ω -metyyli-poly(propyleeni-1,3-oksid)- α -yyli-
 (met)akrylaatti ym., N-etyyliakryyliamidi, N-metyyli-N-
 butyylimetakryyliamidi, N-etyyli-N-(2-etyyliheksyyli)akryy-
 liamidi ym. Edullisia ovat n-butyliakrylaatti, 2-etyyli-
 heksyyliakrylaatti, ω -metyyli-poly(etyleenioksid)- α -yyli-
 akrylaatti ja disyklopentadienyliakrylaatti, joista kolme
 ensimmäistä ovat erityisen edullisia.

Edullisia sekapolymeereja A ovat eteeni-(met)-
 akryylihapposekapolymeerit, jotka sisältävät mukaan poly-
 meroituneena komonomeerina a_3 n-butyliakrylaattia, 2-etyy-
 liheksyyliakrylaattia ja/tai ω -metyyli-poly(etyleenioksid)-
 α -yyliakrylaattia. Edullisten sekapolymeerien luonne Shore
 A-kovuus on yli 10 ja varsinkin alueella 15-75.

Esimerkkejä sopivista sivuketjuina olevista olefiini-
 nisesti tyydyttymättömistä ryhmistä B ovat 2-hydroksi-5-
 okso-4-oksahept-6-en-1-yyli-, 2-amino-5-okso-4-oksahept-
 6-en-1-yyli-, 2-hydroksi-5-okso-4-oksa-6-metyylihept-6-
 en-1-yyli-, 2-amino-5-okso-4-oksa-6-metyyli-hept-6-en-1-
 yyli-, 2-merkaptto-5-okso-4-oksa-6-metyylihept-6-en-1-yyli-,
 2-hydroksi-5-okso-4-atsahept-6-en-1-yyli-, 2-amino-5-okso-
 4-atsahept-6-en-1-yyli-, 2-merkaptto-5-okso-5-atsahept-6-
 en-1-yyli-, 2-hydroksi-5-okso-4-atsa-6-metyylihept-6-en-1-
 yyli-, 2-amino-5-okso-4-atsa-6-metyylihept-6-en-1-yyli-,
 2-merkaptto-5-okso-4-atsa-6-metyylihept-6-en-1-yyli-, 2-hydr-
 oksi-4-oksaheks-5-en-1-yyli-, 2-amino-4-oksaheks-5-en-1-
 yyli-, 2-merkaptto-4-oksaheks-5-en-1-yyli-, 2-hydroksiheks-
 5-en-1-yyli-, 2-aminoheks-5-en-1-yyli-, 2-merkapttoheks-5-
 en-1-yyli-, 2-hydroksihept-6-en-1-yyli-, 2-aminohept-6-en-
 1-yyli- ja 2-merkapttohept-6-en-1-yyli-ryhmät. Edullinen on

2-hydroksi-5-okso-4-oksa-6-metyylihept-6-en-1-yyli-ryhmä
VI,



5

Keksinnön mukaiset polymeerit voivat sisältää
yllä mainittujen ryhmien B lisäksi myös sivuketjuina ole-
via ryhmiä C, joissa on polaaraisia ryhmiä, jotka pystyvät
10 osallistumaan dipooli-dipooli-, dipooli-ioni- tai ioni-
ioni-vuorovaikutukseen. Sopivia ryhmiä C ovat esim. 2-
hydroksietyyli-, 2-aminoetyyli-, 2-merkapttoetyyli-, 2,3-
dihydroksipropyyli-, 2-amino-3-hydroksipropyyli-, 2-mer-
kapto-3-hydroksipropyyli- ja α -alkyyli-poly(etyleenioksi-
15 di)- α -oksyyliryhmät.

Edullisen menetelmän mukaisesti tapahtuu sivuket-
juina olevien tyydyttymättömien ryhmien B ja myös mahdol-
lisesti ryhmien C liittäminen sekapolymeereihin A - so
keksinnön mukaisten polymeerien synteesi - saattamalla
20 sekapolymeereissa A olevat karboksyyli-ryhmät osittain
tai kokonaan reagoimaan sopivien oksiran-2-yyli-, ti-iran-
2-yyli- ja atsiridin-2-yyliyhdisteiden kanssa, jolloin mää-
rät valitaan siten, että ainakin yksi karboksyyli-ryhmä rea-
goi. Mikäli halutaan liittää olefiinisesti tyydyttymättö-
25 mien ryhmien B lisäksi vielä ryhmiä C, niin ryhmien B liit-
tämisessä saatetaan karboksyyli-ryhmät reagoimaan vain osak-
si, niin että molekyyliketjussa on vielä ainakin yksi karb-
oksyyliryhmä käytettävissä ryhmän C liittämiseen. Jotta
lopputuotteissa olisi vielä vapaita karboksyyli-ryhmiä käy-
30 tettäviksi mahdollisesti seuraavassa suolanmuodostuksessa,
on edullista saattaa kaikkiaan vain osa karboksyyli-ryhmis-
tä reagoimaan ryhmien B ja mahdollisesti ryhmien C liittä-
misen yhteydessä.

Karboksyyli-ryhmiä sisältävien yhdisteiden saattami-
35 nen reagoimaan oksiran-2-yyli-, ti-iran-2-yyli- tai atsi-

ridin-2-yyliyhdisteiden kanssa siten, että tapahtuu renkaan avautuminen ja muodostuu α -hydroksi-, α -merkaptotai α -aminoesteri, on sinänsä tunnettua ja kuvattu esimerkiksi tehdasjulkaisussa "Reactive monomers", Nissan Blemmer G, High Polymer Modifiers (Nippon Oil and Fats, Co, Ltd) vuodelta 1968. Edelleen on tunnettua, että oksiran-2-yyliyhdisteiden sijasta voidaan käyttää myös glysidyyliyhdisteitä. Eräässä edullisessa menetelmämuodossa sekapolymeerit A saatetaan reagoimaan näiden yhdisteiden kanssa liuottimissa kuten tetrahydrofuraanissa, toluenissa, etyylibentseenissä, metyylietyyliketonissa, metyyliisobutyryliketonissa tai näiden seoksissa. Sekapolymerien A liuoksiin lisätään haluttaessa p-dimetyyliaminopyridiiniä tai N-metyyliimidatsolia katalyytiksi ja esim. 2,6-di-tert-butyryli-p-kresolia tai N-nitrosodifenyyliamiinia inhibiittoriksi. Näihin liuoksiin lisätään tipoittain haluttu määrä oksiran-2-yyli- tai vastaavasti glysidyyli-, ti-iran-2-yyli- tai atsiridin-2-yyliyhdistettä sellaisella nopeudella, että reaktioseoksen lämpötila on alueella 40-110°C. Lämpötilaa säädetään mahdollisesti kuumentamalla tai jäädyttämällä. Tipoittain suoritettun lisäyksen jälkeen reaktioseosta sekoitetaan edullisesti 3-10 tuntia 50°C:ssa ja liuotin poistetaan sopivalla tavalla, esimerkiksi tyhjiötislauksella. Eräässä toisessa edullisessa menetelmämuodossa sekapolymeri A saatetaan reagoimaan yhdessä edellä mainittujen yhdisteiden kanssa vaivaussekoittimessa, esim. 125-180°C:ssa 3-60 minuutin kuluessa kaksikierukka-ekstruuderissa viipymäajan ollessa edullisesti 5-10 minuuttia.

Sopivia yhdisteitä viime mainittuun reaktioon ryhmien B liittämiseksi ovat esim. oksiraani-2-metyloliakrylaatti, oksiraani-2-metylolimetakrylaatti, glysidyyliakrylaatti, glysidyylimetakrylaatti, atsiridiini-2-metyloliakrylaatti, atsiridiini-2-metylolimetakrylaatti, ti-iraani-2-metyloliakrylaatti ja ti-iraani-2-metylolimetakrylaatti;

N-(2-oksiranyyli)metyyliakryyliamidi, N-(2-oksiranyyli)-
 metyylimetakryyliamidi, N-(2,3-dihydroksipropyli)akryy-
 liamidi, N-(2,3-dihydroksipropyli)metakryyliamidi, N-
 (2-atsiridinyyli)metyyliakryyliamidi, N-(2-atsiridinyyli)-
 5 metyylimetakryyliamidi, N-(2-ti-iranyyli)metyyliakryyli-
 amidi ja N-(2-ti-iranyyli)metyylimetakryyliamidi; 1-(oksi-
 ran-2-yyli)-2-oksabuteeni-3, glysidyylimonovinyylieetteri,
 1-(atsiridin-2-yyli-2-oksabuteeni-3 ja 1-(ti-iran-2-yyli)-
 2-oksabuteeni-3; 4-(oksiran-2-yyli)buteeni-1, 5,6-dihydrok-
 10 sihekseeni-1, 5-(oksiran-2-yyli)penteeni-1, 6,7-dihydrok-
 sipenteeni-1, 4-(atsiridin-2-yyli)buteeni-1, 5-(atsiridin-
 2-yyli)penteeni-1, 4-(ti-iran-2-yyli)buteeni-1 ja 5-(ti-
 iran-2-yyli)penteeni-1. Edullisia ovat glysidyylimetakry-
 laatti ja oksiraani-2-metylolimetakrylaatti. Niitä käyte-
 15 tään määrinä, jotka ovat 1-30, edullisesti 2-20 ja varsin-
 kin 3-15 paino-% polymeeraatista.

