



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 69085
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti ajankohti 10 12 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 F 2/50, G 03 F 7/00
// C 08 F 283/00, 261/04

(21) Patentihakemus — Patentansökning 840240

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 20.01.84

(23) Alkupaivä — Giltighetsdag 12.07.79

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 20.01.84

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och ut.skriften publicerad 30.08.85

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 14.07.78

14.03.79, 14.03.79 Saksan Liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 2830927.5,
P 2909994.3, P 2909992.1

(71) BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Peter Lechtken, Frankenthal, Ingolf Buehe, Mannheim, Bernd Bronstert,
Frankenthal, Anton Hesse, Luetzelsachsen, Gerhard Hoffmann, Otterstadt,
Manfred Jacobi, Frankenthal, John Lynch, Ludwigshafen, Werner Trimborn,
Limburgerhof, Rudolf Vyvial, Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

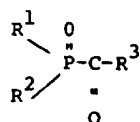
(74) Oy Kolster Ab

(54) Valon vaikutuksesta polymeroituva, erityisesti painolaattojen ja kohokuvamuottien valmistukseen käytettävä tallennusmassa - Fotopolymeriserbar registreringsmassa, isynnerhet för framställning av tryckplattor och reliefformar

(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta 792196 (kuulutusjulkaisu 68241) -
Avdelad från ansökan 792196 (utläggningsskrift 68241)

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on valon vaikutuksesta polymeroituva, painolaattojen ja kohokuvamuottien valmistukseen käytettävä tallennusmassa, joka koostuu a) ainakin yhdestä pienimolekyylisestä valon vaikutuksesta polymeroituvasta olefiinityytyttymättömästä yhdisteestä ja b) asyylifosfiinioksidifotoinitiaattorista, jonka kaava on

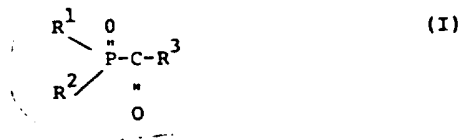


(I)

jossa R¹ on alkyyl, sykloalkyyli, mahdollisesti halogeeni-, alkyyl- tai alkoksisubstituoitu aryyli tai S- tai N-pitoinen heterosykli, R² merkitsee R¹:n merkitysten lisäksi alkoksi-, aryylioksi- tai aryylialkoksisiryhmää tai R¹ ja R² muodostavat yhdessä renkaan, R³ on tertiäärinen alkyyl- tai sykloalkyyli- tai aryyli- tai sykloalkyyli- tai aryyli- tai heterosyklinen ryhmä, jonka karbonyyliryhmän suhteen o-ase-
missa on substituentit A ja B, jotka ovat alkyyl-, alkoksi-, alkoksialkyyl-, sykloalkyyli- tai aryyli- tai halogeeniatomeja. Keksintö koskee myös menetelmää kohokuvamuottien valmistamiseksi tätä tallennusmassaa käyttäen.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till en fotopolymeriserbar registreringsmassa, isynnerhet för framställning av tryckplattor och reliefformar, och består av a) åtminstone en lågmolekylär förening med åtminstone en fotopolymeriserbar, olefiniskt omättad dubbelbindning och b) en acylfosfinoxid-fotoinitiator med formeln



vari R^1 står för alkyl, cykloalkyl, eventuellt halogen-, alkyl- eller alkoxisubstituerad aryl eller en S- eller N-haltig heterocyklisk rest, R^2 har betydelsen av R^1 , eller står för en alkoxi-, aryloxi- eller arylalkoxigrupp eller R^1 och R^2 bildar tillsammans en ring, R^3 är en tertiär alkyl- eller cykloalkylgrupp, en cykloalkyl- eller arylgrupp eller en heterocyklisk grupp, vilken åtminstone i de bägge ortoställningarna till karbonylgrupperingen bundet innehåller grupperna A och B, varvid A och B är alkyl-, alkoxi-, alkoxialkyl-, alkyltio-, cykloalkyl- eller arylgrupper eller halogenatomer. Uppfinningen hänför sig även till ett förfarande för framställning av reliefformar med användande av denna registreringsmassa.

Valon vaikutuksesta polymeroituva, erityisesti painolaattojen ja kohokuvamuottien valmistukseen käytettävä tallennusmassa

5 Jakamalla erotettu patenttihakemuksesta 792196

Tämä keksintö valon vaikutuksesta polymeroituvaa, erityisesti painolaattojen ja kohokuvamuottien valmistukseen käytettävää tallennusmassaa, joka sisältää fotoinitiaattorina asyylifosfiinioksi-yhdistettä.

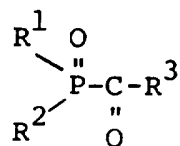
10 Nykyisin tunnetaan jo useita rakenteiltaan erilaisia fotoinitiaattoreita, esim. aromaattisia ketoneja, kuten asetofenoni- ja bentsofenonijohdannaisia ja bentsiilike-
taaleja, esim. bentsiilidimetyyliketaali (DE 22 61 383),
15 bentsoinieetteri (DE 16 94 149), tioksantoneja (DE 20 03 132)
ym. Valon vaikutuksesta polymeroituvilla massoilla, jotka kovitetaan näiden kaltaisilla initiaattorisysteemeillä, ilmenee kuitenkin ei toivottua kellastumista, mikä tekee nämä systeemit kelpaamattomiksi vaaleilla (tai valkeilla)
20 pinnoilla tai väritarkkojen kuvien pinta-aineina.

Varjopuolena on lisäksi valmiiksi herkistettyjen hartsiseosten usein riittämätön varastointikestävyys, seosten säilyessä pimeässä varastoimisesta huolimatta usein vain muutamia päiviä. Riittämätön varastointikestävyys on myös
25 asyylifosfiineilla, joiden käyttö fotoinitiaattoreina tunnetaan US-patenttijulkaisusta 3 668 093.

Tämän keksinnön kohteena on valon vaikutuksesta polymeroituva, erityisesti painolaattojen ja kohokuvamuottien valmistamiseksi tarkoitettu tallennusmassa, jona on
30 fotoinitiaattoria sisältävä seos, jossa on a) ainakin yhtä pienimolekyylistä yhdistettä, jossa on ainakin yksi valon vaikutuksesta polymeroituva olefiinityydyttymätön kaksoisidos ja b) ainakin yhtä orgaanista polymeeri-sideainetta.

Keksinnön mukaiselle tallennusmassalle on tunnusomais-
35 ta, että se sisältää fotoinitiaattorina asyylifosfiinioksi-
di-yhdistettä, jonka kaava on

69085



(I)

- 5 jossa R^1 on alkyyliryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, syklo-
 alkyyliryhmä, jossa on 5-6 rengashiiliatomia, tai mahdol-
 lisesti halogeeni-, alkyyli- tai alkoksi-substituoitu aryy-
 liryhmä; R^2 :lla on R^1 :n mukainen merkitys, jolloin R^1 ja
 R^2 voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia tai
 10 R^2 on alkoksi-, aryylioksi- tai aryylialkoksiryhmä tai
 R^1 ja R^2 ovat liittyneet toisiinsa renkaaksi; R^3 on terti-
 äärinen alkyyliryhmä, jossa on 4-18 C-atomia tai tertiää-
 rinen sykloalkyyli-ryhmä, jossa on 5 tai 6 rengashiiliato-
 mia tai sykloalkyyli-ryhmä, aryyli-ryhmä tai pyridyyli-,
 15 furyyli- tai tienyyli-ryhmä, johon on sitoutuneena aina-
 kin karbonyyli-ryhmään nähden molempiin orto-asemiin subs-
 tituenttia A ja B, jolloin A ja B ovat alkyyli-, alkoksi-,
 alkoksialkyyli-, alkyylitio-, sykloalkyyli- tai aryyli-ryh-
 miä tai halogeeniatomeja, ja A ja B voivat olla samanlai-
 20 sia tai erilaisia.

Keksinnön mukaisessa massassa käytettäviksi sopivat
 kaavan I mukaiset asyylifosfiinioksid-yhdisteet, joissa
 R^2 on fenyyli-, pyridyyli-, furyyli- tai tienyyli-ryhmä,
 jonka ainakin molemmissa karbonyyli-ryhmän liittymiskohdan
 25 viereisissä hiiliatomeissa on substituentit A ja B, jotka
 voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia 1-6 hii-
 liatomia sisältäviä alkyyli-, alkoksi-, tai alkyylitio-
 ryhmiä, 5-7 hiiliatomia sisältäviä sykloalkyyli-ryhmiä,
 fenyyli-ryhmiä tai halogeeni-, edullisesti kloori- tai
 30 bromiatomeja tai R^3 on α -naftyyli-ryhmä, jonka ainakin 2,8-
 asemissa on substituentteina A ja B, tai β -naftyyli-ryhmä,
 jonka ainakin 1,3-asemissa on substituentteina A ja B.

Tämän keksinnön kohteena on lisäksi menetelmä koho-
 kuvamuottien valmistamiseksi käyttämällä keksinnön mukaista
 35 valon vaikutuksesta polymeroituvaa tallennusmassaa.