Haluttaessa liitettävien ryhmien C reaktiota varten
 ovat sopivia esimerkiksi oksiraani, atsiridiini, ti-iraani,
 2-metylolioksiraani, 2-metyloliatsiridiini, 2-metyloli-
 20 ti-iraani ja 2- ω -metyyli-poly(etyleenioksidi)oksiraa-
 ni; ja edelleen yhdisteet, jotka sisältävät glysidyyli-,
 oksiranyyli-, atsiridinyyli- tai ti-iranyyliryhmiä ja voi-
 makkaasti polaareja ryhmiä.

Keksinnön mukaisia polymeerejä käytetään edulli-
 25 sesti fotopolymeraation kautta verkkoutuvien massojen,
 painolevyjen, kuvalaattojen ja fotoresistien valmistukseen.
 Tätä tarkoitusta varten niihin lisätään sopivia fotoiniti-
 aattoreita tehokkaina määrinä sekä mahdollisesti sopivia
 fotopolymeroituvia monomeerejä, suolan muodostajia, pehmen-
 30 timiä, lämmön vaikutuksesta initioituvan polymeroitumisen
 inhibiittoreita, väriaineita ja pigmenttejä, aineita koho-
 kuviorakenteen parantamiseksi, verkkoutusapuaineita, hapet-
 tumisen estoaineita, täyteaineita, sulatusapuaineita (Fluss-
 mittel) tai aineita, jotka helpottavat muotista erottamis-
 35 ta. Seoksia, jotka muodostuvat keksinnön mukaisista poly-

meereistä ja näistä sopivista lisäaineista, nimitetään seuraavassa lyhyiden vuoksi "seoksiksi".

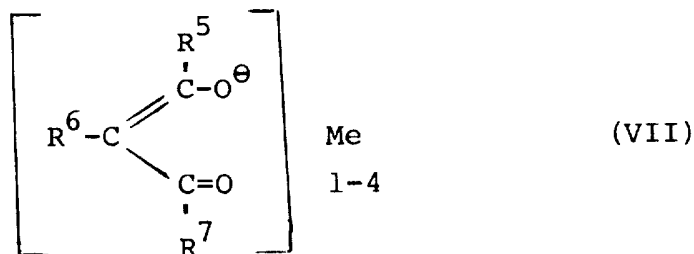
Sopivia fotoinitiaattoreita ovat esimerkiksi bentsoiini tai bentsoiinijohdannaiset kuten sen metyyli-, isopropyli-, n-butyli- tai isobutyylieetteri; symmetrisesti tai epäsymmetrisesti substituoidut bentsiiliasetaalit kuten bentsiilimetyyliasettaali, bentsiili-1-metyyli-1-etyyliasettaali; tai DE-patenttihakemusjulkaisun 2909992 mukaiset asyyliidiaryylifosfiinioksidit; tai substituoidut ja substituomattomat kinonit kuten etyyliantrakinoni, bentsantrakinoni, bentsofenoni tai 4,4'-bis(dimetyyliamino)bentsofenoni. Niitä voidaan käyttää yksin tai seoksina toistensa kanssa tai yhdessä koinitiaattorien kanssa, esim. etyyliantrakinonia 4,4'-bis(dimetyyliamino)bentsofenonin kanssa, bentsoiinimetyylieetteriä trifenyylifosfiinin kanssa, diasyyliidiaryylifosfiinioksideja tertiaristen amiinien kanssa tai asyyliidiaryylifosfiinioksideja bentsiilidimetyyliasettaalin kanssa. Seoksissa niitä käytetään määrää, joka on 0,001-10, edullisesti 0,1-5 ja varsinkin 0,3-2 paino-% seoksesta, jolloin tarvittavaan määrään vaikuttaa fotopolymeeroituvien monomeerien käyttö mukana.

Sopivia fotopolymeeroituvia monomeereja tunnetaan US-patenttijulkaisusta 2 760 863 ja US-patenttijulkaisusta 3 060 023. Niiden kiehumispiste on yli 100°C normaali-paineessa ja niiden moolimassa on enintään 3000, edullisesti enintään 2000. Sopivia ovat akryylihapon ja/tai metakryylihapon esterit yksi- tai useampiarvoisten alkoholien kanssa, esim. butyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, lauryyli(met)akrylaatti, etyleeniglykolidi(met)akrylaatti, butaanidioli-1,4-di(met)akrylaatti, neopentyyliglykoli-di(met)akrylaatti, 3-metyylipentaanidioli-di(met)akrylaatti, 2-hydroksipropyli(met)akrylaatti, 2-hydroksietyyli(met)akrylaatti, 1,6-heksaanidioli-di(met)akrylaatti, 1,1,1-trimetyylolipropaani-tri(met)akrylaatti, di-, tri- ja tetraetyleni-

glykoli-di(met)akrylaatti, tripropyleeniglykoli-di(met)-akrylaatti ja pentaerytritoli-tetra(met)akrylaatti; edelleen poly(etyleenioksidi)di(met)akrylaatti, ω -metyyli-poly(etyleenioksid)- α -yyli(met)akrylaatti, N,N-dietyyli-aminoetyyliakrylaatti ja reaktiotuote, joka muodostuu 1 moolista glyserolia, 1 moolista epikloorihydriiniä ja 3 moolista akryylihappoa; alifaattisten monokarboksylihapojen vinyylesterit, esim. vinylioleaatti; alkoholien vinyyleetterit, esim. oktadekyylivinyyleetteri ja butaanidioli-1,4-divinyyleetteri; fumaari- ja maleiinihapon diesterit; tai OH-pääteryhmäisten, oligomeeristen polybutadieenien reaktiotuotteet maleiinihapon tai (met)akryylihapon kanssa, so oligomeeriset polybutadieenit, joissa on aktivoituja, fotopolymeroituvia olefiinisiä kaksoissidoksia. Seoksissa niitä käytetään - yksin tai seoksena - määrää, joka on 1-40, edullisesti 3-30 ja varsinkin 5-20 paino-% seoksesta.

Sopivia suolan muodostajia ovat

1. epäorgaaniset metalliyhdisteet kuten kationien Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Cd, Mg, Cn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pd tai lantanidien oksidit, hydroksidit, alkoksidit, joiden alkyyliosassa on 1-4 C-atomia, tai karbonaatit tai
2. orgaaniset metalliyhdisteet, joilla on rakenne (VII),



jossa Me on jonkin edellä mainitun alkuaineen kationi, R^5 , R^6 ja R^7 ovat samat tai erilaiset ja merkitsevät alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- tai alkyyliaryyliryhmiä,

jolloin R^5 ja R^7 voivat olla liittyneet syklisesti toisiinsa rengassysteemin välityksellä ja jolloin edelleen R^6 voi merkitä vetyatomia, tai

3. ammoniakki tai
- 5 4. monifunktionaaliset amiinit kuten etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, N-metyyli-N-etyylietyleenidiamiini, N,N-dimetyylietyleenidiamiini, N,N'-dietyylietyleenidiamiini, N,N,N',N'-tetrametyylietyleenidiamiini, N,N,N'',N''-tetrametyylietyleenitriamiini, 1,3-diaminopropaani, 1,4-diaminobutaani, pyratsiini tai polyvinyylipyridiini, tai
- 10 5. hydratsiini.

Edullisia ovat kationien Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} ja Zn^{2+} oksidit, hydroksidit, alkoksidit, karbonaatit ja asetyyliasetonaatit, jolloin bis-

15 (asetyyliasetonaatto)-Zn(II), MgO ja LiOH ovat erityisen edullisia.

Edullisesti niitä käytetään määrä, joka on 0,05-20, ensisijaisesti 0,5-15 ja varsinkin 1-10 paino-% keksinnön mukaisesta polymeraatista.

- 20 Sopivia pehmentimiä ovat esim. modifioidut ja modifioimattomat luonnonöljyt ja -hartsit kuten parafiiniset ja nafteeniset öljyt sekä maaöljyhartsit tai hydrattun kolofonin pentaerytritoliesteri; happojen kuten sitruunahapon, etikkahapon, propionihapon, voi-hapon, etyyli-
- 25 voi-hapon, etyyliheksaanihapon, glykoli-hapon, bentsoehapon, ftaalihapon, trimelliittihapon, abietiinihapon, fosforihapon tai steariinihapon alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-alkyyli- tai aryylialkenyylialkoholiesterit; synteettiset oligomeerit tai hartsit kuten oligostyreeni, oligomeeriset styreeni-butadieenisekapolymeerit, oligo- α -metyyli-
- 30 styreeni, oligomeeriset α -metyylistyreeni-vinyylitolueenisekapolymeerit, nestemäiset 1,2- tai 1,4-oligobutadieenit, oligopentadieenit, nestemäiset oligomeeriset akryylinitriili-butadieenisekapolymeerit sekä polyterpeen-
- 35 ni-, polyakrylaatti-, polyesteri- tai polyuretaanihartsit,

synteettiset polymeerit kuten polyeteeni tai eteeni-
propeenidieenikumit; ω -metyylioligo(etyleenioksidi);
tai sulfonamidit. Edullisia ovat 1-20 paino-%:n määrät
laskettuna seoksesta.

5 Sopivia lämmön vaikutuksesta initioituvan polyme-
raation inhibiittoreita, joita yleensä käytetään määrä,
joka on 0,001-2 paino-% seoksesta, ja joilla ei ole mai-
nittavaa ominaisabsorptiota aktiinisella alueella, jolla
fotoinitiaattori absorboi, ovat esim. hydrokinoni, p-met-
10 oksifenoli, 2,6-di-tert-butyyli-p-kresoli, β -naftoli,
fenotiatsiini, pyridiini, nitrobentseeni, m-dinitrobents-
eeni ja kloorianiliini; tiatsiiniväriaineet kuten tio-
niinisini G (C. I. 52025), metyleenisini B (C. I. 52015)
ja toluidiinisini (C. I. 52040); sekä N-nitrosoamiinit ku-
15 ten N-nitrosodifenyylimiamiini, ja suolat, esimerkiksi N-
nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin kalium-, kalsium-
tai alumiinisuolet.

Sopivia väriaineita, pigmenttejä tai fotokromisia
lisäaineita lisätään seoksiin määrä, joka on 0,0001-2 pai-
20 no-% seoksesta. Ne auttavat valotusolosuhteiden säätämi-
sessä, identifioinnissa, valotustuloksen suorassa valvon-
nassa tai niitä käytetään esteettisissä tarkoituksissa.
Tällaisten lisäaineiden valinnalle ja määrälle on edelly-
tyksenä, että ne eivät häiritse seoksen fotopolymeroitu-
25 mistä samoin kuin eivät myöskään lämmön vaikutuksesta ini-
tioitumisen inhibiittorit. Sopivia ovat esim. liukoiset
fenatsinium-, fenoksatsinium-, akridinium- ja fenotiatsi-
niumväriaineet kuten neutraalipuna (C. I. 50040), safra-
niini T (C. I. 50240), rodaniilisini, rodamiini D:n (Ba-
30 sic Violet 10) suola tai amidi, rodaniilisini, rodamiini
D:n (Basic Violet 10, C. I. 45170) suola tai amidi,
metyleenisini B (C. I. 52015), tioniinisini G (C. I. 52025),
tioniinisini G (C. I. 52025) tai akridiinioranssi (C. I.
46005); sekä liuotinmusta 3 (C. I. 26150). Näitä väriainei-
35 ta käytetään myös yhdessä pelkistimen kanssa, jota pelkis-

tintä käytetään sellainen määrä, ettei se pelkistä väriainetta aktiivisen valon puuttuessa, mutta voi valotettaessa pelkistää väriaineen elektronien viritystilassa. Esimerkkejä sellaisista lieivistä pelkistimistä ovat askorbiinihappo, anetoli, tiourea, esim. dietyyliallyylitiourea, varsinkin N-allyylitiourea, sekä hydroksyyliamiinijohdannaiset, varsinkin N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin suolat, edullisesti kalium-, kalsium- ja alumiinisuolet. Kuten edellä on mainittu, viime mainitut voivat toimia samalla lämmön vaikutuksesta initioituvan polymeroitumisen inhibiittoreina. Pelkistimiä käytetään yleensä määrinä, jotka ovat 0,005-5 paino-% seoksesta, jolloin useissa tapauksissa on osoittautunut edulliseksi määrä, joka on 3-10-kertainen mukana käytetyn väriaineen määrään nähden.

Sopivia aineita seoksista valmistettujen painokehitysten kohokuviorakenteen parantamiseksi ovat esimerkiksi DE-patenttihakemusjulkaisun 2720560 mukaiset 9,9'-diantronyyli ja 10,10'-bisantroni.

Seokset voivat lisäksi sisältää verkkoutumisapaineita kuten US-patenttijulkaisussa 4 179 531 ja US-patenttijulkaisussa 4 234 676 kuvattuja tri- ja tetrafunktionaalisia merkaptoyhdisteitä.

Seosten suojaamiseksi ilman hapen vaikutuksesta tapahtuvalta hapetus- ja lämpöhapetushajoamiselta niihin voidaan lisätä tehokkaita määriä sopivia antioksidantteja, esim. steerisesti estettyjä monofenoleja kuten 2,6-ditert-butyyli-p-kresolia; alkyloituja tiobis- ja alkylidienibisfenoleja kuten 2,2'-metyleeni-bis-(4-metyyli-6-tert-butyylifenolia) tai 2,2'-bis-(1-hydroksi-4-metyyli-6-tert-butyylifenyli)sulfidia; hydroksibentsyyliä kuten 1,3,5-trimetyyli-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksibentsyyli)bentseeniä; triatsiineja kuten 2-(4-hydroksi-3,5-tert-butyylianilino)-4,6-bis-(n-oktyylitio)-1,3,5-triatsiinia; polymeroitua trimetyylidihydrokinonia; sinkkidibutyyliditiokarbamaattia; dilauryylitiodipropionaattia;

tai fosfiitteja kuten tris(nonyylifenyyli)fosfiittia. Edullisia ovat määrät, jotka ovat 0,001-5 paino-% seoksesta.

Sopivia sekoittumattomia polymeerisiä tai ei-polymerisiä orgaanisia ja epäorgaanisia täyteaineita tai lujitustäyteaineita ovat aineet, jotka oleellisesti läpäisevät keksinnön mukaisten seosten valotukseen käytettävän valon aallonpituuksia, eivät hajota tätä valoa ja sopivat taitekertoimeltaan pääasiallisesti yhteen kyseessä olevan seoksen kanssa, esim. polystyreeni, organofiilinen piidioksidi, bentoniitti, piihappo, organofiilinen alumiinioksidi, lasijauhe, kolloidinen hiili sekä erilaiset väriaineet ja pigmentit. Näitä lisäaineita käytetään määrinä, jotka vaihtelevat riippuen halutuista keksinnön mukaisten aineiden ominaisuuksista. Täyteaineiden etuna on, että ne auttavat parantamaan keksinnön mukaisten seosten lujuutta, vähentämään liimautuvuutta ja ovat toisinaan tehokkaita väriä antavina aineina.

Seokset voivat sisältää vielä sopivia sulatusapuaaineita kuten kalsiumstearaattia ja/tai muotista irrottamista helpottavia aineita kuten talkkia tehokkaina määrinä.

Kun seoksia käytetään fotopolymeroituvina liimoina ja tiivistysmassoina, on suositeltavaa lisätä niihin liimamaisiksi tekeviä hartseja, esim. parafiinihartseja, kolofoniestereitä, polyterpeenejä, kumaroni-indeenihartseja tai US-patenttijulkaisun 4 133 731 mukaisia yhdisteitä.

Mahdollisesti käytettävien lisäaineiden osuuden ei tule yleensä ylittää määrää 50, erityisesti 40 paino-%.

Seosten valmistuksessa komponenteistaan ei ole menetelmätekniisiä erityispiirteitä; voidaan käyttää tavanomaisia vaivaus-, sekoitus- ja liuostekniikkoja.

Näin saatuja seoksia voidaan käyttää suoraan valon vaikutuksesta verkkoutuvina liimoina ja tiivistysmassoina tai ne voidaan käsitellä edelleen valon vaikutuksesta verk-

koutuviksi folioiksi ja levyiksi, varsinkin paino-
levyiksi, kuvalaatoiksi ja fotoresisteiksi. Näitä tar-
koituksia varten ne muovataan tavanomaiseen tapaan va-
lamalla liuoksesta, kuumapuristamalla, valssaamalla tai
5 suulakepuristamalla halutun paksuisiksi tasomuodostel-
miksi. Paksuus määräytyy levyjen ollessa kysymyksessä
tasomuodostelman käyttötarkoituksen mukaan ja vaihtelee
yleensä välillä 0,001-7, varsinkin 0,025-6,5 mm, koska
esimerkiksi siitä valmistetut tämän paksuiset painole-
10 vyt sopivat useimpiin painotekniikkoihin. Folioiden ol-
lessa kyseessä paksuus on valinnainen.

Tasomuodostelmat voidaan sellaisinaan työstää
painolevyiksi, kuvalaatoiksi ja valon vaikutuksesta verk-
koutuviksi fotoresisteiksi; on kuitenkin tavallista, et-
15 tä ne liitetään yhteen muiden kerrosmuotoisten materi-
aalien kanssa ja jatkokäsittelään vasta sitten. Sellais-
ta yhdistelmää nimitetään yleensä "monikerroselementiksi"
ja siinä olevaa tasomuodostelmaa kohokuvion muodostavak-
si kerrokseksi (RS).