Kaavan (I) substituenttien merkityksistä yksityiskohdittain voidaan mainita seuraavaa:

R^1 voi olla suora tai haarautunut alkyyli, jossa on 1-6 C-atomia, kuten metyyli, etyyli, isopropyyli, n-propyyli, n-butyyli, amyli tai n-heksyyli, syklopentyyli, sykloheksyyli, aryyli, kuten fenyyli tai naftyyli, halogeenisubstituoitu aryyli, kuten mono- tai dikloorifenyyli, alkyylisubstituoitu fenyyli, kuten metyylifenyyli, etyylifenyyli, isopropyylifenyyli, tert-butyylifenyyli tai dimetyylifenyyli, alkoksisubstituoitu aryyli, kuten metoksisfenyyli, etoksifenyyli tai dimetoksifenyyli,

R^1 :tä vastaavan merkityksen lisäksi R^2 voi olla alkoksiryhmä, jossa on 1-6 C-atomia, kuten metoksi, etoksi, isopropoksi, butoksi tai etylioksietoksi,

aryylioksiryhmä, kuten fenoksi, metyylifenoksi, aryylisubstituoitu alkoksiryhmä, kuten bentsyylioksi,

R^1 ja R^2 voivat muodostaa renkaan, kuten esim. asyyli-fosfonihappo-o-fenyyliestereissä,

R^3 voi olla tert-butyli, dimetyyliheptyyli, 1-metyylisyklopentyyli, 1-metyylisykloheksyyli, dimetyylioktyyli, dimetyyllinonyyli, dimetyylidekyyli, dimetyylifenyyli, trimetyylifenyyli, dimetoksifenyyli, α - ja β -naftyyli, pyridyyli, β -asetoksietyyli tai β -karboksietyyli, edullisesti 2,6-dimetyylifenyyli, 2,6-dimetoksifenyyli, 2,6-dikloorifenyyli, 2,6-dibromifenyyli, 2-kloori-6-metoksifenyyli, 2-kloori-6-metyylitiofenyyli, 2,4,6-trimetyylifenyyli, 2,4,6-trimetoksifenyyli, 2,3,4,6-tetrametyylifenyyli, 2,6-dimetyyli-4-tert-butyylifenyyli, 1,3-dimetyylinaftaleeni-2, 2,8-dimetyylinaftaleeni-1, 1,3-dimetoksinaftaleeni-2, 1,3-dikloorinaftaleeni-2, 2,8-dimetoksinaftaleeni-1, 2,4,6-trimetyylipyridiini-3, 2,3-dimetoksi-furaani-3 tai 2,4,5-trimetyylitiofeeni-3.

R^1 :ssä ja R^2 voi lisäksi olla C-C-kaksoissidoksia, joiden ansiosta fotoinitiaattori voidaan polymeroida sideaineeseen.

Erityisen edullisia kaavan I mukaisia yhdisteitä ovat aroyyli-fenyylifosfiini-happoesterit tai aroyylidifenyylifosfiinioksidit, joiden aroyyliryhmän o-asemassa on substituentteina alkyyli-, alkoksi-, halogeeni-, alkyylitioryhmiä, Esimerkkeinä mainittakoon 2,6-dimetyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi, 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi, 2,4,6-trimetyylibentsoyylifenyylifosfiinihappometyyliesteri, 2,6-diklooribentsoyylitai tai 2,6-dimetoksi-

bentsoyylidifenyylifosfiinioksidi.

Näitä yhdisteitä voidaan valmistaa saattamalla happohalogenidi, jonka kaava on



reagoimaan fosfiinin kanssa, jonka kaava on

$$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{OR}^4 \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$$

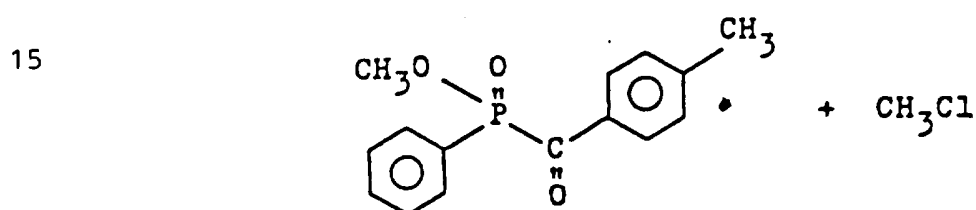
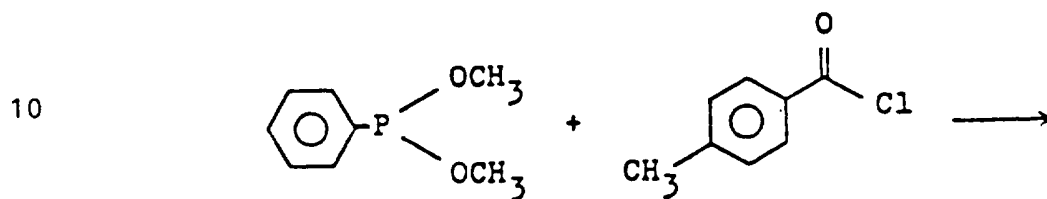
R^4 = suoraketjuinen tai sivuketjuinen C^1-C^6 -alkyyli tai sykloalkyyliyhdiste, jossa on 5-6 C-atomia.

Reaktio voidaan suorittaa ilman liuotinta tai liuottimessa, esim. hiilivedyissä tai hiilivetyseoksessa, kuten petrolieetterissä, toluenissa, sykloheksaanissa, eetterissä tai muissa tavallisissa inerteissä orgaanisissa liuottimissa lämpötilavälillä $-30 - +130^\circ\text{C}$, edullisesti $10-100^\circ\text{C}$. Tuote voidaan kiteyttää suoraan liuottimesta, ottaa talteen liuottimen haihduttamisen jälkeen haihdutusjäännöksenä tai

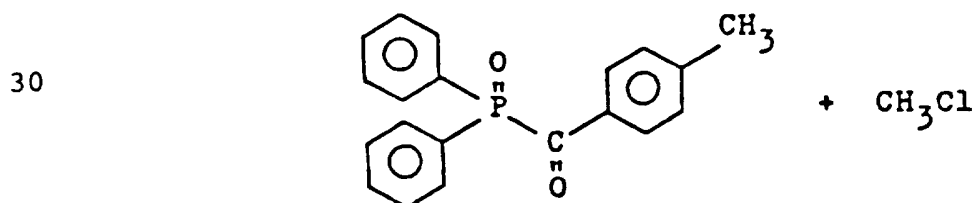
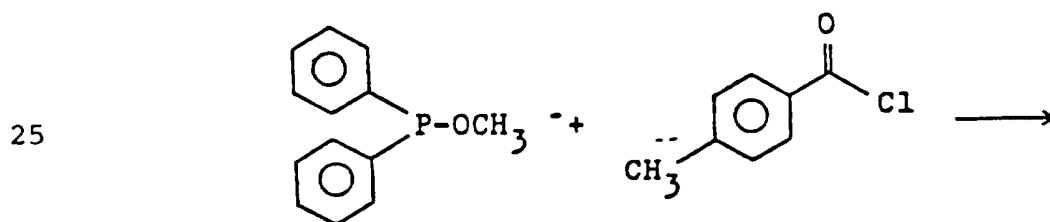
tislata vakuumissa. Happohalogenidien $R^3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ ja substituoidun

fosfiinin $R^1R^2POR^4$ talteenotto tapahtuu alalla tunnetulla tavalla (esim. Weygand-Hilgetag, *Organisch-Chemische Experimentierkunst*, 4, Aufl., s. 246-256, J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970 sekä K. Sasse, *Houben-Weyl*, Band 12/1, s. 208-209, G. Thieme-Verlag, Stuttgart).

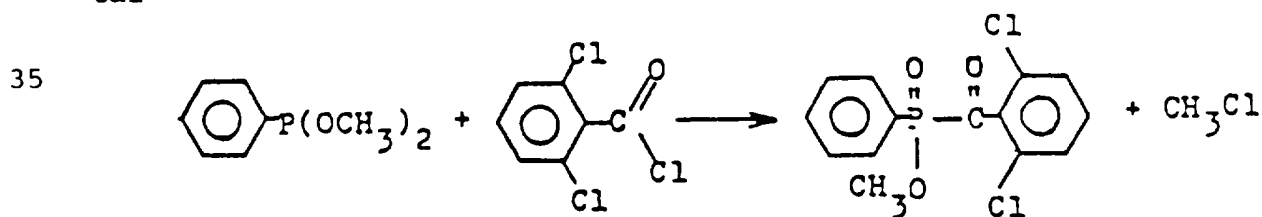
Asyylifosfiinioksidien valmistusmenetelmää voidaan esittää seuraavilla reaktioilla:



20
tai

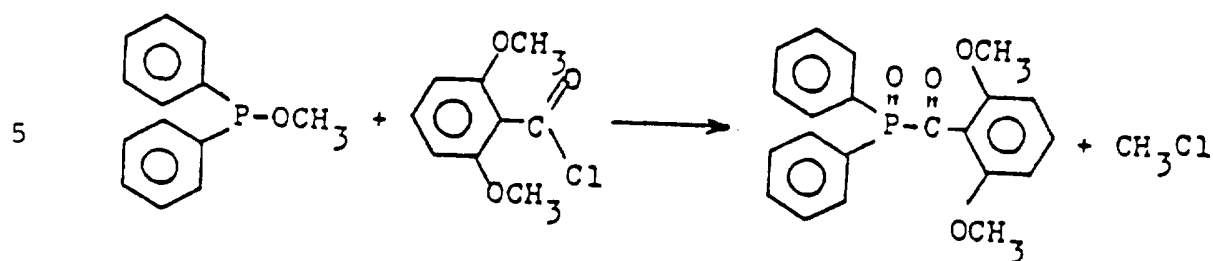


tai



tai

69085



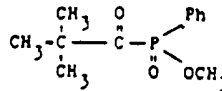
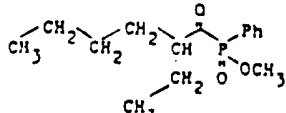
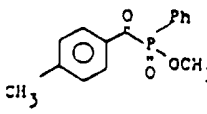
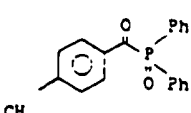
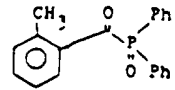
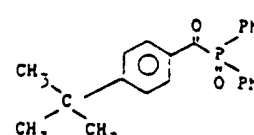
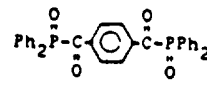
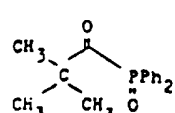
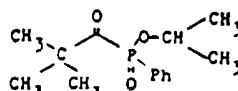
10 Sopivia fosfiini-lähtöaineita ovat esimerkiksi metyy-
 lidimetoksisfosfiini, butyylidimetoksisfosfiini, fenyyli-
 metoksisfosfiini, tolyylidimetoksisfosfiini, fenyyli-
 dietoksisfosfiini, tolyylidietoksisfosfiini, fenyyli-
 isopropoksisfosfiini, tolyylidi-isopropoksyylifosfiini, fenyyli-
 dibutoksisfosfiini, tolyylidibutoksisfosfiini tai dimetyylimetoksi-
 15 fosfiini, dibutyylimetoksisfosfiini, dimetyylibutoksisfosfiini,
 difenyylimetoksisfosfiini, difenyylietoksisfosfiini, di-
 fenyylipropoksisfosfiini, difenyyli-isopropoksisfosfiini ja
 difenyylibutoksisfosfiini.

20 Happohalogenideiksi soveltuvat kloridit ja bromidit,
 varsinkin happokloridit.

Esimerkkejä keksinnön mukaisissa tallennusmassoissa
 käytettävistä fotoinitiaattoreista ovat seuraavat:

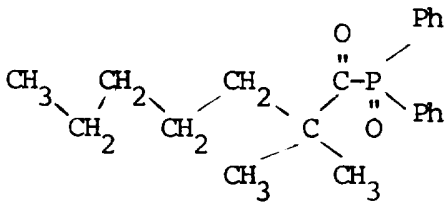
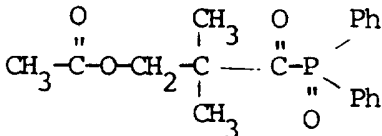
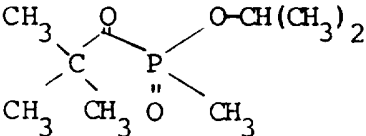
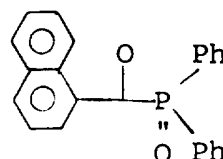
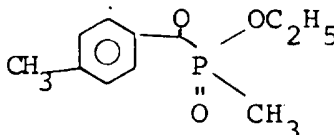
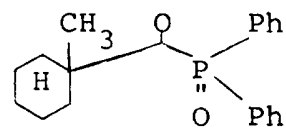
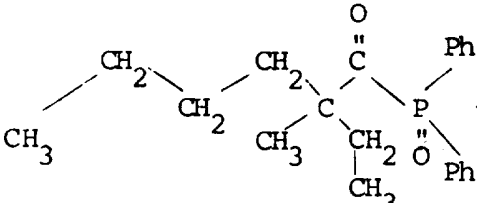
Taulukko 1

Esimerkkejä kaavan I mukaisista yhdisteistä (Ph = fenyylili)

5	Yhdiste	Sp.(°C) Kp.(°C)		Saanto	Analyysi			
					C	H	P	
		-	104/0,3 mm	65 %	lask. saatu	60,0 59,8	7,08 6,3	12,9 12,4
10		-	164/1,2 mm	65 %	lask. saatu	64,06 63,8	7,83 9,1	11,03 11,0
15		101	-	70 %	lask. saatu	65,69 65,7	5,47 5,5	11,31 11,0
		105	-	73 %	lask. saatu	75,00 75,3	5,31 5,8	9,63 9,3
20		107	-	84 %	lask. saatu	75,00 74,7	5,31 5,5	9,69 9,5
25		136	-	83 %	lask. saatu	76,24 76,0	5,35 5,5	8,55 8,7
		205	-	35 %	lask. saatu	71,91 71,8	4,49 4,8	11,51 11,0
30		114	-	81 %	lask. saatu	71,33 71,0	6,64 6,5	10,94 11,0
		-	120/0,5 mm	60 %	lask. saatu	62,68 63,0	7,94 8,0	11,57 11,4

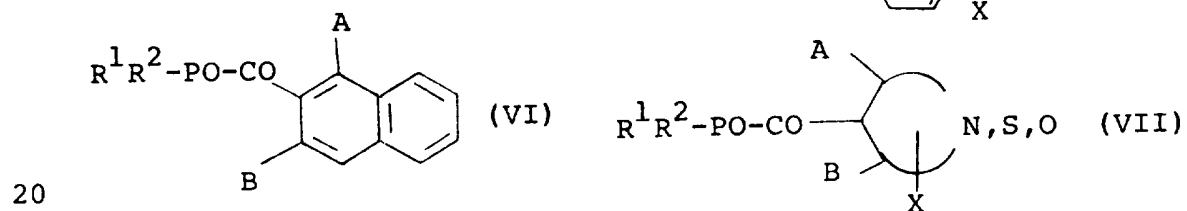
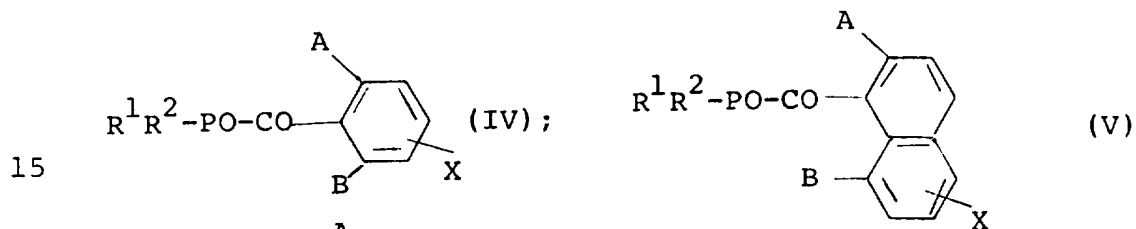
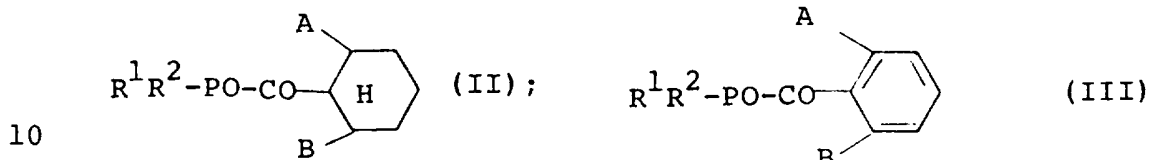
69085

Jatkoa taulukkoon 1

Yhdiste	Sp. (°C)	Kp. (°C)	Saanto	Analyysi		
				C	H	P
	-	-	90 % lask. saatu	73,68 73,6	7,89 8,1	9,06 8,6
	-	-	90 % lask. saatu	66,28 65,9	6,11 6,1	9,01 8,6
	-	51 ^o /0,3 mm	80 % lask. saatu	52,43 52,1	9,22 9,1	15,05 14,9
	166	-	65 % lask. saatu	77,52 77,7	4,78 4,8	8,71 8,4
	-	102 ^o /0,05 mm	60% lask. saatu	58,41 58,9	6,64 6,7	13,71 13,5
	80	-	26 % lask. saatu	73,62 73,3	7,06 7,1	9,51 9,6
	-	-	90 % lask. saatu	73,68 73,9	7,89 8,1	9,06 9,4

35 R^3 :n määritelmään sisältyvä ilmaisu "karbonyyliryhmään nähden molempiin ortoasemiin on liittyneinä substituentit A ja B" on tässä ymmärrettävä siten, että substituentit A ja B ovat liittyneinä niihin molempiin karbonyyliryhmän liittymiskohdan viereisiin rengashiiliatomeihin, joissa substituentteja voi olla. Tämä merkitsee, että subs-

tituentit A ja B ovat sitoutuneina α -naftyyylitähteessä ainakin 2,8-asemiin ja β -naftyyylitähteessä ainakin 1,3-asemiin. Sykloheksyyylitähteessä substituentit A ja B ovat 2,6-asemissa, syklopentyylitähteessä 2,5-asemissa. Sellaiset R^3 -tähteitä sisältävät asyylifosfiinioksidi-yhdisteet ovat esitettävissä esimerkiksi rakennekaavoin II-VII,



joissa X vastaa mahdollisia muita sykloalkyyli-, fenyyli-, naftyyli- tai heterosyklisissä tähteissä olevia substituentteja, joilla on A:n ja B:n mukainen merkitys.

25 R^3 voi valon vaikutuksesta polymeroituviin massoihin hyvin sopivissa asyylifosfiinioksidiyhdisteissä olla kuitenkin myös tertiäärinen alkyyli- tai sykloalkyyli- tai syklolopentyyli- tai heterosyklisissä tähteissä olevia substituentteja, joilla on A:n ja B:n mukainen merkitys.