20 Tavallisesti sellainen monikerroselementti sisäl-
tää kohokuvion muodostavan kerroksen (RS), joka on lii-
tetty kiinteästi yhteen mittastabiilin kantajan (T) kans-
sa. Mittastabiili kantaja (T) taas voi olla alapuolelta
päällystetty pehmeästi elastisella pohjakerroksella (U)
25 DE-patenttihakemusjulkaisun 2444118 mukaisesti. Lisäksi
voi kantajasta (T) pois päin olevalle kerroksen (RS) pin-
nalle olla levitetty pintakerros (DS) ja/tai pintafolio
(DF). Jos pintakerrosta (DS) ja pintafoliota (DF) käyte-
tään yhdessä, niin pintakerros (DS) on suoraan kerrok-
30 sen (RS) päällä, ja (DS):n ja (DF):n välissä voi olla
vielä tarttumista estävä kerros (AS). Lisäksi voidaan ai-
kaansaada kiinteä tartunta kantajan (T) ja kerroksen
(RS) välille ja mahdollisesti kerrosten (RS) ja (DF) välil-
le tartuntakerroksen (HS) avulla.

35 Mittastabiileina kantajina (T) voidaan käyttää le-

vyjä, folioita tai kartiomaisia putkia (sleeves), jotka on valmistettu metalleista kuten teräksestä, alumiinista tai nikkelistä tai tehoaineista kuten polyetyleenitereftalaatista, polybutyleenitereftalaatista, polyamidista tai
5 polykarbonaatista. Lisäksi tulevat kysymykseen vielä kankaat ja kutomattomat kankaat, esim. lasikuitukankaat ja yhdistelmäateriaalit esim. lasikuiduista ja tekoaineista kuten polyetyleenitereftalaatista.

10 Tartuntakerroksina (HS) käytetään edullisesti noin 0,5-40 μ m:n paksuisia DE-patenttihakemusjulkaisun 3100175 tai DE-patenttihakemusjulkaisun 3107741 mukaisia tartuntalakkakerroksia.

15 Sopivat pintakerrokset (DS) ovat yleensä 0,5-20 μ m paksuja ja ne voivat olla polymeeriä, joka muodostaa liukoisia, liimautumattomia, läpinäkyviä ja repäisylujia kalvoja, esim. polyamidia, kopolyamidia, polyuretaania, polyvinyylialkoholia, polyvinyylipyrrolidonia, polyetyleenioksidia, jonka moolimassa on yli 105, tai syklokautsua, jolla on suuri syklistoitumisaste. Haluttaessa voi
20 olla käsitelty matakksi.

Sopivat pintafoliot (DF) ovat yleensä 20-140 μ m paksuja ja koostuvat esim. polymeeristä kuten polyamidista tai polyetyleenitereftalaatista.

25 Sopivat tarttumista estävät kerrokset (AS) ovat yleensä 0,1-0,5 μ m paksuja ja koostuvat esimerkiksi julkaisun EP 68 599 mukaisista silikonihartseista.

30 Jos kerroskantajina (T) käytetään voimakkaasti heijastavia levyjä tai folioita, niin ne voivat sisältää sopivia valonsuoja-aineita kuten rautaoksidia tai mangaanidioksidia. Valonsuoja-aineet voidaan kuitenkin myös saattaa erillisenä kerroksena kantajalle (T) tai ne voidaan sisällyttää tartuntakerrokseen (HS) tai kohokuvion muodostavaan kerrokseen (RS).

35 Sellaisten monikerroselementtien valmistuksessa ei ole menetelmätekniisiä erityispiirteitä ja ne voidaan val-

mistaa saattamalla kohokuvion muodostava kerros (RS) kantajalle (T) valamalla liuoksesta, kuumapuristamalla, valssaamalla tai suulakepuristamalla. Tälle kaksikerros-elementille voidaan sitten viedä muut kerrokset tunnetulla tavalla. On kuitenkin myös mahdollista levittää ensin kerros (RS) pintafolion (DF) pinnalle, joka on ensin peitetty pintakerroksella (DS), ja sen jälkeen liittää kerroksen (RS) peittämättömälle pinnalle kiinteästi kantaja (T).

10 Tasomuodostelmista, jotka koostuvat näistä seoksista, tai monikerroselementeistä, jotka sisältävät seoksista koostuvia kohokuvion muodostavia kerroksia (RS), voidaan valmistaa valon avulla verkkoutettuja painokehilöitä, kuvakehilöitä, fotoresistejä ja folioita. Myöskään
15 tässä fotopolymeraation kautta verkkoutuvien painolevyjen, kuvalaattojen, fotoresistien ja folioiden muuttamisessa fotopolymeraation avulla verkkoutetuiksi painokehilöiksi, kuvakehilöiksi, fotoresisteiksi tai folioiksi ei ole menetelmätekniisiä erityispiirteitä.

20 Se suoritetaan - mahdollisesti esikäsitteilyn jälkeen - valottamalla painolevyt, kuvalaatat ja fotoresistit kuvion mukaisesti aktiinisella valolla, jonka aallonpituus on alueella 230-450, edullisesti alueella 300-450 nm, päälle asetettujen negatiivimallien läpi, pesemällä
25 painolevyjen, kuvalaattojen ja fotoresistien valottumattomat ja siten verkkoutumattomat osat pois sopivien kehite-
liuottimien avulla, kuivaamalla näin saadut kehilöt, jotka koostuvat kohokuviokerroksesta (RS') tai sisältävät tämän, ja mahdollisesti jälkikäsittelemällä kehilöt. Folioi-
30 den ollessa kysymyksessä valotetaan koko pinta. On itses-
tään selvää, että kun kyseessä ovat valon avulla verkkoutetut foliot, jotka valmistetaan valottamalla koko pinta aktiinisella valolla, niin muut menetelmävaiheet jäävät
pois.

35 Sopivia aktiinisen valon lähteitä ovat esim. kaupallisesti saatavat UV-fluoresenssiputket, keski-, suur-

ja matalapaine-elohopealamput, superaktiiviset loisteputket, ksenonimpulssilamput, metallijodidia sisältävät lamput tai hiilikaarilamput.

Sopivia kehiteliuottimia ovat aromaattiset hiilivedyt, esim. tolueni tai etyylibentseeni; klooratut alkaanit, esim. 1,1,1-trikloorietaani, 1,1,2,2-tetrakloorietaani eli tetrakloorietyleni; ketonit, esim. metyyliisobutyliketoni; tällaisten liuottimien seokset keskenään tai alempien alkoholien, esim. n-butanolin kanssa; tai vesi tai vesipitoiset emäkset.

Kehilöiden kohokuviokerroksen (RS') paksuus vaihtelee käyttötarkoituksen mukaan alueella 0,001-7 mm, edullisia ovat paksuudet 0,025-6,5 mm.

Näin saadut kehilöt voidaan viedä painosylintereille, mahdollisesti karkeuttaa koronapurkauksilla, ja käyttää jatkuvaan painoon.

Seosten valmistuksessa ja työstössä on lukuisia etuja. Niitä voidaan esimerkiksi käsitellä erittäin helposti tavanomaisilla menetelmillä, jolloin varsinkin niiden hyvä annosteltavuus hiukkasmuotoisina helpottaa suulakepuristimien syöttöä, jolloin erotusaineiden käyttö yleensä käy tarpeettomaksi. Työstetyt massat ja kehilöt ovat kirkkaita ja läpinäkyviä, mikä ennen kaikkea mahdollistaa sen, että voidaan valmistaa valon avulla verk-
koutettuja painokehilöitä, kuvakehilöitä ja fotoresistejä, joissa on kohokuviokerroksia (RS'), joiden kohokuvion syvyys on suuri reunarakenteen ollessa hyvä. Tämä on ehdottoman välttämätöntä esimerkiksi painettaessa karkeita, aaltoilevia pintoja, esim. tapetteja, aaltopahveja tai ruokaliinoja. Siten voidaan vaivatta valmistaa yli 3 mm:n korkuisia kohokuvioita, joita tavanomaisesti valmistetuis-
sa kumikuvakkeissa esiintyy, ilman "lisäpolymeeroitumisen" esiintymistä syvemmällä kerroksissa. Merkittävää on, että seosten kirkkauden vuoksi voidaan käyttää lyhyitä valotusaikoja ilman, että tämä aiheuttaisi kohokuviokerroksissa

(RS') polymeroitumisgradientteja, jotka eivät ole hyväksyttävissä. Valotetut massat ja kehilöt ovat ulkoisiin kemiallisiin ja fysikaalisiin vaikutuksiin nähden stabiileja eivätkä ne ole liimautuvia. Erityisesti painokehilöt ovat erittäin kestäviä painoväriliuottimien suhteen ja niillä on hyvä kulutuskestävyys, mikä mahdollistaa hyvin suuret painomäärät. Keksinnön mukaisiin polymeereihin perustuvien fotopolymeroitujen massojen ja kehilöiden pääetu on niiden repäisyjuisuus.

Edellä esitettyjen käyttötarkoitusten lisäksi keksinnön mukaisia polymeereja voidaan käyttää myös sulaliimojen, tartunnanedistäjien, tärinänvaimennusmassojen, mekaanisia iskuja vaimentavien massojen tai lakkojen valmistukseen. Edelleen ne sopivat lisäaineiksi kesto-
muoveihin, synteettisiin kumeihin tai bitumeihin.

Esimerkkejä

Seuraavissa esimerkeissä "happoluku" tarkoittaa sitä 100-%:sen KOH:n määrää milligrammoina, joka tarvitaan neutraloimaan 1 g:ssa tuotetta olevat vapaat happoryhmät. Shore-A-kovuus määritettiin menetelmällä DIN 53 505 ja näytteiden turpoaminen painoprosentteina sen jälkeen, kun näytteitä oli käsitelty 24 tuntia liuotinseoksella, joka koostui etanolista (7 paino-osaa) ja etikkahapon etyyliesteristä (3 paino-osaa). Taipumus halkeamien muodostumiseen määritettiin otsonikammiossa otsonipitoisuudessa 50 ppm ja 25°C:n lämpötilassa 10 cm pitkistä näytteistä, jotka olivat venytettyinä pituussuunnassa 10 %; kriteerinä oli tällöin, esiintyikö 10 tunnin kuluessa halkeamia. Sulavalumisindeksi, "melt flow index" (MFI) määritettiin 190°C:ssa kuormituksella 2,16 kp (21,2 N) tai 160°C:ssa kuormituksella 325p (3,18 N).

Sekapolymerien A valmistus

Keksinnön mukaisia esimerkkejä varten valmistettiin DE-patenttijulkaisun 23 41 462, US-patenttijulkaisun 3 264 272 tai DE-hakemusjulkaisun 3539469

mukaisesti joukko sekapolymeerejä A. Sekapolymerien A koostumus on esitetty taulukossa 1; tärkeitä, näiden sekapolymerien käyttöön liittyviä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 2.

5

Taulukko 1

Sekapolymeerit A

Sekapoly-
meeri/mono-
meerit

Mukaan polymeroituneiden monomeerien pitoisuus (%)

| | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | A ₅ | A ₆ | A ₇ | A ₈ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|

10

Eteeni 57,1 56,4 54,9 57,4 52 62,3 51,6 56,6

Akryyli-
happo 18,9 18,6 21,1 17,6 17 13,7 14,4 14,9n-butyli-
akrylaatti 24 25 24 - 19 - - -

15

ω-metyyli-
poly(etylee-
nioksid)-
yyli-akry-
laatti - - - 25 12 9 24 112-etyyli-
heksyyli-
akrylaatti - - - - - 15 10 17,5

20

Taulukko 2

Sekapolymerien A ominaisuudet

Sekapoly-
meeri/omi-
naisuus

| | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | A ₅ | A ₆ | A ₇ | A ₈ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|

25

MFI* 48¹ 7,5¹ 17¹ 18² 15² 26² 28² 26²Shore A
kovuus 40 42 32 34 22 29 33 29

*MFI = melt flow index;

1 = 190°C/2,16 kp (21,2 N);

2 = 160°C/325 p (3,18 N).

30

Maleinoidun ja sen jälkeen osittain esteröidyn polybutadieenin valmistus (moolimassa 1300, 1,2-rakenneyksikköjen pitoisuus 90 %)

35

Vertailutarkoituksiin valmistettiin maleinoitu po-

lybutadieeni, joka seuraavassa vaiheessa esteröitiin osittain 2-hydroksietyylimetakrylaatilla.

Nestemäisen polybutadieenin maleinointi

Neljän litran kolmikaulakolviin, joka oli varus-
5 tettu mekaanisella sekoittimella, palautusjäähdyttimellä,
lämpömittarilla ja typpihuuhtelusuuttimella, mitattiin
2500 g polybutadieeniä, 500 g maleiinihappoanhydridiä,
100 g ksyleeniä ja 25 g hydrokinonia inhibiittoriksi.
Sen jälkeen reaktiokolvia huuhdottiin typellä 5 minuut-
10 tia ja sen sisältö kuumennettiin typpikehässä ja jatku-
vasti sekoittaen 190°C:seen. 6 tunnin kuluttua reaktio
oli pääasiallisesti päättynyt; konversio (laskettuna käy-
tetyn maleiinihappoanhydridin perusteella) oli yli 90 %.
Reaktion määrittämistä varten pieni näyte saostettiin eta-
15 nolissa, ja kun oli uudelleen saostettu etanolilla tolu-
eenista kaksi kertaa ja hydrolysoitu tuote, mitattiin sen
happoluku. Maleinoitumisasteeksi saatiin 15 paino-% las-
kettuna polybutadieenistä.

Maleinoidun polybutadieenin osittaisesteröinti

20 Kahden litran kolmikaulakolvissa, joka oli varus-
tettu sekoittimella, palautusjäähdyttimellä, lämpömitta-
rilla ja tiputussuppilolla, sekoitettiin 654 g maleinoi-
tua polybutadieenia, 1 litra tolueenia (kuivattu molekyyliseulalla),
3 g p-dimetyyliamiinopyridiiniä, 3 g N-nitrosodifenyyliamiinia ja
25 196 g 2-hydroksietyylimetakrylaattia huoneenlämmössä ja sen jälkeen sekoitettiin 3-5 tun-
tia 50-90°C:ssa. Tämän ajan kuluttua maleiinihappoanhydridi-polybutadieeniadduktille karakteristinen IR-absorptioviiva 1780 cm⁻¹:ssä oli kadonnut. Tuotteesta määri-
30 tettiin sen happoluku. Tämä osoitti, että yli 90 mooli-%
alkuperäisistä meripihkahappoanhydridiryhmistä oli reagoi-
nut. Sitoutunut 2-hydroksietyylimetakrylaatin määrä vastasi 15 % laskettuna lähtöainepolymeerista. Tuote oli
kirkas, hyvin viskoosi, vahvasti liimautuva neste.

35 Vertailukoe

86,7 g maleinoitua ja osittain esteröityä polybuta-

dieeniä, 10 g tripropyleeniglykolidiakrylaattia, 3 g bentsiilidimetyyliasettaalia ja 0,3 g 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia liuotettiin tolueneeniin ja säädettiin tolueneenilla kuiva-ainepitoisuuteen 40 % laskettuna liuoksen kokonaismäärästä. Liuos valettiin 125 μ m paksulle polyesterifoliolle ja liuotin poistettiin. Valottamaton, fotopolymeeroituva eli valon vaikutuksesta verkkoutuva kohokuvion muodostava kerros oli nestemäinen, suuriviskoosinen ja hyvin liimautuva. Kun 10 μ m paksulla polyesterifoliolla peitetty nestelevy oli valotettu negatiivimallin läpi ja pesty ammoniakkipitoisella vesiliuoksella, saatiin kuvakkeita, joiden yläpinta oli helposti liimautuva mutta joiden kehittyminen oli hyvä. Kehitettyjen kerrosten deformaation oli 138 μ m 1000 μ m:n kerrospaksuutta kohti kuormituksella 100 kp (98/N)/0,6 cm². Varastoitaessa kauemmin esiintyi haurastumista ja ilmeni halkeamia.

Keksinnön mukaisten polymeerien valmistus

Esimerkki 1

393 g sekapolymeeriä A₁, 423 mg p-dimetyyliaminopyridiiniä ja 423 mg 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia liuotettiin 2,2 l:aan kuivaa tetrahydrofuraania 40-50°C:ssa. Tähän liuokseen lisättiin 30 minuutin kuluessa 42,3 g glysidyylimetakrylaattia. Muodostunutta liuosta sekoitettiin 5 tuntia 50°C:ssa. Kun liuotin oli poistettu, saatiin läpinäkyvä, pehmeästi elastinen polymeraatti, jonka happoluku oli 117. Vapaan glysidyylimetakrylaatin pitoisuus oli alle 0,3 paiho-% tuotteesta.

Esimerkki 2

500 g sekapolymeeriä A₃ saatettiin reagoimaan 30,5 g:n kanssa glysidyylimetakrylaattia kuten esimerkissä 1, jolloin mukana oli 305 mg N-metyyliimidatsolia ja 305 mg N-nitrosodifenyyliamiinia tolueneeniin ja metyylietyyliketonin seoksessa (tilavuussuhde 4:1). Kun liuotin oli poistettu, saatiin läpinäkyvä, pehmeästi elastinen polymeraatti, jonka happoluku oli 115 ja vapaan glysidyylimet-

takrylaatin pitoisuus alle 0,3 % tuotteesta.

Esimerkki 3

20 g sekapolymeeriä A₄ ja sen kanssa yhdessä
0,2 g 2,6-di-tert-butyylip-kresolia, 25 mg p-difenyyliminopyridiiniä, 25 mg N-nitrosodifenyyliminiamia ja 4,88 g
5 glysidyylimetakrylaattia vaivattiin intensiivisesti vaivaussekoittimessa 30 minuutin ajan 125°C:ssa. Saatiin läpinäkyvä
polymeraatti, jossa vapaan glysidyylimetakrylaatin pitoisuus oli 1,1 % tuotteesta.

10 Esimerkki 4

20 g sekapolymeeriä A₂ ja sen kanssa yhdessä
0,2 g 2,6-di-tert-butyylip-kresolia ja 1,22 g glysidyylimetakrylaattia vaivattiin 30 minuutin ajan 125°C:ssa
15 intensiivisesti. Saatiin läpinäkyvä polymeraatti, jonka happoluku oli 118. Sen jälkeen näytettä temperoitiin 80°C:ssa
23 tuntia happoluvun muuttumatta.