30 Valon vaikutuksesta polymeroituviin tallennusmassoihin soveltuvat erittäin hyvin kaavan I mukaiset fosfiinioksidiyhdisteet, joissa R^1 on aryyli, jossa on 6-12 C-atomia, kuten naftyyli, toluyyli ja erityisesti fenyyli ja R^2 on 35 C_1-C_4 -alkoksi, kuten metoksi tai etoksi ja vastaa erityisesti

aryyliä, jossa on 6-12 C-atomia, lähinnä fenyyliä. Yllättävän suuritehoisia, stabiilisuuden ollessa samanaikaisesti erinomainen, ovat valon vaikutuksesta polymeroituvat tallennusmassat, jotka sisältävät kaavan I mukaisia asyyli-

5 fosfiinioksidi-yhdisteitä, joiden asyyli-tähde $-CO-R^3$ on tertiäärisen alifaattisen tai sykloalifaattisen karboksyyli-

hapon johdannainen tai bentsoehapon johdannainen, jonka ainakin 2,6-asemissa on substituentit (A ja B). Hyvin sopivia näiden kaltaisia asyyli-tähteitä ovat 2,2-dimetyyli- C_4-C_9 -

10 alkanoyyli-, 2-metyyli-2-etyyli- C_4-C_9 -alkanoyyli-tähteet sekä bentsoyylitähde, joiden 2,6-, 2,3,6-, 2,4,6- tai 2,3,5,6-asemassa on substituentit A ja B, erityisesti C_1-C_4 -alkyyli-tähteitä tai halogeeniatomeja.

Keksinnön mukaiset talennusmassat voivat sisältää

15 ainoana fotoinitiaattoreina kaavan I mukaisia fosfiinioksid-yhdisteitä yleensä määrin 0,005 - 10, erityisesti määrin 0,005 - 5 paino-% valon vaikutuksesta polymeroituvan tallennusmassan kokonaismäärästä laskien, joskin fosfiinioksid-yhdisteitä voidaan käyttää myös valon vaikutuksesta po-

20 lymeroituvissa tallennusmassoissa, kuten edellä on mainittu, tunnettujen fotoinitiaattorien yhteydessä ja/tai tertamiinien kanssa.

Initiaattoriseoksen (fotoinitiaattorit + amiinit) kokonaiskonsentraatio on tällöin 0,05 - 15 paino-% valon

25 vaikutuksesta polymeroituvan tallennusmassan kokonaismäärästä, jolloin amiinien osuus on lähinnä ainakin puolet kokonaisinitiaattoripitoisuudesta.

a):n ja b):n seokseen, joka on keksinnön mukaisten tallennusmassojen perustana, soveltuvat pienimolekyylisinä

30 yhdisteinä, joissa on ainakin yksi valon vaikutuksesta polymeroituva, olefiinimaisesti tyydyttymätön kaksoissidos, sellaisissa massoissa tunnetulla tavalla käytettävät monomeerit, sikäli kuin ne kulloinkin valittujen polymeeri-si-

deaineiden kanssa muodostavat yhteen sopivia seoksia ja

35 joiden kiehumispiste ilmakehän paineessa on yli $100^{\circ}C$. Niiden molekyylipaino on yleensä pienempi kuin 2 000 ja

erityisesti pienempi kuin 1 000. Ensisijaisia ovat monomeerit, joissa on kaksi tai useampia olefiinimaisesti tyydyttymättömiä, valon vaikutuksesta polymeroituvia kaksoissidoksia, joko yksinään tai seoksinaan monomeerien kanssa, 5 joissa on ainoastaan yksi olefiinimaisesti tyydyttymätön, valon vaikutuksesta polymeroituva kaksoissidos, jolloin monomeerien osuus, joissa on vain yksi kaksoissidos, on yleensä vain noin 5-50 ja lähinnä 5-30 paino-% monomeerien kokonaismäärästä. Käytettävien monomeerien laatu riippuu 10 suureksi osaksi sen kanssa käytettävän polymeeri-sideaineen laadusta. Siten seoksiin tyydyttymättömien polyesterihartsien kanssa soveltuvat etenkin kaksi tai useampia kaksoissidoksia sisältävät allyyliyhdisteet, kuten maleiinihappodialkyyliesterit, allyyliakrylaatti, diallyyliftalaatti, 15 trimelliittihappodi- ja -triallyyliesterit tai etyleeniglykolibisallyylikarbonaatti, samoin kuin di- ja polyakrylaatit ja -metakrylaatit, joita voidaan valmistaa esteröimällä dioleja tai polyoleja akryylihapon tai metakryylihapon kanssa, kuten etyleeniglykolin, dietyleeniglykolin, tri- 20 etyleeniglykolin, polyetyleeniglykolin, jonka molekyypaino on enintään noin 500, 1,2-propaanidiolin, 1,3-propaanidiolin, neopentyyliglykolin (2,2-dimetyylipropaanidioli), 1,4-butaanidiolin, 1,1,1-trimetylolipropaanin, glyseriinin tai pentaerytriitin di- ja tri(met)akrylaatit; edelleen sellaista diolien ja polyolefien monoakrylaatit ja 25 monometakrylaatit, kuten esim. etyleeniglykoli- tai di-, tri- tai tetraetyleeniglykoli-monoakrylaatti, monomeerit, joissa on kaksi tai useampia olefiinimaisesti tyydyttymättömiä sidoksia, jotka sisältävät uretaaniryhmiä ja/tai 30 amidiryhmiä, kuten edellä mainitun kaltaisista alifaattisista dioleista, orgaanisista di-isosyanaateista ja hydroksialkyyli(met)akrylaateista valmistetut pienimolekyylit yhdisteet. Mainittakoon myös akryylihapo, metakryylihapo samoin kuin niiden johdannaiset, kuten (met)akryyliamidi, 35 N-hydroksimetyyli(met)akryyliamidi tai monoalkoholien, joissa on 1-6 hiiliatomia, (met)akrylaatit. Erittäin

sopivia ovat allyylimonomeerien seokset di- tai polyakrylaattien kanssa. Jos valitaan seoksia, joissa polymeeri-sideaineena on polyamideja, mainituista monomeerilaaduista di- ja polyakrylaattien ohella soveliaita ovat erityisesti sellaiset, joissa kaksoissidosten lisäksi on vielä amidi- ja/tai uretaaniryhmiä, kuten akryyliamidien johdannaiset, esim. reaktiotuotteet, jotka on muodostettu 2 moolista N-hydroksimetyyli(met)akryyliamidia moolin kanssa alifaattista diolia, kuten etyleeniglykolia, ksylyleenibisakryyliamidi tai alkyleenibisakryyliamidit, joiden alkyleenitähteessä on 1-8 C-atomia. Vesi-alkali-kehitteisten tallennusmassojen valmistamiseksi, esim. painolaattojen valmistamiseksi, joissa on polymeeri-sideaineina polyvinyylialkoholia, polyvinyyli-alkoholi-alkoksylointituotteita tai polyvinyylipyrrolidonia, soveltuvat erityisesti vesiliukoiset monomeerit, kuten esim. hydroksietyyli(met)akrylaatti tai polyetyleeniglykolin, joiden molekyyllipaino on noin 200-500, mono- ja di(met)akrylaatit. Yhdistelmään, jossa sideaineena ovat elastomeerien luonteiset dieeni-polymeerit, esim. polystyreeni-polyisopreeni-polystyreeni-kolmeblokkipolymeerit, polystyreeni-polybutadieeni-kaksiblokkipolymeerit tai polystyreeni-polyisopreeni-kaksiblokkipolymeerit, soveltuvat erityisesti polyolien ja erityisesti glykolin, joissa on vähintään neljä C-atomia, polyakrylaatit tai -metakrylaatit.

Orgaanisina polymeeri-sideaineina b) valon vaikutuksesta polymeroituvissa tallennusmassoissa ja erityisesti painolaattojen ja kohokuviomuottien valmistuksessa tulevat kysymykseen tunnetut tähän tarkoitukseen käytetyt polymeerit, jolloin niiden on sovelluttava yhteen käytettävien pienimolekyylisten yhdisteiden a) kanssa ja - mikä ammattimiehen mielestä on itsestään selvää - liuettava tai dispergoiduttava sopivaan kehiteliuotinaineeseen, jotta valon vaikutuksesta polymeroituvien tallennusmassojen kalvon valottumattomien ja verkkoutumattomien osien poishuuhtelu niiden kuvanmukaisen valotuksen jälkeen olisi mahdollista.

Sopivina tyydyttyneinä ja tyydyttymättöminä sideaineina mainittakoon lineaariset polyamidit ja erityisesti alkoholiliukoiset sekapolyamidit, joita on selostettu FR-patenttijulkaisussa 1 520 856, selluloosajohdannaiset, erityisesti vesialkaliliuoksella poishuuhdeltavissa olevat selluloosajohdannaiset, vinyylialkoholi-polymeerit ja alifaattisten 1-4 C-atomisten monokarbonihappojen vinyyliesteripolymeerit ja sekapolymeerit, kuten vinyyliasetaatti, jonka saippuoitusaste voi vaihdella, polyuretaanit, polyeetteriuretaanit ja polyesteriuretaanit ja tyydyttymättömät polyesterihartsit, joita on selostettu esim. DE-hakemusjulkaisussa 20 40 390. Lineaarista ja sivuketjuisista polyestereistä, jotka on valmistettu antamalla tyydyttymättömien ja mahdollisesti tyydyttyneiden kaksi- tai mahdollisesti useampiäksisten karbonihappojen reagoida di- ja mahdollisesti polyalkoholien kanssa, ensisijaisia ovat sellaiset, joiden happoluku on korkea ja erityisesti välillä 75-160, koska niitä käyttäen saadaan maasoja, joiden dispergoituvuus tai liukoisuus alkalisiin vesipitoisiin kehiteliuottimiin on hyvä.

Tyydyttymättömien polyesterihartsien koostumuksen ja valmistuksen suhteen viitattakoon saatavilla olevaan kirjallisuuteen, esim. H.V. Boening'in teokseen *Unsaturated Polyesters, Structure and Properties*, Amsterdam 1964.

Keksinnön mukaiset talennusmassat sisältävät pääasiallisesti, so., enemmän kuin 50 ja lähinnä 70-100 paino-% fotoinitiaattoria sisältävää a):n ja b):n seosta. Tämä seos sisältää polymeeri-sideainetta b) yleensä noin 45-90 ja erityisesti 45-65 paino-% polymeerien b) ja valon vaikutuksesta polymeroituvien pienimolekyylisten yhdisteiden a) määrien summasta laskien.

Usein on tarkoituksenmukaista, että valon vaikutuksesta polymeroituviin massoihin lisätään tavanomaisin määrin myös tunnettuja inhibiittoreita termisen polymeroitumisen estämiseksi, kuten hydrokinonia, p-metoksifenolia, m-dinitrobentseeniä, p-kinonia, metyleenisiniä,

β -naftolia, N-nitrosoamiineja, kuten N-nitrosodifenyyliamiinia, fenotiatsiinia, fosforihapoke-estereitä, kuten trifenyylifosfiittia tai N-nitroso-sykloheksyyli-hydroksyyliamiinin suoloja ja erityisesti alkali- ja aluminium-
5 suoloja.

Massat voivat sisältää myös muita tavallisia lisäaineita, kuten pehmentimiä, tyydyttyneitä pienimolekyyliä yhdisteitä, joissa on amidiryhmiä, vahoja jne.

Valon vaikutuksesta polymeroituvien tallennusmassojen jatkokäsittely, esim. valolla polymeroiduiksi paino-
10 laatoiksi, joilla on tallennusmassoja kohokuvan muodostavana kerroksena, voi tapahtua tunnetulla tavalla ja riippuu seoksen a) + b) laadusta ja siitä, onko massa nestemäistä tai kiintää. Tallennusmassojen jatkokäsittely (esim. koho-
15 kuvamuoteiksi) tapahtuu tunnetulla tavalla valottamalla kuvan mukaisesti aktiinisella valolla. Kuvan mukaisen valotuksen jälkeen kohokuvamuottien tai fotoresistien valmistamiseksi tallennusmassakerroksesta poistetaan tunnetulla tavalla mekaanisesti valottumattomat osat tai ne pestään
20 pois sopivilla kehiteliuottimilla ja saadut muotit, esim. kohokuvamuotit, kuivataan, monissa tapauksissa tarkoituksen mukaisesti jälkivalottamalla vielä täydellisesti.

Erittäin edullinen seikka on se, että tallennusmassoja käytettäessä usein voidaan jopa pyrkiä suorittamaan
25 esivalotus ennen näiden valon vaikutuksesta polymeroituvien tallennusmassojen kuvan mukaista valotusta ja silti työ on suoritettavissa valotusaikojen ollessa hyvät. Suuri odottamaton etu on myös se, että keksinnön mukaisia tallennusmassakerroksia käytettäessä, kuten esimerkki 29 osoittaa,
30 niiden jatkokäsittelyllä saadaan parempia kohokuvastruktuureja antavia kohopainomuotteja, minkä ansiosta esim. painettaessa saadaan selvästi parempi käänteiskirjasinten jäljennös.

Seuraavissa esimerkeissä mainitut osat ja prosentit
35 tarkoittavat, ellei toisin ole ilmoitettu, painoyksikköjä. Tilavuusosat suhtautuvat osiin, kuten litra kiloon.

69085

Esimerkki 1

Seokseen, jossa on 1 350 tilavuusosaa petrolieetteriä (kiehuma-alue 40-70°C), 180 tilavuusosaa N,N-dietyyli-aniliinia ja 67 tilavuusosaa metanolia, lisätään 0°C:ssa
 5 sekoittaen 225 osaa difenyylikloorifosfiinia liuotettuna 220 tilavuusosaan petrolieetteriä. Sen jälkeen seosta sekoitetaan vielä kaksi tuntia huoneen lämpötilassa. Noin 5°C:seen jäädyttämisen jälkeen erottunut amiinihydrokloridi suodatetaan pois ja suodos tislataan ensin 10-20 tor-
 10 rin vakuuissa kaikkien helposti kiehuvien osien poistamiseksi. Sen jälkeen tislataan fraktioimalla difenyylimetoksifosfiini 0,1 - 1 torr in vakuuissa. Kp. 0,5 120-124°C. Saanto: 175 osaa (80 % difenyylikloorifosfiinista laskettuna).

15 36,2 osaa pivaloyylikloridia tiputetaan 30-60°C:ssa sekoittaen 64,8 osaa difenyylimetoksifosfiinia. Lisäyksen tapahduttua täydellisesti seoksen annetaan reagoida vielä 30 minuuttia, jäädytetään 0-10°C:seen ja saostunut tuote kiteytetään uudelleen sykloheksaanista. Saanto: 69,5 osaa
 20 pivaloyylidifenyylifosfiinioksidia (81 % teoreettisesta), sp. 110-112°C.

HMR (CDCl₃, δ), 1,33 (S), 7,4 - 8,0 (M).

Analyysi C₁₇H₁₉O₃P (286):

Laskettu: C 71,33 H 6,64 P 10,84

25 Saatu: C 71,0 H 6,5 P 11,0

Esimerkki 2

77 osaan toluyylihiappokloridia lisätään 108 osaa metoksidifenyylifosfiinia (valmistettu esimerkin 1 mukaisesti) liuotettuna 200 tilavuusosaan tolueenia. Sen jälkeen
 30 lämmitetään 60 minuuttia 50°C:ssa, sitten jäädytetään, toluyylidifenyylifosfiinioksidisakka suodatetaan erilleen ja kiteytetään uudelleen sykloheksaanista. Saanto 117 osaa (73 % teoreettisesta), sp. 105°C.

HMR (CDCl₃, δ): 2,35 (S), 7,2 - 8 (m).

35 Analyysi C₂₀H₁₇O₂P (320)

Laskettu: C 75,00 H 5,31 P 9,69

Saatu: C 75,3 H 5,8 P 9,3

69085

Esimerkki 3

77 osasta 2-metyyllibentsoehappokloridia ja 108 osasta metoksidifenyyllifosfiinia valmistetaan esimerkin 2 mukaisesti 134 osaa 2-metyyllibentsooyli-difenyyllifosfiinioksidia. Saanto 84 % teoreettisesta, sp. 107°C.

NMR (CDCl₃, δ): 2,5 (s), 7,2 - 8 (m), 8,8 (m).

Analyysi C₂₀H₁₇O₂P (320)

Laskettu: C 75,0 H 5,31 P 9,69

Saatu: C 74,7 H 5,4 P 9,5

10

Esimerkki 4

41,3 osaa p-tert-butyllibentsoehappokloridia annetaan reagoida esimerkin 1 mukaisesti 45,4 osan kanssa metoksidifenyyllifosfiinia, liuotettuna 20 osaan toluenia, 50°C:ssa 90 minuuttia. Kun liuotin on haihdutettu pois rotaatiohaihduttimessa, kiteytetään uudelleen sykloheksaanista. Saanto: 63 osaa (83 % teoreettisesta). sp. 136°C.

NMR (CDCl₃, δ): 1,3 (s), 7,3 - 8,1 (m), 8,5 (d).

Analyysi C₂₃H₂₃O₂P (362)

Laskettu: C 76,24 H 6,35 P 8,56

20

Saatu: C 76,0 H 6,5 P 8,7

Esimerkki 5

52 osasta tereftaalihappokloridia, liuotettuna 200 osaan toluenia ja 108 osasta metoksidifenyyllifosfiinia valmistetaan esimerkin 2 mukaisesti 46 osaa tereftaloyylibis-difenyyllifosfiinioksidia (saanto 35 % teoreettisesta), sp. 205°C.

NMR (CDCl₃, δ): 6,8 - 8,2 (m).

Analyysi C₃₂H₂₄O₄P₂ (534)

Laskettu: C 71,91 H 4,49 P 11,61

30

Saatu: C 71,8 H 4,8 P 11,0

Esimerkki 6

Esimerkin 2 mukaisella työtavalla 80 osasta 1-metyyli-1-sykloheksaanikarbonihappokloridia ja 108 osasta metoksidifenyyllifosfiinia saadaan liuottimitta 100 osaa 1-metyyli-sykloheksyylikarbonylidifenyyllifosfiinioksidia

35

öljymäisenä raakatuotteena, joka puhdistetaan kromatografoimalla piigelillä (ajoneste tolueneeni). Saanto: 42 osaa (26 % teoreettisesta), sp. 80°C.

5 NMR (CDCl₃, δ): 1,4 (s), 1,1-1,6 (m), 2,1-2,4 (m), 7,3-8,0 (m).

Analyysi C₂₀H₂₃O₂P (326)

Laskettu: 73,62 H 7,06 P 9,51

Saatu: 73,3 H 7,1 P 9,6

Esimerkki 7

10 88 osasta 2-metyyli-e-etyyliheksaanihappokloridia ja 108 osasta metoksidifenyylifosfiinia saadaan esimerkin mukaisesti 165 osaa 2-metyyli-2-etyyli-heksanoyyli-difenyylifosfiinoksidia öljymäisenä raakatuotteena. Kromatografoimalla kolonnissa piigelillä (ajoneste: tolueneeni/eteri 3:1) tuote saadaan talteen lievästi kellertävänä öljynä. Saanto 154 osaa (90 % teoreettisesta).

NMR (CDCl₃, δ); 1,2 (s), 0,5-2,2 (m), 7,3-8,1 (m).