Esimerkki 5

1420 g sekapolymeeriä A₈ ja 100 g p-dimetyyliminopyridiiniä sulatettiin 160°C:ssa kaksikierukkaekstruderissa.
20 Sulatteeseen annostettiin pumpulla 580 g glysidyylimetakrylaattia, joka sisälsi 0,6 % 2,6-di-tert-butyylip-kresolia.
5 minuutin viipymäajan jälkeen materiaali puristettiin ulos leveärakoisesta suuttimesta.
Saatiin läpinäkyvä, pehmeästi elastinen polymeraatti,
25 jonka vapaan glysidyylimetakrylaatin pitoisuus oli 0,18 % tuotteesta.

Esimerkki 6

250 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₅ ja yhdessä sen kanssa 0,6 g p-dimetyyliminopyridiiniä ja
30 1,5 g 2,6-di-tert-butyylip-kresolia liuotettiin 730 ml:aan tetrahydrofuraania. Tähän liuokseen tiputettiin 30
minuutin kuluessa 30,5 g glysidyylimetakrylaattia. Sen jälkeen liuosta sekoitettiin 10 tunnin ajan 60°C:ssa ja
liuotin haihdutettiin pois. Saatiin läpinäkyvä, pehmeästi
35 elastinen polymeeri, jossa vapaan glysidyylimetakry-

laatin pitoisuus oli alle 1 % tuotteesta.

Esimerkki 7

200 g:sta taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä

5 A_4 ja 61 g:sta glysidyylietakrylaattia valmistettiin esi-
merkin 1 mukaisesti käyttäen mukana 1,2 g p-dimetyyliami-
nopyridiiniä ja 3 g 2,6-di-tert-butyylim-p-kresolia, läpi-
näkyvä, pehmeästi elastinen polymeeri, jossa vapaan
glysidyylietakrylaatin pitoisuus oli alle 1 % tuotteesta.

10 Kokeet keksinnön mukaisten polymeerien käyttämi-
seksi painolevyjen ja painokehilöiden valmistuksessa.

Käyttöesimerkki 1

15 Valmistettiin seos suulakepuristamalla 7820 g tau-
lukon 1 mukaista sekapolymeeriä A_1 , joka sisälsi A_1' :
sta laskettuna 2,6 %, 2,6-di-tert-butyylim-p-kresolia ja
0,061 % p-dimetyyliaminopyridiiniä, sekä 500 g trimetyloli-
propanidiakrylaattia, 1000 g ω -metyyli-poly(etyleenioxi-
sid)- α -yyliakrylaattia ja 200 g bentsiilidimetyyliasetaa-
lia kaksikierukkaisessa ekstruuderissa.

20 Tätä varten vietiin stabiloitu sekapolymeeri
 A_1 kuljetuskierukan avulla ekstruuderiin ja sulatettiin
160°C:ssa. Muut aineosat annostettiin sulatteeseen pum-
puilla ja seos puristettiin leveärakoisen suuttimen kaut-
ta 125 μ m paksulle polyesterifoliolle siten, että muodos-
tui 2800 μ m:n kerrospaksuus. Tätä kerrosta valotettiin
25 20 minuuttia negatiivimallin läpi ja kehitettiin 30°C:
ssa 0,5-prosenttisella natriumhydroksidin vesiliuoksella,
joka sisälsi 0,001 % natriumparafiinisulfonaattia tensi-
dinä. Kuivaamisen jälkeen saatiin kuvake, jonka pinta oli
liimautumaton ja Shore-A-kovuus 65-67. Turpoaminen vesi-
30 pitoisissa fleksotypiapainoväreissä oli alle 2 %. Kohoku-
viokerroksen pitempiaikaisen varastoinninkaan aikana ei
esiintynyt haurastumista. Halkeamia ei ollut havaittavis-
sa.

Käyttöesimerkki 2

35 20 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A_1 , 0,2 g
2,6-di-tert-butyylim-p-kresolia, 2,44 g glysidyylietakry-

laattia ja 25 mg p-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitettiin vaivaamalla 30 minuuttia 120°C:ssa plastografissa. Seokseen lisättiin peräkkäin 0,83 g 1,6-heksaanidiolidiakrylaattia, 0,43 g 1,6-heksaanidiolimetakrylaattia, 1,25 g tetraetyleeniglykolimonometyylietteriä ja 0,7 g bentsiilidimetyyliasetaalialia ja vaivattiin vielä 10 minuuttia 120°C:ssa. Jäähdyttämisen jälkeen saatiin läpinäkyvä seos, joka puristettiin teräsalustan ja polyesterifolion välisessä kuumapuristimessa 120°C:ssa 1200 μm :n kerrospaksuuteen. Sen jälkeen kerros valotettiin negatiivimallin läpi, poistettiin polyesterifolio ja kerros pestiin harjapesurissa 0,5-prosenttisella natriumhydroksidin vesiliuoksella 40°C:ssa. Kuivaamisen jälkeen saatiin kohokuviokerros, jossa pois peseytyneen kerroksen syvyys oli 650 μm ja jonka kovuus oli 80 Shore-A. Kohokuviokerroksessa ei esiintynyt pitkäaikaisenkaan varastoinnin aikana haurastumista. Halkeamia ei ollut havaittavissa.

Käyttöesimerkki 3

20 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₁, 0,2 g 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia, 1,22 g glysidyylietakrylaattia ja 25 mg p-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitettiin perusteellisesti keskenään vaivaamalla niitä 30 minuuttia 120°C:ssa plastografissa, lisättiin 0,7 g bentsiilidimetyyliasetaalialia ja vaivattiin vielä 10 minuuttia 120°C:ssa. Seos puristettiin käyttöesimerkin 2 mukaisesti 1300 μm paksuksi levyksi ja valotettiin negatiivimallin läpi. Kun kerros oli kehitetty 0,5-prosenttisella natriumhydroksidin vesiliuoksella 40°C:ssa, saatiin kuvake, jossa pois peseytymissyvyys oli 600 μm ja jonka Shore-A-kovuus oli 63. Turpoamislujuus fleksotypiavesivärien suhteen oli erinomainen. Pittempiaikaisenkaan varastoinnin jälkeen kuvake ei ollut hauras. Halkeamia ei ollut havaittavissa.

Käyttöesimerkki 4

Käyttöesimerkin 2 mukaisesti valmistettiin seos 75 g:sta taulukon 1 mukaista kopolymeeriä A₂, 7 g:sta

glysidyylietakrylaattia, 10 g:sta poly(etyleenioksid)-
 α -yyliakrylaattia, 2,8 g:sta bentsiilidimetyyliasetaa-
 lia, 0,18 g:sta N-nitrosodifenyyliamiinia ja 0,02 g:sta
 p-dimetyyliaminopyridiiniä.

5 Siitä käyttöesimerkin 2 mukaisesti valmistetuissa
 kuvakkeissa oli kohokuvion korkeus 700 μ m ja niiden Shore-
 A-kovuus oli 61. Ne eivät haurastuneet pitkäkhön varastoin-
 nin aikana. Halkeamia ei ollut havaittavissa.

Käyttöesimerkki 5

10 75 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₃, 7 g
 glysidyylietakrylaattia, 15 g reaktiotuotetta, joka oli
 valmistettu 1 moolista glyserolia, 3 moolista epikloori-
 hydriiniä ja 3 moolista akryylihappoa, sekä 3 g bentsiili-
 dimetyyliasetaalista sekoitettiin perusteellisesti keske-
 15 nään vaivaamalla niitä 120°C:ssa 30 minuuttia plastogra-
 fissa.

Näin saatu seos puristettiin käyttöesimerkissä 2
 kuvatulla tavalla 1300 μ m paksuksi kerrokseksi. Valotta-
 mattoman kerroksen yläpinta peitettiin 3 μ m paksulla po-
 20 lyvinyylialkoholikerroksella. Sen jälkeen kerros valo-
 tettiin negatiivimallin läpi ja kehitettiin sitten 15 mi-
 nuuttia 0,5-%:sessa ammoniakkin vesiliuoksessa. Saatiin
 kuvake, jossa kohokuvion syvyys oli 700 μ m ja jonka Shore-
 A-kovuus oli 70. Kuvakkeessa ei esiintynyt haurastumista
 25 pitkäkhönkään varastoinnin jälkeen. Halkeamia ei ilmennyt.

Käyttöesimerkki 6

250 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₄ ja
 sen kanssa yhdessä 600 mg p-dimetyyliaminopyridiiniä ja
 1,5 g 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia liuotettiin 750 ml:
 30 aan tetrahydrofuraania. Liuokseen lisättiin tipoittain
 30 minuutin kuluessa 6l g glysidyylietakrylaattia. Sen
 jälkeen reaktioseosta sekoitettiin 10 tuntia 60°C:ssa.
 Niin saatuun liuokseen lisättiin peräkkäin 35,6 g tetra-
 etyleeniglykolidiakrylaattia, 3,6 g bentsiilidimetyyli-
 35 asetaalia, 1,4 g N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin

kalsiumsuolaa, 0,11 g safraniini T:tä (C.I. 50240) ja 1,5 g 2,6-di-tert-butyylip-kresolia. Liuos haihdutettiin kuiva-ainepitoisuuteen 60 % ja kaadettiin 60°C:ssa 125,um paksulle polyesterifoliolle siten, että kuivan kerroksen paksuudeksi tuli 650,um. Käyttöesimerkin 2 mukaisesti valmistettujen kuvakkeiden Shore-A-kovuus oli 67. Pitkähkönkään varastoinnin aikana kuvakkeet eivät haurastuneet vaan säilyttivät erinomaisen elastisuutensa.

Käyttöesimerkki 7

250 g taulukon 1 mukaista kopolymeeriä A₆ saatettiin reagoimaan käyttöesimerkin 6 mukaisesti 61 g:n kanssa glysidyylietakrylaattia ja työstiin lisäaineiden kanssa seokseksi. Siitä käyttöesimerkin 2 mukaisesti valmistetuilla kuvakkeilla oli Shore-A-kovuus 73. Niillä oli erinomainen elastisuus ja niiden painoturpoaminen fleksotypiavesiväreissä oli alle 5 %.

Käyttöesimerkki 8

250 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₇ ja 30,5 g glysidyylietakrylaattia saatettiin reagoimaan käyttöesimerkin 6 mukaisesti käyttäen mukana 0,3 g p-dimetyyliaminopyridiiniä ja 1,4 g 2,6-di-tert-butyylip-kresolia. Saatuun liuokseen lisättiin peräkkäin 1,8 g 2,6-di-tert-butyylip-kresolia, 0,11 g safraniini T:tä (C.I. 50240), 1,45 g N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin kalsiumsuolaa, 3,6 g bentsiilidimetyyliasetaaalia ja 36,2 g ω-metyyli-poly(etyleenioksid)-α-yyliakrylaattia. Liuos haihdutettiin kiinteän aineen pitoisuuteen 60 % ja valettiin 60°C:ssa 125,um:n polyesterifoliolle siten, että kuivan kerroksen paksuudeksi tuli 500,um. Käyttöesimerkin 2 mukaisesti valmistettujen kuvakkeiden Shore-A-kovuus oli 60 ja painoturpoaminen fleksotypiavesiväreissä alle 5 %.

Käyttöesimerkki 9

Taulukon 1 mukainen sekapolymeeri A₈ saatettiin reagoimaan käyttöesimerkin 8 mukaisesti glysidyylietakry-

laatin kanssa ja työstiettiin yhdessä lisäaineiden kanssa seokseksi, jolloin bentsiilidimetyyliketaalin sijasta käytettiin sama määrä 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyyli-
 5 fosfiinioksidia fotoinitiaattorina. Seoksesta käyttö-
 esimerkin 8 mukaisesti valmistettujen kuvakkeiden Shore-
 A-kovuus oli 52 ja niissä oli erinomainen kuvan kehitty-
 minen.

Käyttöesimerkki 10

250 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₁ ja
 10 30,5 g glysidyylietakrylaattia saatettiin reagoimaan
 keskenään käyttöesimerkin 6 mukaisesti käyttäen mukana
 0,3 g p-dimetyyliaminopyridiiniä ja 1,4 g 2,6-di-tert-
 butyyli-p-kresolia. 60°C lämpimään liuokseen lisättiin
 peräkkäin 15,2 g tetraetyleeniglykolidiakrylaattia, 1,52g
 15 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyyli-
 fosfiinioksidia, 0,76g
 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia, 1,21 g N-nitrososyklohek-
 syylihydroksyyliamiinin kalsiumsuolaa ja 0,09 g safra-
 niini T:tä (C.I. 50240). Liuos haihdutettiin kuiva-aine-
 pitoisuuteen 63 paino-% ja valettiin 60°C:ssa polyvinyyl-
 20 lialkoholilla peitetulle 125 μ m:n polyesterifoliolle si-
 ten, että saatiin kuivan kerroksen paksuudeksi 1050 μ m.
 Siitä käyttöesimerkin 2 mukaisesti valmistettujen kuvak-
 keiden Shore-A-kovuus oli 49 ja painoturpoaminen flekso-
 typiavesiväreissä alle 3 %. Valonherkkien kerrosten valo-
 25 tusaikoja voitiin vaihdella alueella 10-40 minuuttia il-
 man että kuvaelementtien liukeneminen olisi mainittavasti
 muuttunut.

Käyttöesimerkki 11

Käyttöesimerkin 1 mukaisesti valmistettiin seos
 30 suulakepuristamalla kaksikierukkaekstruderissa 8300 g
 taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₈, 1000 g glysidyy-
 limetakrylaattia, joka oli stabiloitu 1 %:lla, 2,6-di-tert-
 butyyli-p-kresolia, 500 g trimetylolipropaanitriakrylaat-
 tia, 132 g bentsiilidimetyyliketaalia, 25 g 2,6-di-tert-
 35 butyyli-p-kresolia, 40 g N-nitrososykloheksyylihydroksyy-
 liamiinin kalsiumsuolaa ja 3 g safraniini T:tä (C.I. 50240).

Seoksesta valmistettua valonherkkää kerrosta valotettiin 25 minuuttia negatiivimallin läpi ja pestiin käyttöesimerkin 1 mukaisesti. Kuivaamisen jälkeen saatiin kuvake, jonka Shore-A-kovuus oli 54 ja jolla oli erinomainen elastisuus. Pitkähkönkään varastoinnin aikana ei esiintynyt haurastumista. Halkeamia ei ilmennyt.

Käyttöesimerkki 12

250 g taulukon 1 mukaista sekapolymeeriä A₈ ja 30,5 g glysidyyliakrylaattia saatettiin reagoimaan keskenään käyttöesimerkin 6 mukaisesti, jolloin mukana oli 0,15 g p-dimetyyliaminopyridiiniä ja 1 g 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia. Saatuun liuokseen lisättiin peräkkäin 15,2 g N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaattia, 1,52 g bentsiilidimetyyliasettaalia, 0,76 g 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia, 0,09 g safraniini T:tä (C.I. 50240) ja 1,21 g N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin kalsiumsuolaa. Liuos haihdutettiin kuiva-ainepitoisuuteen 56 paino-% ja valettiin 50°C:ssa polyesterifoliolle siten, että saatiin kuivan kerroksen paksuudeksi 1000 μm. Käyttöesimerkin 2 mukaisesti valmistettujen kuvakkeiden Shore-A-kovuus oli 46. Niiden painoturpoaminen vedessä oli alle 2 %.

Käyttöesimerkki 13

82 g käyttöesimerkin 6 mukaista polymeeriä, 5 g bis(asetyyliasetonaatto)-Zn(II):ta, 6,6 g 1,6-heksaanidoliakrylaattia, 3,4 g 1,6-heksaanidolimetakrylaattia ja 3,0 g bentsiilidimetyyliasettaalia liuotettiin tetrahydrofuraaniin ja liuoksen loppupitoisuus säädettiin 15 %:ksi liuoksen kokonaispainosta. Liuos valettiin 125 μm paksulle polyeteenitereftalaattifoliolle siten, että saatiin kuivan kerroksen paksuudeksi 1500 μm. Näin valmistettu kerros oli täysin kirkas ja sen yläpinta oli liimautumaton. Kun kerros oli peitetty 10 μm paksulla polyeteenitereftalaattifoliolla, sitä valotettiin 20 minuuttia negatiivimallin läpi aktiivisella valolla, 10 μm paksu polyesterifolio poistettiin ja kuvion mukaisesti valottunutta kerrosta ke-

hitettiin 15 minuuttia tetrakloorietyleenin ja n-butanolin seoksessa (tilavuussuhde 4:1). Kuivaamisen jälkeen saatiin painokehilö, jossa kohokuvion syvyys oli 800 μm ja jonka kehittyminen oli erittäin hyvä. Kehilö oli hyvin
5 taipuisa, sen Shore-A-kovuus oli 55 ja se voitiin jännittää pienelle painosylinterille useita kertoja ilman sen murtumista. Se oli varastointia kestävä eikä siinä esiintynyt haurastumista pitkäkänäkään varastointiaikana. Halkeamia ei ollut havaittavissa.

10 Käyttöesimerkki 14

Käyttöesimerkin 12 mukaisesti valmistettiin seos, jossa oli seuraavat aineosat: 87,5 g esimerkin 6 mukaista polymeeriä, 0,5 g bis(asetyyliasetonaatto)-Zn(II):ta, 10 g tetraetyleeniglykolidiakrylaattia ja 2 g 2,4,6-tri-
15 metyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia. Näin saatu kerros oli täysin kirkas. Kun kerros oli peitetty 10 μm paksulla polyeteenitereftalaattifoliolla, sitä valotettiin 15 minuuttia negatiivimallin läpi, 10 μm paksu polyesterifolio poistettiin ja kuvion mukaisesti valottunutta kerrosta kehitettiin 55°C:ssa 20 minuuttia 0,5-prosenttisella
20 ammoniakkin vesiliuoksella. Kuivaamisen jälkeen saatiin kuvakehilö, jossa kohokuvion syvyys oli 900 μm ja jonka Shore-A-kovuus 48. Kehilö oli erittäin taipuisa ja sillä oli painettaessa hyvä painolujuus. Halkeamia ei esiintynyt.

25 Käyttöesimerkki 15

20 g taulukon 1 mukaista polymeeriä A₈, 0,2 g 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia, 1,1 g tetraetyleeniglykolidiakrylaattia, 0,11 g 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyyli-
30 fosfiinioksidia, 0,09 g N-nitrososyκλοheksyylihydroksyyliamiinin kalsiumsuolaa, 0,2 g magnesiumoksidia ja 0,01 g safraniini T:tä (C.I. 50240) vaivattiin 30 minuutin ajan 120°C:ssa intensiivisesti plastografissa. Jäähdyttämisen jälkeen saatiin läpinäkyvä seos, joka levitettiin kuuma-
puristimen avulla 120°C:ssa 125 μm paksulle polyesterifoliolle siten, että saatiin kerrospaksuudeksi 1500 μm . Kun
35

kerroksen pinnalle oli levitetty 3 μ m:n paksuinen kerros pitkälle hydrolysoitua polyvinyylialkoholia, sitä valotettiin 15 minuuttia negatiivimallin läpi ja kehitettiin 20 minuuttia 60°C:ssa 0,5-%:sella natriumhydroksidin vesiliuoksella. Kuivaamisen jälkeen saatiin painokehilö, jonka kohokuvion syvyys oli 800 μ m ja Shore-A-kovuus 60. Painokehilö oli erinomaisen taipuisa ja sillä oli painettaessa hyvä painolujuus. Halkeamia ei esiintynyt.

Käyttöesimerkki 16

10 Käyttöesimerkin 12 mukaisesti valmistettiin seos, jossa oli seuraavat aineosat: 85,02 g esimerkin 7 mukais- ta polymeeriä, 3 g litiumhydroksidia, 10 g 1,1,1-tri- metylolipropaanitriakrylaattia, 1,3 g bentsiilidimetyyli- asetaalia, 0,25 g 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia, 0,4 g
15 N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin kalsiumsuolaa ja 0,03 g safraniini T:tä (C.I. 50240). Näin saatua kerrosta valotettiin 20 minuuttia negatiivin läpi ja kehitettiin sen jälkeen 20 minuuttia 60°C:ssa 0,5-prosenttisessä natriumhydroksidin vesiliuoksessa, joka sisälsi 1 %:n ammo-
20 niakkia. Kuivaamisen jälkeen saatiin kuvakehilö, jossa kohokuvion syvyys oli 600 μ m. Kehilön Shore-A-kovuus oli 82 ja sillä oli hyvä taipuisuus eikä siinä esiintynyt pit- kähkönkään varastoinnin jälkeen haurastumista. Halkeamia ei ilmennyt.

Patenttivaatimukset

1. Polymeerianalogisesti modifioidut happomuodossa tai suolojen muodossa olevat polymeerit, jotka koostuvat

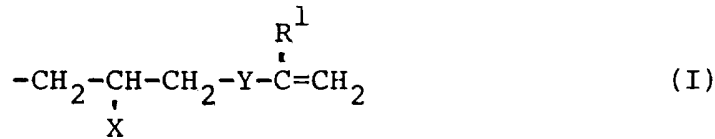
A) sekapolymeeristä, joka on muodostunut

a₁) 30-70 paino-osasta eteeniä,

a₂) 5-40 paino-osasta akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa, ja

a₃) 5-50 paino-osasta yhtä tai useampaa vinyyliesteriä, vinyylieetteriä, akryylihappoesteriä, metakryylihappoesteriä, akryylihappoamidia ja/tai metakryylihappoamidia, ja

B) tähän polymeerianalogisella reaktiolla liitetyistä sivuketjuina olevista ryhmistä, joilla on yleinen kaava I



20

jossa X on hydroksi-, amino- tai merkaptoryhmä, Y on esteri-, amidi-, eetteri- tai C₁₋₁₀-alkyleeniryhmä ja R¹ on vetyatomi tai metyyli-ryhmä, ja

C) mahdollisesti muista polymeerianalogisella reaktiolla liitetyistä sivuketjuina olevista ryhmistä, joilla on yleinen kaava II



30

jossa R² on polaarinen ryhmä, vetyatomi tai lisäryhmä X.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerit, t u n n e t u t siitä, että sekapolymeeri A on muodostunut

a₁) 40-60 paino-osasta eteeniä,

a₂) 8-30 paino-osasta akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa ja

5 a₃) 20-40 paino-osasta yhtä tai useampaa vinyyliesteriä, vinyylieetteriä, akryylihappoesteriä, metakryylihappoesteriä, akryylihappoamidia ja/tai metakryylihappoamidia.

10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset polymeerit, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät polymeerianalogisella reaktiolla liitettyjä sivuketjuina olevia ryhmiä C, joissa R² on ω-alkyyli-poly(etyleenioksid)-α-oksyyli-ryhmä.

15 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaiset polymeerit, t u n n e t u t siitä, että ne ovat metalli-, ammonium- tai hydratsiniumsuoloinaan tai monifunktionaalisten amiinien suoloina.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaiset polymeerit, t u n n e t u t siitä, että komponentti a₃ on vinyliasettaatti.

20 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaiset polymeerit t u n n e t u t siitä, että komponentti a₃ on vinyyli-1-butyylieetteri.

25 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaiset polymeerit, t u n n e t u t siitä, että komponenttina a₃ on n-butyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, di-syklopentadienyliakrylaatti ja/tai ω-metyyli-poly(etyleenioksid)-α-yyliakrylaatti.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisten polymeerien käyttö valon vaikutuksesta verkkoutuvien painolevyjen, kuvalaattojen ja fotoresistien valmistukseen.

30 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisten polymeerien käyttö valon avulla verkkoutettujen painokehiloiden, kuvakehiloiden ja fotoresistien valmistukseen.

35 10. Valon vaikutuksesta verkkoutuvat painolevyt, kuvalaatat ja fotoresistit, t u n n e t u t siitä, että ne on valmistettu käyttäen jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisia polymeerejä.

Patentkrav

1. Polymeranalogt modifierade polymerer i syraform eller i form av salter vilka polymerer består av

5 A) en sampolymer som bildats av

a₁) 30-70 viktdelar eten,

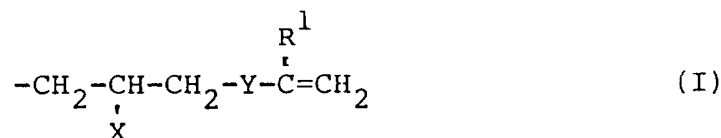
a₂) 5-40 viktdelar akrylsyra och/eller metakrylsyra och

10 a₃) 5-50 viktdelar av en eller flera vinylestrar, vinyletter, akrylsyraestrar, metakrylsyraestrar, akrylsyraamider och/eller metakrylsyraamider,

och

B) med denna genom en polymeranalog reaktion bundna, såsom sidokedjor belägna grupper med den allmänna formeln I

15



20

vari X är en hydroxi-, amino- eller merkaptogrupp, Y är en ester-, amid-, eter- eller C₁₋₁₀-alkylengrupp, och R¹ är en väteatom eller metylgrupp,

och

25

C) eventuellt andra genom en polymeranalog reaktion bundna, såsom sidokedjor belägna grupper med den allmänna formeln II



30

vari R² är en polar grupp, väteatom eller en ytterligare grupp X.

2. Polymerer enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d e därav, att sampolymer A är bildad av

a₁) 40-60 viktdelar eten,

35

a₂) 8-30 viktdelar akrylsyra och/eller metakrylsyra och

a₃) 20-40 viktdelar av en eller flera vinylestrar, vinyl-
etrar, akrylsyraestrar, metakrylsyraestrar, akrylsyra-
amider och/eller metakrylsyraamider.

5 k ä n n e t e c k n a d e 3. Polymerer enligt patentkravet 1 eller 2,
därav, att de innehåller genom
en polymeranalog reaktion bundna, såsom sidokedjor belägna
grupper C, vari R² är en -alkylpoly(etylenoxid)- α -oxyl-
grupp.

10 k ä n n e t e c k n a d e 4. Polymerer enligt något av patentkraven 1-3,
därav, att de föreligger i form
av sina metall-, ammonium- eller hydraziniumsalter eller i
form av salter av multifunktionella aminer.

15 k ä n n e t e c k n a d e 5. Polymerer enligt något av patentkraven 1-4,
därav, att komponent a₃ är vi-
nylacetat.

6. Polymerer enligt något av patentkraven 1-4,
k ä n n e t e c k n a d e därav, att komponent a₃ är vi-
nyl-1-butyleter.

20 k ä n n e t e c k n a d e 7. Polymerer enligt något av patentkraven 1-4,
därav, att n-butylakrylat,
2-ethylhexylakrylat, dicyklopentadienylakrylat och/eller
-metylpoly(etylenoxid)- α -ylakrylat är som komponent a₃.

25 8. Användning av en polymer enligt något av patent-
kraven 1-7 för framställning av fototvärbindbara tryck-
plattor, klichéer och fotoresister.

9. Användning av en polymer enligt något av patent-
kraven 1-7 för framställning av fototvärbundna tryckfor-
mar, reliefformar och fotoresister.

30 10. Fototvärbindbara tryckplattor, klichéer och
fotoresister, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de
har framställts genom användning av polymerer enligt något
av patentkraven 1-7.