Analyysi C₂₁H₂₇O₂P (342)

Laskettu: C 76,68 H 7,89 P 9,06

20 Saatu: C 73,9 H 8,1 P 9,4

Esimerkki 8

Analogisesti esimerkin 1 kanssa lisätään pisaroit-
tain 50°C:ssa 43,2 osaa metoksidifenyylifosfiinia 35,3
osaan 2,2-dimetyyli-heptaanikarboksyylihappokloridia
25 (versatiini-happokloridi). Sekoitetaan 3 tuntia 50°C:ssa, jäädytetään 15°C:seen, ja seos lisätään sekoittaen suspensioon, jossa on 60 g piihappogeeliä 350 ml:ssa toluene-
nia, seosta sekoitetaan edelleen tunnin ajan jäällä jäädyttäen. Kiinteä aine suodatetaan erilleen, ja liuotin tis-
lataan pois alennetussa paineessa. Versatoyyli-difenyyli-
30 fosfiinoksidi jää jäljelle viskoosina öljynä.

Saanto 62 osaa (90 % teoreettisesta).

NMR (CDCl₃, δ): 0,4-2,3 (m); 7,2-8,1 (m)

Analyysi C₂₁H₂₇O₂P (342) lask.: C 73,68 H 7,89 P 9,06

35 saatu: C 73,6 H 8,1 P 8,6

Esimerkki 9

Seokseen, jossa on 600 tilavuusosaa petrolieetteriä, 263 osaa N,N-dietyylianiiliinia ja 120 osaa isopropanolia, lisätään pisaroittain tunnin aikana 0°C:ssa 143
 5 osaa fenyylidikloorifosfiinia. Sen jälkeen seosta sekoitetaan vielä yksi tunti huoneen lämpötilassa, ja sitten liuotin tislataan erilleen esimerkin 1 mukaisen käsittelyn jälkeen. Di-isopropoksi-fenyylifosfiini tislataan erilleen 68-72°C/0,3 mm:ssa, saanto 126 osaa (69 % teoreettisesta).
 10

158 osaa di-isopropoksifenyylifosfiinia lisätään tehokkaasti sekoittaen 50-60°C:ssa hitaasti 84 osaan pivaliinihappokloridia. Seosta sekoitetaan edelleen kaksi tuntia, ja fraktioidaan vakuumissa. Pivaloyyli-fenyylifosfiinihappoisopropyyliesteri tislataan erilleen 119-121°C/0,5 mm:ssä.
 15

Saanto 112 osaa (60 % teoreettisesta).

NMR (CDCl₃, δ) 1,25 (s); 1,33 (t); 4,5 (m); 7,3-8 (m)

Analyysi: C₁₄H₂₁O₃P (268: lask.: C 62,68 H 7,84 P 11,54

20 saatu: C 63,0 H 8,0 P 11,4

Esimerkki 10

Seokseen, jossa on 1000 tilavuusosaa tolueenia, 421 tilavuusosaa N,N-dietyylianiiliinia ja 100 tilavuusosaa metanolia, lisätään 0°C:ssa 214 osaa fenyylidikloorifosfiinia. Sen jälkeen sekoitetaan vielä tunnin ajan huoneen lämpötilassa, amiinihydrokloridisakka suodatetaan pois ja fraktioidaan. Dimetoksifenyylifosfiini tislautuu 46-50°C:ssa/0,2-0,3 mm. Saanto: 190 osaa (93 % teoreettisesta).
 25

78,7 osaa pivaloyylikloridia lisätään tiputtamalla 15°C:ssa 110,5 osaa dimetoksifenyylifosfiinia. Sen jälkeen lämmitetään vielä 30 minuuttia 50°C:ssa ja sitten reaktioseos tislataan. Pivaloyylifenyylifosfiinihappoetyyliesteri tislautuu 104-107°C:ssa/0,3 mm. Saanto 101,3 osaa (65 % teoreettisesta).
 30

35 NMR (CDCl₃, δ): 1,3 (s), 3,75 (d), 7,4-8 (m).

Analyysi $C_{12}H_{17}O_3P$ (240)

Laskettu: C 60,0 H 7,08 P 12,9

Saatu: C 59,8 H 6,9 P 12,4

Esimerkki 11

5 163 osaa 2-etyyliheksaanihappokloridia lisätään ti-
puttamalla $30^{\circ}C$:ssa 170 osaa dimetoksifenyylifosfiinia
(esimerkki 4). Sen jälkeen sekoitetaan 50 minuuttia $50^{\circ}C$:ssa,
minkä jälkeen fraktioidaan öljyvakuuissa.

10 1-etyyli-heksanoyyli-fenyylifosfiinihappometyyli-
teri tislautuu $160-168^{\circ}C$:ssa/1,2 mm. Saanto: 230 osaa (81 %
teoreettisesta).

NMR ($CDCl_3, \delta$): 0,6 - 2 (m), 3,2 (q), 3,8 (d), 7,3 -
8 (m).

Analyysi $C_{15}H_{22}O_3P$ (281)

15 Laskettu: C 64,04 H 7,83 P 11,03

Saatu: C 63,8 H 8,1 P 11,0

Esimerkki 12

20 155 osaan 4-metyyllibentsoylikloridia, joka on liuo-
tettu 250 tilavuusosaan tolueenia, lisätään $30^{\circ}C$:ssa 170
osaan dimetoksifenyylifosfiinia.

25 Seoksen annetaan reagoida sen jälkeen 60 minuuttia,
sitten jäädytetään $0^{\circ}C$:seen ja sakka suodatetaan erilleen.
Sykloheksaanista uudelleen kiteyttämisen jälkeen 4-metyy-
libentsoyylifenyylifosfiinihappometyyliesteri sulaa $99-101^{\circ}C$:ssa.
Saanto: 180 osaa (65 % teoreettisesta).

NMR: 2,25 (s), 3,7 (d), 7 - 8,1 (m).

Analyysi $C_{15}H_{15}O_3P$ (274)

Laskettu: C 65,69 H 5,47 P 11,31

Saatu: C 65,7 H 5,6 P 11,0

30 Esimerkki 13

35 Seokseen, jossa on 1 350 tilavuusosaa petrolieette-
riä (kiehuma-alue $40-70^{\circ}C$), 180 tilavuusosaa N,N-dietyyli-
aniliinia ja 67 tilavuusosaa metanolia, lisätään $0^{\circ}C$:ssa
sekoittaen 225 osaa difenyylidikloorifosfiinia, liuotettuna
220 tilavuusosaan petrolieetteriä. Sen jälkeen seosta se-
koitetaan vielä kaksi tuntia huoneen lämpötilassa. Noin

5^oC:seen jäädyttämisen jälkeen erottunut amiinihydrokloridi suodatetaan pois ja suodos tislataan ensin 10-20 torrin vakuuissa kaiken helposti kiehuvan aineksen poistamiseksi. Sen jälkeen tislataan difenyyylimetoksifosfiini fraktioimalla 0,1 - 1 torrin vakuuissa. $kP_{0,5}$ 120-124^oC. Saanto: 175 osaa (80 % difenyylikloorifosfiinista laskien).

Sekoitettavassa laitteessa, joka on varustettu paluujäädyttäjällä ja tiputussuppilolla, 547,5 osaan 2,4,6-trimetyyllibentsoyylidikloridia lisätään 50-55^oC:ssa hitaasti 648 osaa metoksidifenyyylifosfiinia. Sen jälkeen sekoitetaan vielä 4-5 tuntia 50^oC:ssa, pullon sisältö liuotetaan 30^oC:ssa eetteriin ja lisätään petrolieetteriä, kunnes samentuminen alkaa. Jäädytettäessä kiteytyy 910 osaa (87 % teoreettisesta) 2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyyylifosfiinioksidia. Sp. 89-92^oC, heikosti kellertäviä kiteitä.

Esimerkki 14

20 osaa 2,6-dimetoksibentsoyylidikloridia suspendoidaan esimerkin 13 mukaisessa laitteistossa 20 tilavuusosaan tolueenia ja tähän seokseen lisätään 50-55^oC:ssa sekoittaen tiputtamalla 21,6 osaa metoksidifenyyylifosfiinia. Sekoitetaan vielä kolme tuntia 50^oC:ssa ja sitten kiteytetään uudelleen suoraan tolueenista. Saadaan 32 osaa kellertäviä kiteitä, sp. 124-126^oC.

Esimerkki 15

Esimerkin 13 mukaiseen laitteistoon pannaan ensin 91 osaa 2,4,6-trimetyyllibentsoyylidikloridia. Tähän lisätään 60^oC:ssa 15 minuutin kuluessa 83 osaa trietyylifosfiittia ja sitten sekoitetaan 80^oC:ssa vielä kahdeksan tuntia. Pullon sisältö tislataan 0,4 mm:n vakuuissa ja otetaan talteen fraktio 120-122^oC/0,4 mm. Saadaan 51 osaa 2,4,6-trimetyyllibentsoyylifosfonihappodietyyliesteriä (36 % teoreettisesta) heikosti kellertävänä nesteenä.

Esimerkki 16

Seokseen, jossa on 1 000 tilavuusosaa tolueenia, 421 tilavuusosaa N,N-dietyylianiiliinia ja 100 tilavuusosaa metanolia, lisätään 0^oC:ssa 214 osaa fenyylidikloorifosfiini-

5 nia. Sen jälkeen sekoitetaan vielä tunnin ajan huoneen
lämpötilassa, amiinihydrokloridisakka suodatetaan pois ja
fraktioidaan. Dimetoksifenyyllifosfiini tislautuu välillä
46-50°C/0,2-0,3 mm. Saanto: 190 osaa (93 % teoreettises-
ta).

10 182,5 osaan 2,4,6-trimetyyllibentsoyylifenyylifenyylifos-
fiinia. Seosta pidetään vielä viisi tuntia 50°C:ssa, hei-
kosti kellertävä öljy liuotetaan 70-80°C:ssa sykloheksaa-
niin ja sen jälkeen tuote kiteytetään jäähdyttämällä
5°C:seen. Saadaan 2,4,6-trimetyyllibentsoyylifenyylifos-
fiinihapon metyyliesteri heikosti kellertävinä kiteinä,
sp. 51-52°C, saanto: 81 % teoreettisesta.

15 Muita yhdisteitä, joita valmistettiin esimerkkien
13-16 mukaisesti, on mainittu taulukossa 2.

Taulukko 2

	Saanto	Kp.	Sp. °C	Analyysi		
				C	H	P
2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiini- oksidi	87 %	-	80-81	lask. 75,86 saatu 75,9	6,03 6,1	8,9 8,9
2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiini- happometyyliesteri	81 %	-	51-52	lask. 67,55 saatu 67,5	6,29 6,5	10,26 10,1
2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiini- etyyliesteri	36 %	120-122 (0,4 mm)	-	lask. 59,15 saatu 59,3	7,39 7,6	10,92 10,7
2,6-diklooribentsoyylidifenyylifosfiinioksi- di	82 %	-	154-159	lask. 60,8 saatu 60,9	3,47 3,7	8,27 8,1
2,4-diklooribentsoyylidifenyylifosfiini- oksidi	76 %	-	116-117	lask. 60,8 saatu 60,9	3,47 3,6	8,27 8,3
2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiini- oksidi	88 %	-	124-126	lask. 68,86 saatu 68,7	5,19 5,4	8,47 8,2
2,3,5,6-tetrametyyllibentsoyylidifenyylifos- fiinioksiidi	63 %	-	123-125	lask. 76,24 saatu 76,2	6,36 6,5	8,56 8,4
3,4-dimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiini- oksidi	90 %	-	72-74	lask. 75,45 saatu 75,2	5,69 5,7	9,28 8,9

69085

69085

Esimerkki 17

Valmistetaan 65-%:inen metanoliliuos seoksesta, jossa on 60 % adipiinihpaon, heksametyleenidiamiinin, 4,4'-diaminodisykloheksyyliimetaanin ja ϵ -kaprolaktaamin sekapoly-
 5 amidia, 25 % 1 moolista etyleeniglykolia ja 2 moolista N-hydroksimetyyliakryyliamidia valmistettua dieetteriä, 13,2 % bentseenisulfoniamidia ja 1,8 % 2,4,6-trimetyyli-bentsoyylidifenyylifosfiinioksidia sekä 0,2 % N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin aluminiumsuojaa ja 0,1 %
 10 mustaa väriainetta (Color Index nro 12 195). Liuosta vääntään kerrokseksi tartuntalakalla varustetulle, teräslevylle siten, että noin 70°C:ssa suoritettuna kuivauksen jälkeen valon vaikutuksesta polymeroituvista tallennusmassoista muodostuu kerros, jonka paksuus on 680 μ m. Saatua fotopolymeeripainolaattaa valotetaan, kuten tekstissä on ilmoitettu, kuvanmukaisesti originaalin läpi ja valottumattomat kerroksen osat pestään sen jälkeen pois alkoholivesiseoksella. Levy vaatii 3-%:isen rasterisävyarvon moitteettoman kuvan muodostamiseksi, rasteriviivaston käsittäessä 60 viivaa/cm, neljän minuutin vähimmäisvalotusaikaa valotuksen tapahtuessa suuraktiivisilla luminoivilla putkilla 5 cm:n etäisyydeltä.

Esimerkki 18

Menetellään, kuten esimerkissä 17 käyttämällä kuitenkin vain 11,4 % bentseenisulfoniamidia ja lisäksi 1,8 % metyyliidietanoliamiinia. Vähimmäisvalotusaika on vain kolme minuuttia.

Esimerkki 19

Menetellään, kuten esimerkissä 17 käyttämällä kuitenkin fotoinitiaattorina fosfiinioksidi-yhdisteenä 1,8 % 2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia. Vähimmäisvalotusaika on 4,5 minuuttia.

Esimerkki 20

Menetellään, kuten esimerkissä 18 käyttämällä kuitenkin initiaattorina 1,8 % 2,6-dimetoksibentsodifenyylifosfiinioksidia. Vähimmäisvalotusaika on vain 2,5 minuuttia.

69085

Esimerkki 21

Menetellään, kuten esimerkissä 18 käyttämällä kuitenkin initiaattorina 1,8 % versatoyylidifenyylifosfiinioxidia (2,2-dimetyylioktaanikarbonyyli-difenyylifosfiinioxidia). Vähimmäisvalotusaika on 3,5 minuuttia.

Vertailukoe A

Menetellään, kuten esimerkissä 17 käyttämällä kuitenkin fotoinitiaattorina 1,8 % bentsiilidimetyyliketaaalia. Muuten verrattavissa olosuhteissa vähimmäisvalotusaika on tällöin viisi minuuttia. Keksinnön mukaisten tallennusmasojen reaktiivisuus on siten näihin verrattuna 25-100 % suurempi.

Esimerkki 22

Menetellään, kuten esimerkissä 17. Väriaineen lisäys jää kuitenkin pois ja alumiinisulolan asemesta käytetään N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin kaliumsulolaa. Valon vaikutuksesta polymeroituvan valmistetun tallennusmassan kerroksen kuivakerrospaksuus on 500 μm . Levy vaatii 3-%:isen rasterisävyarvon moitteettoman kuvan muodostamiseksi, rasteriviivaston käsittäessä 34 viivaa/cm, joka valitaan usein esimerkiksi lehtiä painettaessa, 50 sekunnin vähimmäisvalotusajan, kun valotus tapahtuu kaupan olevilla rautadotoidulla elohopea-suurpainelampulla, joka on varustettu reflektorilla, 50 cm:n etäisyydeltä ja UV-polttimen sähköisen ottotehon ollessa 3 000 wattia/tunti. Muu levyn jatkokäsittely tapahtuu, kuten esimerkissä 17 on se-
lostettu.

Esimerkki 23

Menetellään, kuten esimerkissä 22, käyttämällä kuitenkin ainoastaan 11,4 % bentseenisulfoniamidia. Massa sisältää lisäksi 1,8 % metyyliidietanoliamiinia. Vähimmäisvalotusaika on vain 35 sekuntia.

Esimerkki 24

Menetellään, kuten esimerkissä 22 käyttämällä kuitenkin vain 11,4 % bentseenisulfoniamidia ja lisäksi 0,9 % metyyliidietanoliamiinia ja 0,9 % bentsyyliidimetyyliketaaalia.

Tämän lisäksi 2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiinioksidin asemesta käytetään 1,8 % 2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia. Vähimmäisvalotusaika on tällöinkin 35 sekuntia.

5 Vertailukoe B

Menetellään, kuten esimerkissä 22 käyttämällä kuitenkin fotoinitiaattorina 1,8 % bentsyylidimetyyliketalia. Vähimmäisvalotusaika on ilmoitetuissa olosuhteissa 55 sekuntia.

10 Esimerkki 25

650 osaan tyydyttymätöntä, fumaarihaposta, trimelliittihappoanhydridistä ja dietyleeniglykolista valmistettua polyesteriä, jonka happoluku on 140, sekoitetaan 400 osaa seosta, jossa on yhtä suuret määrät tetraetyleeniglykolidimetakrylaattia ja diallyyliftalaattia, 2 osaa hydrokinonia ja 7 osaa 2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia. Muodostuneeseen nestemäiseen tallennusmassaan lisätään 110 ppm N-nitrosodifenyyliamiinia.

Tallennusmassasta valmistetaan tunnetulla tavalla kohopainomuotteja. Tätä varten nestemäisiä tallennusmassoja valetaan kantajina toimiville, tartuntalakalla varustetuille teräslevyille raakelilla 800 μm :n kerrosvahvuutta vastaavaksi säätäen ja sen jälkeen kerrokset peitetään ilmalukkojen välttämiseksi 6 μm :n paksuisella läpinäkyvällä polyesterikalvolla. Tallennusmassojen nestemäisiä kerroksia valotetaan polyesterikalvolle lasketun negatiivin läpi kaupan olevalla elohopea-keskipainelampulla kuvan mukaiseksi. Negatiivit ja polyesterikalvot poistetaan ja sen jälkeen tallennusmassojen valottumattomat kerrososat pestään pois 0,5-%:isella soodan vesiliuoksella. Saadut kohokuvamuotit kuivataan ja kutakin jälkivalotetaan samanaikaisesti kahden minuutin ajan. Moitteettomaksi valotusajaksi, jota käytettäessä kaikki tarvittavat kuvaelementit - se on: rasteri, jossa on 40 viivaa/cm ja sävyarvo 3 %, vapaina olevat pisteet, joiden painavan pinnan läpimitta on 0,3 mm, hienot viivat, joiden poikkileikkaus on

0,07 mm - ovat ankkuroituneet virheettömästi kantajalevyille, ilmoitetaan, mainituissa olosuhteissa kaupan olevalla valotusautomaatilla mitattuna, 9 valotusyksikköä. Kohokuva on moitteeton ja vastaa asetettuja vaatimuksia.

5 Vertailukoe C

Menetellään tarkalleen samalla tavalla, kuten esimerkiksi 38 käyttämällä kuitenkin 2,4,6-trimetyyli-bentsoyylidifenyyli-fosfiinioksidin asemesta 8 osaa bentsoyylidimetyyli-ketaalia.

10 Tätä nestemäistä talennusmassaa käytettäessä edellä selostetulla menetelmällä tarvittavaksi valotusajaksi saadaan määritetyksi 23 valotusyksikköä, so. valotusaika on 2,5 kertaa pitempi.

Esimerkki 26

15 294 osaa osittain saippuoitua polyvinyyliaasettaattia (saippuoitumisaste 82 mooli-%, keskimääräinen polymeroitumisaste = 500) liuotetaan useita tunteja 90°C:ssa sekoittaen 294 osaan vettä. 70°C:seen jäädyttämisen jälkeen lisätään sekoittaen 200 osaa monomeeriseosta, jossa on 180
20 osaa 2-hydroksietyylimetakrylaattia, 20 osaa 1,1,1-trimetylolipropaanitriakrylaattia, 10 osaa 2,4,6-trimetyyli-bentsoyylidifenyyli-fosfiinioksidia ja 2 osaa 2,6-di-tert-butyyli-p-kresolia. Homogeeninen, viskoosinen liuos, suodatetaan ja kaasut poistetaan vakuuissa. Levittämällä tätä tartuntalakalla varustetulle teräslevylle ja kuivamalla 24 tuntia huoneen lämpötilassa saadaan 550 μm:n
25 vahvuinen tarttumaton tallennusmassakerros. Kahden sekunnin esivalotuksen ja sitä seuraavan 40 sekunnin pituisen negatiivin läpi suoritetun valotuksen jälkeen luminoivin putkin varustetussa laakavalotuslaitteessa ja pesemällä sen
30 jälkeen vedellä suihkupesutornissa sekä kuvaamalla sen jälkeen 100°C:ssa, saadaan kuvalaatta, jonka kohokuvastruktuuri on hyvä ja mekaaniset ominaisuudet ovat erinomaiset ja josta voidaan painaa useita tuhansia vedoksia. Kohokuva-
35 painomuoteilla saadaan painokokeessa hyvin muodostuneita

luettavia käänteiskirjasimia, jotka tyydyttävät täysin sanomalehtien edellyttämät vaatimukset.

Esimerkki 27

Tallennusmassaa käyttäen valmistetaan painolaatta, kuten esimerkissä 39, jossa massassa kuitenkin 2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiinioksidin asemesta on sama määrä 2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia. Esivalotusaika on noin kaksi sekuntia, kuvanmukaiseen valotukseen tarvittava aika 45 sekuntia.

10 Vertailukoe D ja E

Esimerkissä 26 selostetulla tavalla valmistetaan painolaatta käyttämällä tallennusmassaa, joka kuitenkin sisältää fotoinitiaattorina samoin määrin tunnettuja initiaattoreita bentsyylidimetyyliketaalia (vertailukoe D) tai bentsoiini-isopropyylieetteriä (vertailukoe E). Samoin määrin kuttakin fotoinitiaattoria käyttäen valmistettujen tallennusmassojen edellyttämien valotusaikojen vertailu antoi seuraavia tuloksia:

	Tallennusmassa, joka sisältää	esivalotus	kuvanmukainen valotus
20	2,4,6-trimetyyllibentsoyylidifenyylifosfiinioksidia (esim. 26)	2 s	40 s
	2,6-dimetoksibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi (esim. 27)	2 s	45 s
25	Bentsyylidimetyyliketaalia (vertailukoe D)	4 s	90 s
	Bentsoiini-isopropyylieetteriä (vertailukoe E)	6 s	120 s

Näin valotetuista painolaatoista vertailukokeen D mukaisesti valmistetut kohopainomuotit antavat painokokeessa esimerkin 19 mukaisesti valmistettuihin kohopainomuuotteihin verrattuna huomattavasti huonommin muodostuneita ja epätarkempia käänteiskirjasimia.

Esimerkki 28 ja vertailukoe F

35 Kuten esimerkissä 26 ja vertailukokeessa D valmistetaan samalla tavalla erikseen painolaatat, näiden erotessa

toisistaan vain sikäli, että ne toisessa tapauksessa sisältävät 2,4,6-trimetyylibentsoyylidifenyyli fosfiinioksidia (esimerkki 28), toisessa tapauksessa bentsyylidimetyylike-
taalia (vertailukoe F) tallennusmassan valon vaikutuksesta
5 polymeroituvassa kerroksessa. Erilaisia laattoja valotetaan
rinnakkain esivalotusta käyttämättä suoraan negatiivin läpi
kuvanmukaisesti kaupan olevalla rautadotoidulla elohopea-
suurpainelampulla reflektorin etäisyyden ollessa 75 cm ja
UV-polttimen sähköisen ottotehon ollessa 5 kW/tunti ja
10 määritetään tarvittavat vähimmäisvalotusajat. Ne ovat esi-
merkin 28 mukaisia painolaattoja (keksinnön mukaisia) käy-
tettäessä 60 sekuntia, vertailukokeen F mukaisia painolaat-
toja käytettäessä 110 sekuntia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valon vaikutuksesta polymeroituva tallennusmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kaavan I mukaista asyylifosfiinioksidiyhdistettä, jossa R^1 on aryyliiryhmä, jossa on 6-12 C-atomia ja R^2 alkoksiryhmä, jossa on 1-4 C-atomia tai aryyliiryhmä, jossa on 6-12 C-atomia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen valon vaikutuksesta polymeroituva tallennusmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kaavan I mukaista asyylifosfiinioksidiyhdistettä, jossa R^3 on tertiäärinen alkyyliryhmä, jossa on 4-18 C-atomia tai tertiäärinen sykloalkyyliiryhmä, jossa on 5 tai 6 rengashiiliatomia.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen valon vaikutuksesta polymeroituva tallennusmassa, t u n n e t t u siitä, että R^3 on fenyyliiryhmä, jossa on ainakin 2,6-asemissa substituentteina ryhmät A ja B.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukainen valon vaikutuksesta polymeroituva tallennusmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää tertiääristä amiinia.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukainen valon vaikutuksesta polymeroituva tallennusmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää orgaanisena polymeerisideaineena lineaarista polyamidia, tyydyttymätöntä polyesteriä tai polymeeriä, jonka molekyylin pääketjussa on toistuvia vinyylialkoholiryhmiä.

7. Menetelmä kohokuvamuottien valmistamiseksi valottamalla kuvan mukaisesti kantajalle levitettyjä valon vaikutuksesta polymeroituvia tallennusmassakerroksia ja poistamalla sen jälkeen valon vaikutuksesta polymeroituvan tallennusmassan valottumattomat kerrososat, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä käytetään minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukaista valon vaikutuksesta polymeroituvaa tallennusmassaa.

1. Fotopolymeriserbar registreringsmassa, isynnerhet för framställning av tryckplattor och reliefformer, bestående av en fotoinitiatorhaltig blandning innehållande a) åtminstone en lågmolekylär förening med åtminstone en fotopolymeriserbar olefiniskt omättad dubbelbindning och b) åtminstone ett organiskt polymert bindemedel, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som fotoinitiator innehåller acylfosfinoxidförening med formeln

10



15 vari

R^1 är en alkylrest med 1-6 kolatomer, en cykloalkylrest med 5 eller 6 ringkolatomer eller en eventuellt halogen-, alkyl- eller alkoxisubstituerad arylrest;

R^2 har betydelsen av R^1 , varvid R^1 och R^2 inbördes kan vara lika eller olika, eller R^2 står för en alkoxi-, aryloxi- eller arylalkoxirest, eller R^1 och R^2 kan vara förbundna med varandra till en ring;

R^3 är en tertiär alkylrest med 4-18 C-atomer eller en tertiär cykloalkylrest med 5 eller 6 ringkolatomer, eller en cykloalkylrest, arylrest eller en pyridyl-, furyl- eller tienylrest, vilken åtminstone i de bägge ortoställningarna till karbonylgrupperingen innehåller substituenterna A och B, varvid A och B är alkyl-, alkoxi-, alkoxialkyl-, alkyltio-, cykloalkyl- eller arylrester eller halogenatomer och A och B kan vara lika eller olika.

2. Fotopolymeriserbar registreringsmassa enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den

innehåller en acylfosfinoxidförening med formeln I, vari R^1 är en arylrest med 6-12 kolatomer och R^2 är en alkoxirest med 1-4 kolatomer eller en arylrest med 6-12 kolatomer.

5 3. Fotopolymeriserbar registreringsmassa enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en acylfosfinoxidförening med formeln I, vari R^3 är en tertiär alkylrest med 4-18 C-atomer eller en tertiär cykloalkylrest med 5 eller 6 ringkolatomer.

10 4. Fotopolymeriserbar registreringsmassa enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^3 betecknar en åtminstone i 2,6-ställningarna med grupperna A och B substituerad fenylrest.

15 5. Fotopolymeriserbar registreringsmassa enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en tertiär amin.

20 6. Fotopolymeriserbar registreringsmassa enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som organiskt polymert bindemedel innehåller en lineär polyamid en omättad polyester eller en polymer med återkommande vinylalkoholgrupper i molekyelhuvudkedjan.

25 7. Förfarande för framställning av reliefformer genom bildbelysande av på ett underlag anbringade skikt av en fotopolymeriserbar registreringsmassa och efterföljande avlägsning av obelysta skiktandelar av den fotopolymeriserbara registreringsmassan, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder en fotopolymeriserbar registreringsmassa enligt något av patentkraven 1-6.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer -