



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 57183
UTLÄGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.06.1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ G 03 C 1/70

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2886/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	18.10.72
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	18.10.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	23.04.73
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.02.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	22.10.71

Englanti-England(GB) 49297/71

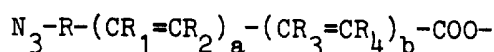
- (71) Howson-Algraphy Ltd., Vickers House, Millbank Tower, Millbank, London S.W.1, Englanti-England(GB)
- (72) Allen Peter Gates, Knaresborough, Yorkshire, Englanti-England(GB)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Valonherkkä polymeeri, joka sopii käytettäväksi painolevyjen valmistukseen - Ljuskänslig polymer lämplig att användas för framställning av tryckplattor

Valonherkkät materiaalit, jotka tunnetaan fotopolymeereina, ovat hyvin tunnettuja ja niitä käytetään esim. valonkestävinä aineina (resists) valomekaanisissa käsittelyissä, kuten valmistettaessa nimilevyjä ja painettuja piirejä ja valmistettaessa sellaisia painolevyjä, joissa valotetut, valon avulla kovetetut alueet muodostavat painokuvan. Tällaisilla materiaaleilla on kaksi haitallista piirrettä. Väriin muutosta ei tapahdu valotettaessa ja tarvitaan tavallisesti kalliin "yliherkistysaineen" lisääminen tarkoituksella parantaa spektraaliherkkyyttä niin, että aikaansaadaan teollisuudessa tavanomaisesti käytetyn valolähteen kohtuullinen valotusaika, esim. 3 minuutin aika, käytettäessä hiilikaarilamppua tai sykähtelevää ksenonlampua. Aikaisemmin tunnetuista tuotteista voidaan esimerkkinä mainita (i) tuote, joka tunnetaan tavaramerkillä "Kodak Photo Resist" (R.T.M.) ja jonka oletetaan olevan polyvinyylidikinnamaattia, jota on kuvattu muun muassa brittiläisessä patenttijulkaisussa N:o 695 197 ja jonka kanssa sopivia yliherkistysaineita on kuvattu brittiläisessä patenttijulkaisussa N:o 743 455 (esim. lisättäessä 3-metyyli-2-bentsoyylimetylideeni- β -naftotiatsoliinia yliherkistysaineeksi lisäänty nopeus 700 kertaiseksi), (ii) "Kodak Ortho Resist" (R.T.M.), jonka oletetaan

olevan polyvinyylidikinnamylideeni-asettaattia (joka on yliherkistetty pyryliumsuolalla ja jota kuvataan brittiläisessä patenttijulkaisussa n:o 949 919), ja (iii) polymeeriset kinnamoyloidut epoksihartsit, joita on kuvattu brittiläisissä patenttijulkaisuissa n:ot 794 572, 913 764 ja 921 530, joissa yliherkistysaineena käytetään 4,4'-bis(dimetyyliamino)bentsofenonia. Kuten edellä mainittiin, eivät näiden materiaalien kerrokset muuta väriä valotuksen aikana, ja kuitenkin tämä on erittäin toivottava ominaisuus esim. vaihe- ja toisto-käsittelyssä tai käytettäessä useita erilaisia negatiivisia "mastereita" erilaisia alueita valotettaessa. Viimeaikojen yritykset lisätä fotokromisia aineita sellaisten alueiden tekemiseksi näkyviksi, joita on valotettu valon avulla, ovat epäonnistuneet, koska mikäli lisäys on ollut riittävä aikaansaamaan värin muutoksen, joka voidaan nähdä käsittelypinnalla aktiivisessa valossa, muuttaa lisäaine valotettua aluetta niin, että täten vaikutetaan sen kehitettävyysskelpoisuuteen, laatuun tai painokuvaominaisuuksiin. Tämä johtuu oletettavasti fotokromisen materiaalin liukenemisestä joko kehitysaineeseen tai syövytysaineeseen tai painomusteeseen tapauksesta riippuen, mikä tekee valonkestävän aineen huokoiseksi. Sama vaikutus on todettu muutamissa tapauksissa silloin kun yliherkistysaine on uutettu pois kuva-alueelta.

Nyt on todettu, että määrättyillä polymeerisillä estereillä on etsityt ominaisuudet niiden aikaansaadessa värin hyvän muutoksen valotettaessa ja niiden ollessa sinänsä jo niin nopeita, etteivät ne tarvitse mitään yliherkistysaineita käyttöä varten normaaliolosuhteissa, vaikkakin tällaista herkistysainetta voidaan haluttaessa lisätä esim. "kameranopeuden" omaavan painolevyaihion aikaansaamiseksi. Näistä estereistä valmistetuilla valonkestävillä aineilla ei ole huonontuneita ominaisuuksia siinä mielessä, etteivätkö ne kestäisi syövyttävien aineiden vaikutusta ja niillä on pitkä käyttöikä painatuspuristimessa.

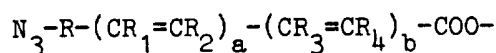
Esillä olevan keksinnön kohteena on valonherkkä polymeeri, joka sopii käytettäväksi painolevyjen valmistukseen ja joka sisältää useita atsidosubstituoituja esteriryhmiä, jotka ovat kiinnittyneet polymeerisen polyhydrisen aineen hiiliatomeihin, ja jolle on tunnusomaista, että ryhmillä on yleinen kaava



jossa a ja b ovat nolla tai 1 ja a + b on vähintään 1, R on fenyleeniradikaali, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla, alkyyli-ryhmällä tai alkoksiryhmällä, ja R₁, R₂, R₃ ja R₄, jotka voivat olla samantyyppisiä tai erilaisia, ovat halogeeniatomeja, vetyatomeja tai syanoryhmiä edellyttäen, että ainakin yksi ryhmistä R₁-R₄ on halogeeniatomi tai syanoryhmä.

Atsido-substituoitujen aromaattisten happojen valonherkkiä hartsii-estereitä on kuvattu kirjallisuudessa, esim. epoksihartsiiatsido-bentsoaatteja brittiläisessä patenttijulkaisussa 1 118 213, ja vastaavia atsido-kinnamaatteja tsekkiläisessä patenttijulkaisussa 1 35 029, mutta nämä tunnetut esterit aikaansaavat ainoastaan erittäin heikon värinmuutoksen valotuksen aikana ja tarvitsevat lisättyjä yliherkistysaineita riittävän valotusnopeuden aikaansaamiseksi. Tämän johdosta ei ollut oletettavissa, että keksinnön mukaiset tuotteet aikaansaisivat halutut ominaisuudet, eikä lisäksi voitu odottaa, että tämä voitaisiin aikaansaada vaikuttamatta niiden valonkestävyyteen.

Erään toteuttamismuodon mukaisesti sisältää keksinnön mukainen valonherkkä polymeerinen esteri sellaisia ryhmiä, joilla on yleinen kaava

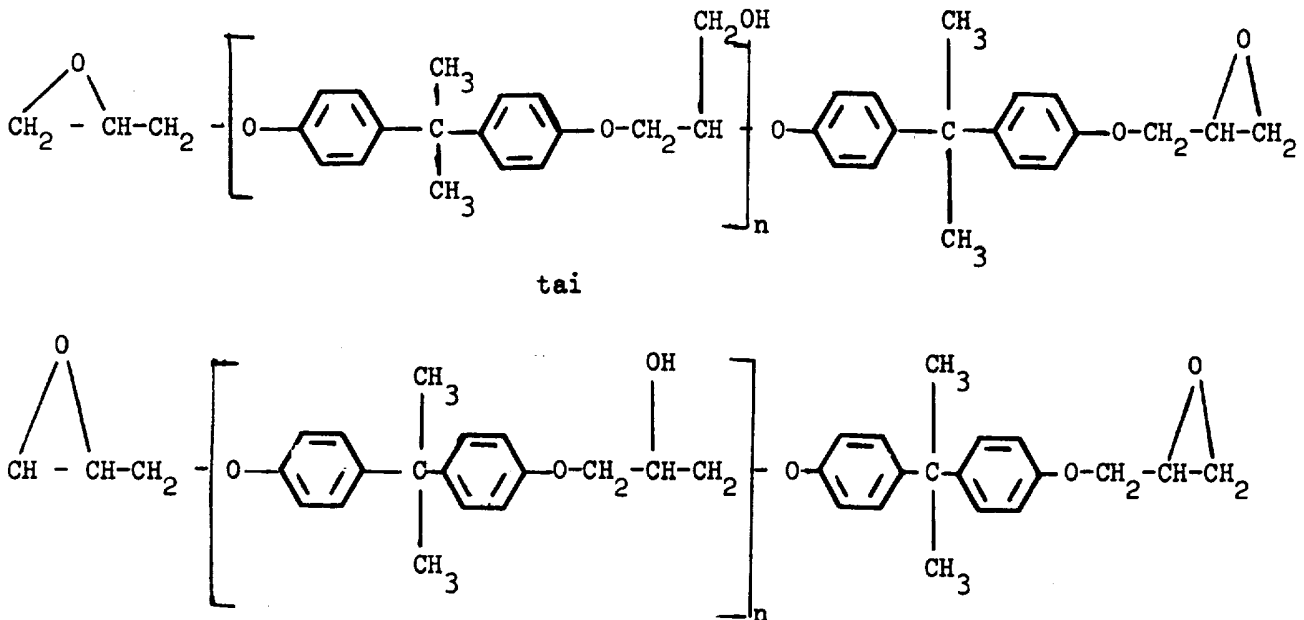


kiinnittyneinä hiiliatomeihin, jolloin a on 1, b on 0 tai 1, R, R₂, R₃ ja R₄ tarkoittavat samaa kuin edellä ja R₁ on halogeeniatomi tai syanoryhmä. Esim. tässä kaavassa a ja b voivat molemmat olla 1, R voi olla fenyyliiryhmä, R₁ voi olla klooriatomi, R₂ ja R₃ voivat olla vetyatomeja ja R₄ voi olla vetyatomi, bromiatomi, klooriatomi tai syanoryhmä.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti esteriryhmät ovat liittyneet polyhydrisen materiaalin hiiliatomeihin. Tämä polyhydrinen materiaali on edullisesti epoksihartsii. Kuitenkin voidaan käyttää myös muita polyhydrisiä materiaaleja, kuten fenoksihartseja, poly(vinyylialkoholia), selluloosaa ja selluloosa-esteriä tai novolak-hartsia, joka on valmistettu fenolista ja formaldehydistä. Keksinnön mukaiset esterit voidaan valmistaa saattamalla ainakin

yksi happokloridi, jolla on kaava $N_3-R-(CR_1=CR_2)_a-(CR_3=CR_4)_b-COCl$, jossa kaavassa a, b, R, R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 tarkoittavat samaa kuin edellä, reagoimaan tällaisen polyhydrisen materiaalin kanssa. Reaktio voi tapahtua emäksen läsnäollessa, joka voi olla tertiäärinen amiini, joka voi toimia myös liuottimena, tai myös muiden liuottimien, kuten dioksaanin, dimetyyliformamidin, metyleenikloridin tai metyylietyyliketonin läsnäollessa. Sopivia tertiäärisiä amiineja ovat trietyyliamiini, N-metyylipiperidiini, pyridiini, kinoliini, dimetyylianiiliini ja näiden seokset. Reaktio suoritetaan edullisesti lämpötilassa 20-70°C. Muut esteröimismenetelmät ovat alan asiantuntijalle tunnettuja.

Polyhydrisenä aineena on todettu erittäin edullisiksi sellaiset epoksihartsit, jotka on johdettu bisfenoli A:n ja epikloorihydriinin kondensaatiosta ja joilla on kaava



joissa kaavoissa n on edullisesti 9-12. Sellaisia mainittua tyyppiä olevia epoksihartseja, jotka on todettu käyttökelpoisiksi, ovat "Epikote 1007" ja "Epikote 1009". Tällaisia tuotteita valmistaa Shell Chemical Company ja niillä on seuraavat ominaisuudet:

<u>Epikote-hartsin ominaisuudet</u>	<u>1007</u>	<u>1009</u>
Epoksidi-ekvivalentti paino	1700-2050	2400-3400
40 paino-%:sen liuoksen viskositeetti "butyyli-dioksitolissa" lämpötilassa 25°C, poisea	16-26	40-110
Ominaispaino 20°C	1,19	1,19
Keskimääräinen molekyylipaino	2900	2750
Esteröimis-ekvivalenttipaino	200	220
Sulamispiste °C, Durrans	120-130	140-155

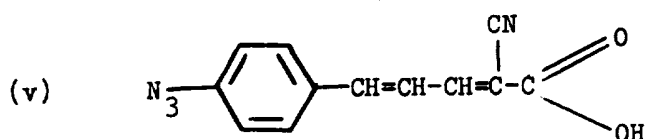
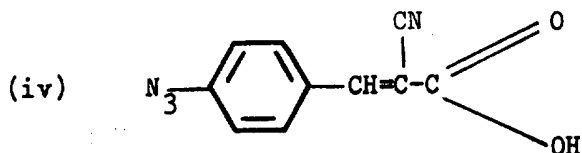
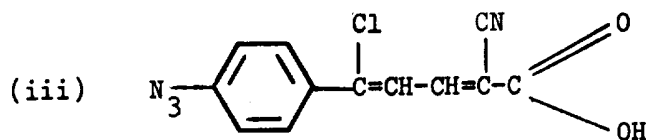
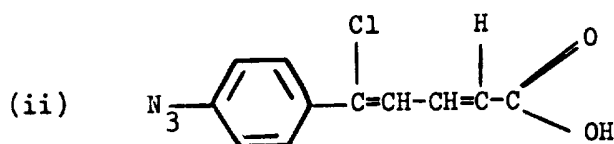
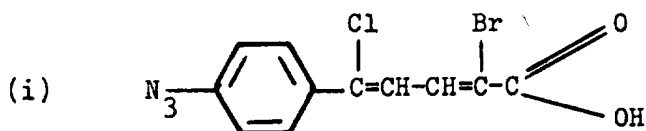
Epikloorihydriinin kondensaatiotuotteita muiden aromaattisten hydroksi-yhdisteiden kanssa voidaan käyttää polyhydrisenä materiaalina. Esimerkkejä muista aromaattisista hydroksiyhdisteistä, joita voidaan käyttää, ovat bisfenolit:

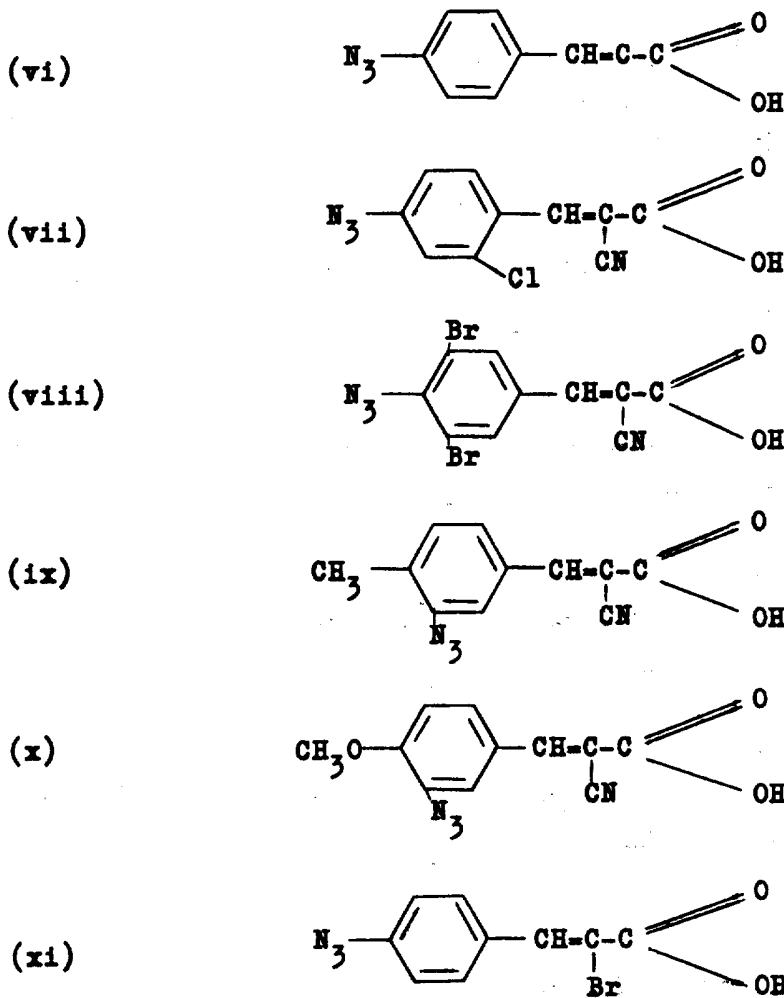
4,4'-dihydroksi-difenyylimetaani

4,4'-dihydroksi-difenyylieetteri

4,4'-dihydroksi-difenyylisulfony.

Sopivia happoklorideja ovat sellaiset, jotka on johdettu seuraavista atsido-substituoiduista hapoista:





Happoklorideja voidaan käyttää yksinään tai seoksena toistensa kanssa ja/tai seoksena alifaattisten ja aromaattisten karboksyylihappojen atsidoryhmiä sisältämättömien happokloridien kanssa. Käytettäessä myös atsidoryhmiä sisältämättömiä happoklorideja saatu esteri sisältää myös tällaisista happoklorideista peräisin olevia esteriryhmiä. Jos esimerkiksi käytetään etikkahapon, propionihapon, 2-etyyliheksaanihapon tai bentsoehapon happokloridia, saatu esteri sisältää myös asetaatti-, propionaatti-, 2-etyyliheksanoaatti- tai bentsoaattiryhmiä. Atsidoryhmiä sisältämättömän happokloridin reaktio polyhydriksen aineen kanssa voi tapahtua ei ainoastaan samanaikaisesti edellä mainitun yleisen kaavan mukaisen happokloridin kanssa, vaan myös sitä ennen tai sen jälkeen. Kuten seuraavista esimerkeistä käy ilmi, esillä olevan keksinnön mukaiset esterit voivat sisältää esteröimättömiä hydroksyyliiryhmiä.

Eräässä erittäin edullisessa menetelmässä keksinnön mukaisten estereiden valmis-

tamiseksi polyhydrinen aine, edullisesti epoksihartsi, liuotetaan ensin metyylietyyliketoniin tai dioksaaniin niin, että saadaan 10-40 %:nen liuos, liuokseen lisätään happokloridia tai happokloridien seosta tai happokloridia ja atsidor ryhmän sisältämätöntä happokloridia joko sellaisenaan tai liuotettuna metyylietyyliketoniin tai dioksaaniin. Sitten lisätään riittävä määrä pyridiiniä muuttamaan kaikki happokloridi ja seosta kuumennetaan lämpötilassa 40-60°C 2-4 tuntia. Reaktioseos laimennetaan 1:1 metyylietyyliketoni-tolueenilla, suodatetaan pyridiniumkloridin poistamiseksi ja tiputetaan hitaasti sekoitettuun alkoholiin. Esterit saadaan keltaisenruskeana jauheena.

Kuten jo edellä mainittiin, on keksinnön mukaisilla estereillä suuri arvo valmistettaessa valokuvaamalla painolevyjä yms. Näitä estereitä käyttäen voidaan valmistaa säteilylle herkkä tuote, joka sisältää (i) kantaja-aineen, jolle keksinnön mukaista esteriä sisältävä kalvo kiinnittyy, kuten lasia, paperia, hartsilla kyllästettyä paperia, muovikalvoa tai esim. alumiini-, sinkki-, magnesium- tai kuparionkolevyä, ja (ii) sellaisen kerroksen, jonka muodostaa kantajalla oleva keksinnön mukainen esteri.

Kun kantajalle on tarkoitus muodostaa kerros valonherkstä materiaalista, valonherkkä materiaali liuotetaan sopivaan liuottimeen tai liuotinseokseen, kuten dioksaaniin, etyleeniglykolimonometyylietteriasetaattiin tai etyleeniglykolimonometyylietteriasetaattiin, ja saatu liuos lisätään kantajalle jollain sopivalla tavalla, kuten kastamalla, suihkuttamalla tai päällystämällä pyörivässä laitteessa, jonka jälkeen liuotin hahdutetaan joko ilman avulla kuivaamalla tai kuumentamalla. Päällysteen paino neliometriä kohden on yleensä 0,2-2 g.

Päällystystarkoituksissa teollisuudessa voi olla toivottavaa lisätä keksinnön mukaiseen polymeeriin yhtä tai useampaa seuraavista aineista: väriaineita, plastisoimisaineita, kostutusaineita, yliherkistysaineita (kuten edellä mainittiin), stabiloimisaineita, reagoimattomia polymeereja ja myös sellaisia aineita, jotka kykenevät reagoimaan fotolysoitujen atsidiryhmiin kanssa.

Sen jälkeen kun kantaja on päällystetty esteripitoisen valonherkän liuoksen kalvolla, se kuivataan valonherkän tuotteen muodostamiseksi. Tuotetta käytettäessä valotetaan valonherkkää päällystettä kuvion alapuolella sellainen aika, joka riippuu päällysteen koostumuksesta, päällysteen paksuudesta, kantaja-aineesta, valolähteen voimakkuudesta ja halutun tuotteen laadusta. Valottamattomat alueet pysyvät liukoisina, mikä mahdollistaa kuvan kehittämisen käyttämällä sopivaa liuotinta tai liuotinemulsiokermitä.

Se liuotin tai liuotinseos, jota käytetään kuvion avulla valotetun tuotteen kehittämiseksi, on valittava huolella, koska sillä tulee olla hyvä liuotava vaikutus valottamattomilla alueilla, mutta vain vähän vaikutusta kovettuneissa kohdissa. Sopivia liuottimia ovat dioksaani, etyleeniglykolimonometyylietteriasetaatti, etyleeniglykolimonoetyylieetteriasetaatti ja tetrahydrofuryyliasettaatti.

Lisäämällä kehitysaineeseen sellaisia liuottimia, jotka liuottavat huonosti tai ei ollenkaan valottamattomia kohtia, kuten propyleeniglykolia tai etyleeniglykolimonoetyylieetteriä, on mahdollista pienentää valottamattoman materiaalin liukenemisnopeutta ja edistää täten valvottua kehittämistä.

Edullisia kohteita, joissa keksinnön mukaisia valonherkkiä aineita ja tuotteita voidaan käyttää, ovat painolevyjen ja etsaustuotteiden valmistus. Fotopolymeerit ovat sopivia muissa tarkoituksissa painotarkoitusten lisäksi, esim. valmistettaessa painettuja piirejä yms, kemiallisessa jauhamisessa ja valmistettaessa ornamenttituotteita.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

Esimerkki 1

(a) 4-atsido- α -syano- β -kloorikinnamylideenietikkahapon epoksihartsiesterin valmistus.

2,42 g 4-atsido- β -kloorikinnamaldehydiä (valmistettu modifioimalla US-patenttijulkaisussa 3 598 844 esitettyä menetelmää) liuotettiin 50 ml:aan jää-etikkahappoa. Tähän lisättiin 5,4 g syanoetikkahappoa ja seosta kuumennettiin lämpötilassa 80°C 2 tuntia, jonka ajan kuluessa tuote erottui hienoina neulasina. Suodattamisen jälkeen pestiin tuote jääetikkahapolla (2 x 5 ml) ja kuivattiin sitten natriumhydroksidilla, jolloin saatiin 1,4 g tuotetta. Kiteytettäessä uudelleen metanolista saatiin tummankeltaisina neulasina 4-atsido- α -syano- β -kloorikinnamylideenietikkahappoa (iii).

4 g 4-atsido-ryhmän sisältävää happoa kuumennettiin samalla sekoittaen 25 ml:n kanssa uudelleentislattua tionyylikloridia palautusjäähdytyslämpötilassa 6 tuntia. Puolet tionyylikloridista poistettiin tislamalla tyhjössä ja jäähdytetty liuos kaadettiin petrolieetteriin (kiehumisalue 40-60°C). Happokloridi saostui oranssinvärisenä jauheena.

2,00 g (0,01 g ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 30 ml:aan dioksaania ja tähän lisättiin 2,93 g (0,01-m) happokloridia. Kun oli sekoitettu 10 minuuttia, lisättiin 1,0 ml pyridiiniä ja seosta kuumennettiin lämpötilassa 50°C 4 tuntia. Pyridiniumkloridi erotettiin suodattamalla ja liuos lisättiin

tipottain 400 ml:aan etanolia. Saostettu hartsi erotettiin suodattamalla ja pestiin suodattimella etanolilla. Saanto 3,41 g. UV-spektrissä oli maksimi aaltopituudella 375 nm, ekstinktio aaltopituudella 375 nm, $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 510$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

2,5 g epoksihartsi-4-atsido- α -syano- β -kloorikinnamyliideenietikkahappo-esteriä liuotettiin seokseen, jossa oli yhtä suuret tilavuusmäärät dioksaania ja 2-metoksietyyliasetaatia niin, että saatiin 5 %:nen liuos. Tämä liuos laimennettiin tolueenilla 2,5 %:ksi ja lisättiin sitten pyörivää laitetta käyttäen sähkörakeistetun alumiiniarkin pinnalle niin, että päällysteen paino oli $0,5\text{ g/m}^2$. Kuivaamisen jälkeen valotettiin saatua valoherkkää levyä 30 sekuntia kosketuksessa negatiivin kanssa käyttäen 4000 watin sykkivää ksenon-lamppua 0,65 metrin etäisyydellä. Valotetulle alueelle muodostui syvä keltaisenruskea väri. Valotettu levy kehitettiin käyttäen glykoliesterin ja kostutusaineen seosta siten kuin brittiläisen patenttijulkaisun 1 220 808 esimerkissä 8 on kuvattu, huuhdottiin vedellä ja lisättiin rasvaista mustetta.

Esimerkki 2

(a) 4-atsido- α -bromi- β -kloorikinnamyliideeni-etikkahapon epoksihartsiesterin valmistus.

20,7 g 4-atsido- β -kloorikinnamaldehydiä 200 ml:ssa metyleenikloridia lisättiin liuokseen, jossa oli 42,8 g trifenyylkarbetoksibromifosforaania 200 ml:ssa metyleenikloridia. Saadun liuoksen annettiin sitten seistä 60 tuntia. Liuotin poistettiin tyhjässä lämpötilassa 25°C ja saatu kidemassa uutettiin 6 x 50 ml:n erillä n-pentaania. Haihdutettaessa yhdistetyt uutteen tyhjässä lämpötilassa alle 25°C saatiin 24,0 g esteriä. 3,56 g esteriä liuotettuna 50 ml:aan metanolia käsiteltiin 10 ml:lla 50 %:sta natriumhydroksidiliuosta lämpötilassa 25°C . 24 tunnin kuluttua liuotin poistettiin tyhjässä lämpötilassa alle 25°C ja tuotteen natriumsuola uutettiin pesemällä kiinteä jäännös kuumalla vedellä (5 x 100 ml). Jäähdytettäessä uutteen saatiin kiteistä natriumsuolaa, joka muutettiin hapottamalla (2-n HCL) 4-atsido- α -bromi- β -kloorikinnamyliideeni-etikkahapoksi (kaava i).

4 g 4-atsido- α -bromi- β -kloorikinnamyliideeni-etikkahappoa kuumennettiin 10 ml:n kanssa tionyylikloridia 4 tuntia lämpötilassa $70-75^{\circ}\text{C}$. 5 ml tionyylikloridia poistettiin tyhjässä ja happokloridi eroitettiin sekoittamalla seosta petrolieetterin (kiehumisalue $40-60^{\circ}\text{C}$) kanssa ja suodattamalla.

2,00 g (0,01 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin seokseen, jossa oli 8 ml metyylietyyliketonia ja 8 ml dioksaania. 3,47 g (0,01-m) happokloridia lisättiin sitten ja seosta sekoitettiin 10 minuuttia. Tämän jälkeen lisättiin

1,0 ml pyridiiniä ja seosta kuumennettiin lämpötilassa 50°C 2 tuntia. Suodattamisen jälkeen lisättiin liuos tipottain etanoliin ja sakka eroitettiin suodattamalla ja pestiin etanolilla.

Saanto: 2,23 g

UV-spektrissä on maksimi aaltopituudella 349 nm

Ekstinktio aaltopituudella 349 nm $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 270$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

2,5 g epoksihartsi-4-atsido- α -bromi- β -kloorikinnamylideenietikkahappoesteriä liuotettiin seokseen, jossa oli yhtä suuret tilavuusmäärät 2-metoksietyyliasetaatia ja dioksaania niin, että saatiin 5 %:nen liuos. Tämä liuos laimennettiin toluenilla 2,5 %:ksi ja lisättiin sitten pyörivällä laitteella sähkön avulla ra-keistetun anodoidun alumiiniarkin pinnalle niin, että päällysteen paino oli 0,5 g/m². Arkki kuivattiin ja valotettiin sitten ja kehitettiin esimerkissä 1 (b) esitetyllä tavalla. Arkki huuhdottiin vedellä ja sitä käsiteltiin musteella.

Esimerkki 3

(a) 4-atsidobentsylideeni-~~s~~syanoetikkahapon epoksihartsiesterin valmistus.

4-aminobentsaldehydiä (Organic Syntheses, Collected Volume IV, sivu 31, 1963) diatsotoitiin ja saatettiin sitten reagoimaan natriumatsidin kanssa, jolloin saatiin 4-atsido-bentsaldehydiä. 15 ml 4-atsidobentsaldehydiä lisättiin samalla ravistaen liuokseen, jossa oli 11 g syanoetikkahappoa liuotettuna 78 ml:aan 7,5 %:sta natriumhydroksidin vesiliuosta lämpötilassa 25-30°C. 2 tunnin kuluttua keltainen kiinteä aine eroitettiin suodattamalla, dispergoitiin uudelleen 700 ml:aan vettä ja hapotettiin kloorivetyhapolla. 4-atsidobentsylideeni-~~s~~syanoetikkahappo (kaava iv) eroitettiin suodattamalla, pestiin vedellä, kuivattiin ja kiteytettiin uudelleen etanolista.

Happokloridi valmistettiin esimerkissä 2 kuvatulla menetelmällä.

2,00 g (0,01 g-ekvivalenttia)"Epikote 1007" liuotettiin 9 ml:aan metyylietyyliketonia ja tähän lisättiin 1,64 g (0,007-m) 4-atsidobentsylideeni-~~s~~syanoetikkahappokloridia. 1,0 ml pyridiiniä lisättiin tipottain ja seosta kuumennettiin lämpötilassa 50°C 2 tuntia. Liuos suodatettiin ja johdettiin tipottain etanoliin. Sakka eroitettiin suodattamalla ja pestiin etanolilla.

Saanto: 2,70 g

UV-spektrissä on maksimi aaltopituudella 345 nm

Ekstinktio aaltopituudella 345 nm $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 420$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

2,5 g epoksihartsi-4-atsidobentsylideeni-~~s~~syanoetikkahappoesteriä liuotet-

tiin 23 ml:aan 2-metoksietyyliasettaattia ja tilavuus saatettiin 100 ml:ksi tolueenin avulla. Sitten lisättiin 0,125 g tuotetta "Neozapon Blue Fle" (BASF), ftaalisyaniini-siniväriä, ja seosta sekoitettiin 10 minuuttia. Suodattamisen jälkeen liukenemattomien väriosasten poistamiseksi päällystettiin liuos pyörivässä laitteessa sähköän avulla rakeistetun anodoidun alumiiniarkin pinnalle. Levy kuivattiin ja sitä valotettiin sitten 1 minuutti esimerkissä 1 (b) kuvatulla tavalla. Värimuutos valotetuilla alueilla tapahtui levyssä sinisestä vihreäksi tämän vihreän värin ollessa seurauksena sinisen värin ja atsidihartsin keltaisenruskean fotolyysi-tuotteen yhdistelmästä. Levy kehitettiin esimerkissä 1 (b) kuvatulla tavalla, huuhdottiin ja käsiteltiin rasvaisella musteella.

Värin esiintyminen päällysteessä edisti kehittämistä levyn niillä alueilla, jotka eivät olleet kosketuksissa kehitysaineen kanssa ja tällöin saatiin selvästi näkyvä kuvio.

Esimerkki 4

(a) 4-atsidobentsylideeni-~~syano~~etikkahapon epoksihartsierin valmistus. 2,00 g (0,009 g-ekvivalenttia) "Epikote 1009" liuotettiin 9 ml:aan metyylietyyliketonia ja tämän jälkeen lisättiin 0,58 g (0,0025-m) 4-atsidobentsylideeni-~~syano~~etikkahapon happokloridia (kaava iv) ja 1,0 ml pyridiiniä. Seosta kuumentettiin lämpötilassa 50°C 2 tuntia suodatettiin ja lisättiin tipottain etanoliin. Saostunut esteri otettiin talteen ja pestiin etanolilla. Saanto 2,31 g. UV-spekt-rissä on maksimi aaltopituudella 345 nm. Ekstinktio aaltopituudella 345 nm $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 133$ (dioksaani).

(b) Painetun piirin valmistus.

5 g epoksihartsierituotetta liuotettiin 45 ml:aan 2-metoksi-etyyliasettaattia ja tilavuus tehtiin 100 ml:ksi tolueenin avulla. Liuos lisättiin sellaisen muovilevyn kuparipinnalle, joka oli laminoitu kuparifolion kanssa pyörrepäällystyslaitetta käyttäen, jonka pyörimisnopeus oli 80 kier/min, ja päällyste kuivat-tiin kuumentamalla lämpötilassa 100°C 2 minuutin kuluessa.

Levyä valotettiin 3 minuuttia kosketuksissa negatiivisen painetun piirin kanssa, kehitettiin upottamalla 2-metoksietyyliasettaattiin, kuivattiin ja syövy-tettiin upottamalla 40 %:seen ferrikloridiliuokseen siksi, kunnes kupari oli täysin poistunut niiltä alueilta, joita syövytystä kestävä aine ei peittänyt. Saa-tiin painettu piiri.

Esimerkki 5

(a) 4-atsidobentsylideeni-~~syano~~bromietikkahapon epoksihartsierin valmistus. 4,41 g 4-atsidobentsaldehydiä 100 ml:ssa metyleenikloridia lisättiin 12,84 g:aan trifenyli-karbetoksi-bromimetyleenifosforaania 100 ml:ssa metyleenikloridia

ja saadun liuoksen annettiin seistä huoneen lämpötilassa 60 tuntia. Liuotin poistettiin tyhjässä huoneen lämpötilassa, jolloin saatiin kiteinen esterin ja trifenyylifosfiinioksidin seos, josta esteri uutettiin pesemällä toistuvasti n-pentaanilla. Poistettaessa liuotin tyhjässä huoneen lämpötilassa yhdistetyistä utteista saatiin 7,86 g vaaleankeltaista, kiteistä tuotetta. Sp. 59-61°C.

3 g metanoliin liuotettua esterä käsiteltiin 10 ml:lla 50 %:sta natriumhydroksidiliuosta huoneen lämpötilassa ja annettiin seistä 24 tuntia. Liuotin poistettiin tyhjässä lämpötilassa 25°C, jäännös liuotettiin veteen ja tuote (kaava xi) saostettiin lisäämällä 2-n kloorivetyhappoa.

Happokloridi valmistettiin esimerkissä 2 kuvatulla tavalla.

2,00 g (0,01 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 18 ml:aan dioksaania ja tämän jälkeen lisättiin 2,51 g (0,01-m) 4-atsidobentsylideeni-~~l~~bromietikkahappokloridia ja 1,0 ml pyridiiniä. Lämpötila nostettiin arvoon 50°C ja pidettiin tässä arvossa 4 tuntia. Pyridiniumkloridi eroitettiin suodattamalla ja liuos lisättiin tipottain etanoliin. Saostettu esteri otettiin talteen ja pestiin etanolin lisämäärällä. Saanto: 2,10 g.

UV-spektrissä on maksimi aaltopituudella 319 nm.

Ekstinktio aaltopituudella 319 nm $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 198$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

2,5 g epoksihartsi-4-atsidobentsylideeni-~~l~~bromietikkahappoesteriä liuotettiin 23 ml:aan 2-metoksietyyliasetattia ja tilavuus tehtiin 100 ml:ksi tolueenin avulla. Liuos lisättiin pyörimislaitteessa sähkön avulla rakeistetun anodoidun alumiiniarkin pinnalle. Esimerkin 2 (b) mukainen käsittely painolevyn valmistamiseksi toistettiin lukuunottamatta sitä, että käytettiin 2 minuutin valotusaikaa.

Esimerkki 6

(a) 4-atsido-2-klooribentsylideeni-~~l~~syanoetikkahapon epoksihartsiesterin valmistus.

2-kloori-4-aminobentsaldehydi, joka oli valmistettu edellä esitetyllä 4-aminobentsaldehydin valmistusmenetelmällä, diatsotoitiin ja saatettiin reagoimaan natriumatsidin kanssa, jolloin saatiin 4-atsido-2-klooribentsaldehydiä keltaisena kiinteänä aineena. 7,35 g 4-atsido-2-klooribentsaldehydiä, 2,50 ml jääetikkahappoa ja 2,86 g syanoetikkahappoa sekoitettiin keskenään lämpötilassa 50°C 4 tuntia, jonka jälkeen 4-atsido-2-klooribentsylideeni-~~l~~syanoetikkahappo (kaava vii) eroitui vaaleankeltaisena kiinteänä aineena. Tuote eroitettiin suodattamalla,

pestiin jääetikkahapolla ja vedellä ja kiteytettiin uudelleen metanolista. Saanto 6,9 g.

Happokloridi valmistettiin esimerkissä 2 kuvatulla menetelmällä.

2,00 g (0,01 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 9 ml:aan metyylietyyliketonia ja tämän jälkeen lisättiin 2,68 g (0,01-m) 4-atsido-2-klooribentsylideeni-~~κ~~-syanoetikkahappokloridia ja 1,0 ml pyridiiniä. Lämpötila nostettiin arvoon 50°C ja pidettiin tässä arvossa 4 tuntia. Suodattamisen jälkeen liuos tiputettiin etanoliin ja saostettu hartsi otettiin talteen ja pestiin tuoreella etanolilla. Saanto 2,40 g.

UV-spektrissä on maksimi aaltopituudella 342 nm.

Ekstinktio aaltopituudella 342 nm $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 110$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

Esimerkin 2 (b) mukainen käsittely toistettiin lukuunottamatta sitä, että tarvittiin 2 minuutin pituinen valotusaika.

Esimerkki 7

(a) 4-atsido-3,5-dibromibentsylideeni-~~κ~~-syanoetikkahapon epoksihartsiesterin valmistus.

10,30 g 4-aminobentsaldehydiä liuotettiin liuokseen, jossa oli 2,75 g HCl 660 ml:ssa vettä, kuumentamalla seosta kiehumispisteeseen saakka. 8,50 ml mahdollisimman pieneen vesimäärään liuotettua bromia lisättiin hitaasti ja seosta sekoitettiin 30 minuuttia. 4-amino-3,5-dibromibentsaldehydi erottui vaaleanruskeana sakkana. Saanto 7,01 g.

4-atsido-3,5-dibromibentsaldehydi valmistettiin diatsotoimalla amiini, jota seurasi tuotteen reaktio natriumatsidin kanssa.

6,5 g 4-atsido-3,5-dibromibentsaldehydiä sekoitettiin 6,0 ml:n kanssa jääetikkahappoa ja 2,02 g:n kanssa syanoetikkahappoa ja kuumennettiin 4 tuntia lämpötilassa 50°C. Jäähdyttämisen jälkeen ja kun seoksen oli annettu seistä huoneen lämpötilassa 24 tuntia erottui 4-atsido-3,5-dibromibentsylideeni-~~κ~~-syanoetikkahapon (kaava viii) kiteinen massa. Nämä kiteet pestiin pienellä jääetikkmäärällä ja sitten suuremmalla vesimäärällä. Tuote kiteytettiin uudelleen etanolista. Saanto 5,5 g.

Happokloridi valmistettiin esimerkissä 2 (a) kuvatulla menetelmällä.

2,00 g (0,01 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 9 ml:aan metyylietyyliketonia ja sitten lisättiin 3,38 g (0,01-m) 4-atsido-3,5-dibromibentsylideeni-~~κ~~-syanoetikkahappokloridia ja 1,0 ml pyridiiniä tässä järjestyksessä. Läm-

pötilä nostettiin arvoon 50°C ja pidettiin siinä 4 tuntia. Suodattamisen jälkeen hartsi eroitettiin johtamalla liuos tipottain etanoliin. Saanto 3,39 g.

UV-spektrissä oli maksimi aaltopituudella 334 nm.

Ekstinktio aaltopituudella 334 nm, $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 340$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

Esimerkin 1 (b) mukainen käsittely toistettiin lukuunottamatta sitä, että käytettiin pallon avulla rakeistettua alumiinilevyä kantaja-aineena ja tadvittiin 2 minuutin pituinen valotusaika. Kehittämisen ja vedellä huuhtomisen jälkeen lisättiin levyille rasvaista mustetta.

Esimerkki 8

(a) 3-atsidobentsylideeni-~~syano~~etikkahapon epoksihartsiesterin valmistus.

3-aminobentsaldehydi diatsotoitiin ja tuote saatettiin reagoimaan natriumatsidin kanssa, jolloin saatiin 3-atsidobentsaldehydiä. Tämä kondensoitiin syanoetikkahapon kanssa käyttäen esimerkissä 3 (a) kuvattua menetelmää ja tuote (kaava vi) muutettiin happokloridiksi käyttäen esimerkissä 2 (a) kuvattua menetelmää.

2,00 g (0,01 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 9 ml:aan metyylietyyliketonia. Sitten lisättiin 2,10 g (0,009-m) 3-atsidobentsylideeni-~~syano~~etikkahappokloridia ja seosta sekoitettiin 10 minuuttia. Sitten lisättiin 1,0 ml pyridiiniä ja lämpötila nostettiin arvoon 50°C ja pidettiin tässä arvossa 2 tuntia. Hartsi eroitettiin johtamalla suodatettu liuos etanoliin. Saanto 3,14 g. UA-spektrissä on maksimi aaltopituudella 300 nm. Ekstinktio aaltopituudella 300 nm, $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 370$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

2,5 g epoksihartsi-3-atsidobentsylideeni-~~syano~~etikkahappoesteriä liuotettiin 23 ml:aan 2-metoksietyyliasetattia. Liuoksen tilavuus tehtiin 100 ml:ksi tolueenilla ja lisättiin 0,25 g 1,2-bentsantrakinonia. Suodattamisen jälkeen liukenemattomien yliherkistysaineen osasten poistamiseksi lisättiin liuos pyörivässä laitteessa sähkön avulla rakeistetun anodoidun alumiiniarkin pinnalle siten, että päällysteen paino oli 0,5 g/m². Kuivattua levyä valotettiin 1 minuutin ajan ja kehitettiin esimerkissä 1 (b) kuvatulla tavalla. Levy huuhdottiin ja käsiteltiin rasvaisella musteella.

Esimerkki 9

(a) 3-atsido-4-metyyli-bentsylideeni-~~syano~~etikkahapon epoksihartsiesterin valmistus.

425 ml väkevää rikkihappoa ja 36 ml väkevää typpihappoa sekoitettiin keske-

nään ja jäädytettiin kuivajää-asetonikylvyssä lämpötilassa 0°C . Sitten lisättiin hitaasti 100 ml 4-toluolialdehydiä samalla sekoittaen, jolloin reaktioseoksen lämpötila pidettiin alueella välillä -2 ja $+2^{\circ}\text{C}$. Saatu seos lämmitettiin lämpötilaan 40°C ja sen annettiin sitten jäähtyä huoneen lämpötilaan. Tuote eroitettiin kaatamalla se ohuena virtana hienojakoiseen jäähän. 3-nitro-4-toluolialdehydin saanto oli 74 g.

50 g 3-nitro-4-toluolialdehydiä, kuivaa syanoetikkahappoa ja jäätikkahappoa kuumennettiin lämpötilassa 100°C 7 tuntia. 3-nitro-4-metyyli-bentsylideeni- \searrow -syanoetikkahappo eroitettiin suodattamalla ja pestiin jäätikkahapolla ja vedellä. Saanto 32 g.

25 g 3-nitro-4-metyyli-bentsylideeni- \searrow -syanoetikkahappoa liuotettiin 350 ml:aan alkoholia. Sitten lisättiin 350 ml vettä ja seos kuumennettiin kiehumispisteeseen. Sitten lisättiin hitaasti 55 g natriumditioniittia, seosta kuumennettiin palautusjäähdyttäen 30 minuuttia, jäädytettiin ja hapotettiin kloorivetyhapolla. Liuosta keitettiin siksi, kunnes rikkidioksidin hajua ei enää voitu todeta. Tämän jälkeen lisättiin 50 ml väkevää kloorivetyhappoa ja seos jäädytettiin lämpötilaan välille 0 ja -5°C . Tämän jälkeen lisättiin 40 %:sta natriumnitriittiliuosta siksi, kunnes jäljelle jäi pysyvä vähäinen typpihapokkeen ylimäärä. Tämän jälkeen lisättiin tipottain 20 g natriumatsidia 50 ml:ssa vettä tiputus-suppilosta ja saostunut 3-atsido-4-metyyli-bentsylideeni- \searrow -syanoetikkahappo (kaava ix) suodatettiin pumpun kohdalla. Vedellä pesemisen jälkeen saatiin 5,78 g tuotetta.

Happo muutettiin happokloridiksi käyttäen esimerkissä 2 (a) kuvattua menetelmää.

1,00 g (0,009 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 6 ml:aan metyylietyyliketonia ja lisättiin liuokseen, jossa oli 0,99 g (0,004-m) 3-atsido-4-metyyli-bentsylideeni- \searrow -syanoetikkahappokloridia 6 ml:ssa metyylietyyliketonia. Sitten lisättiin 0,5 ml pyridiiniä ja seosta kuumennettiin lämpötilassa 75°C 2 tuntia. Laimentamisen jälkeen 8 ml dioksaania eroitettiin esteri tiputtamalla liuos veteen. Saanto 0,75 g. UV-spektrissä on maksimi aaltopituudella 298 nm. Ekstinktio aaltopituudella 298 $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 156$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

Esimerkin 2 (b) mukainen menetelmä toistettiin ainoastaan sillä erolla, että tarvittiin 2 minuutin pituinen valotusaika halutun kuvan aikaansaamiseksi. Kehitetty levy huuhdottiin vedellä ja siihen lisättiin rasvaista mustetta.

Esimerkki 10

(a) 3-atsido-4-metoksibentsylideeni- α -syanoetikahapon epoksihartsiesterin valmistus.

56,3 g 4-anisaldehydiä lisättiin erittäin hitaasti kuivajään avulla jäähdytettyyn seokseen, jossa oli 18,3 ml väkevää typpihappoa ja 366 ml väkevää rikkihappoa. 1 tunnin pituisen sekoittamisen jälkeen kaadettiin seos suureen tilavuusmäärään jäävettä, johon lisättiin silloin tällöin kuivajäätä. 3-nitro-4-anisaldehydi saostui vaaleankeltaisena kiinteänä aineena. Kiteytettäessä uudelleen metyyliispristä saatiin 30,3 g:n saanto.

10,5 g 3-nitro-4-anisaldehydiä, kuivaa syanoetikahappoa ja jäätikkahappoa, näitä kutakin, kuumennettiin lämpötilassa 105°C 6 tuntia ja lämpötilassa 120°C vielä 2 tuntia. Jäähdyttämisen ja yli yön seisomisen jälkeen saatiin 6,0 g 3-nitro-4-metoksibentsylideeni- α -syanoetikahappoa. Pelkistäminen ja muuttaminen 3-atsido-4-metoksibentsylideeni- α -syanoetikahapoksi (kaava X) aikaansaatiin käyttäen esimerkissä 9 (a) kuvattua menetelmää, joka on selostettu 4-metyyli-substitoidun hapon valmistuksen yhteydessä. Happokloridi valmistettiin esimerkissä 2 (2) kuvatulla menetelmällä.

1,6 g (0,008 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 15 ml:aan metyylietyyliketonia ja lisättiin 1,58 g:aan (0,006-m) 3-atsido-4-metoksibentsylideeni- α -syanoetikahappokloridia 5 ml:ssa metyylietyyliketonia. Sitten lisättiin 1,0 ml pyridiiniä ja seosta kuumennettiin lämpötilassa 75°C 2 tuntia. Suodattamisen jälkeen liuos johdettiin tipottain 400 ml:aan alkoholia ja sakka eroitettiin suodattamalla ja pestiin alkoholilla. Saanto 1,96 g. UV-spektrissä oli maksimi aaltopituudella 323 nm. Ekstinktio aaltopituudella 323 nm, $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 228$ (dioksaani).

(b) Painolevyn valmistus.

Esimerkin 2 (b) mukainen menetelmä toistettiin lukuunottamatta sitä, että levyä valotettiin 2 minuuttia ja se kehitettiin sitten emulsiolla, jossa oli 2 osaa 10 Bé-asteen kumiliuosta, joka sisälsi 1 %:n fosforihappoa, ja 1 osa 3-metoksibutyyliasetaatia.

Esimerkki 11

4-atsido- α -syanokinnamylideeni-etikkahappo (kaava V).

4-atsidokinnamaldehydiä (käytettiin raakana ja valmistettu US-patenttijulkaisun 3 598 844 mukaisesti) liuotettiin 40 ml:aan kuivaa pyridiiniä ja tähän lisättiin 2,8 g syanoetikahappoa. Tämän jälkeen lisättiin 4 tippaa piperidiiniä

ja liuoksen annettiin seistä 4 tuntia. Punainen liuos kaadettiin jääveteen, joka sisälsi 30 ml väkevää kloorivetyhappoa, ja sitten lisättiin 4-n HCl tipottain samalla sekoittaen pH-arvoon 5 saakka. Punertavanruskea kiinteä aine poistettiin suodattamalla ja liuotettiin eetteriin ja kuivattiin sitten magnesiumsulfaattilla. Sitten lisättiin 0,1 g puuhiiltä ja liuos suodatettiin. Suodos väkevöitiin, jolloin saatiin 1,3 g tuotetta, joka kiteytettiin uudelleen etyyliasettaatti-petroli-eetteristä. Sp. 174-175°C. UV-spektrissä oli maksimi aaltopituudella 355 nm. Molaarinen ekstinktiokerroin aaltopituudella 355 nm: 34700 metanolissa.

Hapon epoksihartsiesteri valmistettiin analogisella menetelmällä edellä kuvattuun verrattuna ja sitä käytettiin tyydyttävien painolevyjen valmistuksessa.

Esimerkki 12

4-atsido- δ -kloorikinnamylideeni-etikkahappo (kaava ii).

20,7 g 4-atsido- β -kloorikinnamaldehydiä saatettiin reagoimaan 34,5 g:n kanssa trifenyylkarbetoksimetyleenifosforaania metyleenikloridissa esimerkissä 2 (a) kuvatulla tavalla. Tässä tapauksessa ei esteriä eroitettu ja jäännös, joka jäi jäljelle liuottimen poistamisen jälkeen, liuotettiin 40 ml:aan metanolia ja sitä käsiteltiin 50 ml:lla 50 %:sta natriumhydroksidiliuosta. Seistytään huoneen lämpötilassa 18 tuntia poistettiin metanoli tyhjössä lämpötilassa alle 30°C ja tuotteen natriumsuola poistettiin uuttamalla 5 x 100 ml:n erillä lämmintä vettä. Hapottaessa jäähdytetyt uutteen 2-n kloorivetyhapolla saatiin 8,0 g karboksyylihappoa. Kiteytettäessä uudelleen metanolista saatiin keltaisia mikrokiteitä, jotka hajosivat lämpötilassa yli 160°C. UV-spektrissä oli maksimi aaltopituudella 325 nm. Molaarinen ekstinktio-kerroin oli aaltopituudella 325 nm = 37,150 metanolissa.

Epoksihartsiesteri valmistettiin analogisesti edellä kuvattuun verrattuna ja sitä käytettiin tyydyttävien painolevyjen valmistuksessa.

Esimerkki 13

(a) Polyvinyylialkoholin 4-atsidobentsylideeni- α -syanoasetatin valmistus.

Seosta, jossa oli 7,3 g "Moviol NSO - 88", joka on polyvinyylialkoholi, jota valmistaa Hoechst, ja 79 ml pyridiiniä kuumennettiin lämpötilassa 90°C 1 tunti. Sitten lisättiin vielä 79 ml pyridiiniä ja seos jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Sitten lisättiin 3,8 g 3-atsidobentsylideeni- α -syanoetikahapon (kaava iv) kloridia siten, että reaktioseoksen lämpötila ei ylittänyt arvoa 50°C. Kun oli sekoitettu 1,5 tuntia tässä lämpötilassa, laimennettiin seos 160 ml:lla dimetyyliformamidia ja johdettiin sitten tipottain 4 litraan vettä. Sakka otettiin talteen suodattimelle, dispergoitiin uudelleen 1500 ml:aan etanolia ja seosta sekoitettiin 30 minuuttia. Suodattamisen jälkeen pestiin kiinteä aine vedellä suodattimella ja kuivat-

tiin sitten huoneen lämpötilassa. UV-spektrissä oli maksimi aaltopituudella 345 nm.

(b) Painolevyn valmistus.

2,5 g edellä mainittua tuotetta sekoitettiin 100 ml:n kanssa dimetyyliformamidia lämpötilassa 40°C 3 tuntia. Suodattamisen jälkeen lisättiin liuos sähköavulla rakeistetun anodoidun alumiinimarkin pinnalle laitteessa, jonka pyörimisnopeus oli 80 kier/min. Kuivattua levyä valotettiin 2 minuuttia kosketuksissa negatiivin kanssa käyttäen 4000 watin sykkivää ksenon-lamppua, joka oli 0,65 metrin etäisyydellä. Levy kehitettiin seoksella, jossa oli 1100 ml dimetyyliformamidia, 250 g Texafor D.1, 2 g glyseridiöljyn polyoksietyleenikondensaattia ja 10 ml väkevöityä rikkihappoa, johon oli lisätty 10 % vettä.

Esimerkki 14

(a) Epoksihartsi-bentsoaatti-4-atsidobentsylideeni- α -syanoasetatin valmistus.

6 g (0,03 g-ekvivalenttia) "Epikote 1007" liuotettiin 27 ml:aan metyylietyyliketonia. Tähän lisättiin 4,9 g (0,021 g-ekvivalenttia) 4-atsidobentsylideeni- α -syanoetikkahapon happokloridia (kaava iv) ja seosta sekoitettiin 15 minuuttia. Sitten lisättiin 1,2 ml bentsoylikloridia ja 3,0 ml pyridiiniä ja lämpötila nostettiin arvoon 50°C. Tätä lämpötilaa ylläpidettiin 2 tuntia. Seos jäädytettiin ja suodatettiin sitten ja suodos johdettiin tipottain etanoliin. Saostettu esteri otettiin talteen ja pestiin etanolilla. Saanto 8,8 g. UV-spektrissä oli maksimi aaltopituudella 345 nm.

(b) Painolevyn valmistus.

Esimerkin 2 (b) mukainen käsittely toistettiin sillä eroituksella, että käytettiin 1 minuutin pituista valotusaikaa.

Esimerkki 15

p-atsidobentsylideenisyano-etikkahapon valmistus.

Yhtä suuret painomäärät atsidobentsaldehydiä ja syanoetikkahappoa kondensoitiin yhdessä, käyttäen katalysaattorina jääetikkahappoa, 4 tunnin ajan lämpötilassa 55°C. Reaktioseos jäädytettiin ja keltainen kiinteä aine eroitettiin suodatamalla, pestiin kylmällä vedellä ja kiteytettiin uudelleen etanolista.

p-atsidobentsylideenisyanoasetyylikloridin valmistus.

Edellä valmistettua happoa kuumennettiin palautusjäähdyttämällä yhdessä ylimäärin käytetyn tionyylikloridin kanssa 4 tuntia. Happokloridi erotettiin saostamalla petroleetteriin.

Esteröiminen epoksihartsin kanssa.

Epoksihartsia, joka tunnetaan tavaramerkillä "Epikote 1009" ja joka on johdettu epikloorihydriinistä ja bisfenoli A:sta ja jonka molekyylipaino on noin 3750, liuotettiin metyylietyyliketoniin, ja tähän lisättiin yhtä suuri painomäärä happokloridia, joka oli valmistettu edellä esitetyllä tavalla. Seosta kuunnettiin vesikylyvyllä 5 tuntia pyridiinin pienen määrän läsnäollessa. Saatu esteri saostettiin metyloidussa teollisuuspriissä, pestiin tällaisella sprillä ja kuivattiin, jolloin saatiin vaaleankeltaista jauhetta.

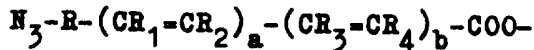
Painolevyn valmistus.

Edellä mainitun esterin 3 %:sta liuosta seoksessa, jossa oli 2-metoksietyyliasettaattia ja toluenia (tilavuussuhde 1:3), lisättiin sekoituslaitteen avulla rakeistetun alumiiniarkin pinnalle, joka oli anodoitu fosforihappoelektrolyytissä niin, että päällysteen painoksi saatiin $0,5 \text{ g/m}^2$. Kuivaamisen jälkeen saatua valoherkkää levyä valotettiin negatiivin alapuolella ("Kodak N:o 3 Step Wedge") käyttäen 2 000 watin sykähtelevää ksenon-lamppua 1 minuutin ajan. Valon kohdistamille alueille muodostui syvänkeltainen väri. Valotettu levy kehitettiin käyttäen glykoliesterin ja kostutusaineen seosta siten kuin brittiläisessä patenttijulkaisussa 1 220 808 on kuvattu, ja jota Howson-Algraphy Limited markkinoi tavaramerkillä "Marathon Developer".

Kehitetty levy pestiin ja sitä käsiteltiin musteella. Muste tarttui helposti kuvioon. Kuvio, joka vastasi vaiheittaista kiilaa, oli selvä kohdassa 9 sen huipun ollessa kohdassa 14.

Patenttivaatimukset:

1. Valonherkkä polymeeri, joka sopii käytettäväksi painolevyjen valmistukseen ja joka sisältää useita atsidosubstituoituja esteriryhmiä, jotka ovat kiinnittyneet polymeerisen polyhydrisen aineen hiiliatomeihin, t u n n e t t u siitä, että ryhmillä on yleinen kaava



jossa a ja b ovat nolla tai 1 ja a + b on vähintään 1, R on fenyleeni-radikaali, joka on valinnaisesti substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla, alkyyliryhmällä tai alkoksiryhmällä, ja R₁, R₂, R₃ ja R₄, jotka voivat olla samanlaisia tai erilaisia, ovat halogeeniatoimeja, vetyatomeja tai syanoryhmiä edellyttäen, että ainakin yksi ryhmistä R₁-R₄ on halogeeniatomi tai syanoryhmä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että kaavassa a on 1, b on nolla tai 1, R, R₂, R₃ ja R₄ tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja R₁ on halogeeni-atomi tai syanoryhmä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että kaavassa a ja b ovat molemmat 1, R on fenyleeniryhmä, R₁ on klooriatomi, R₂ ja R₃ ovat vetyatomeja ja R₄ on vetyatomi, bromiatomi, klooriatomi tai syanoryhmä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että kaavassa a on nolla, b on 1, R₃ on vety, R₄ on bromiatomi, klooriatomi tai syanoryhmä ja R on fenyleeniryhmä, joka on substituoitu metyyliryhmällä, metoksiryhmällä, bromiatomilla tai klooriatomilla.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että se on polyhydrisen aineen ja sellaisen hapon esteri, joka on valittu seuraavasta ryhmästä:

4-atsido- α -bromi- δ -kloorikinnamylideenietikkahappo

4-atsido- δ -kloorikinnamylideenietikkahappo,

4-atsido- α -syano- δ -kloorikinnamylideenietikkahappo,

4-atsido- α -syano-kinnamylideenietikkahappo,

3-atsido-bentsylideeni- α -syanoetikkahappo,

4-atsido-2-klooribentsylideeni- α -syanoetikkahappo,

4-atsido-3,5-dibromibentsylideeni- α -syanoetikkahappo,

3-atsido-4-metyyli-bentsylideeni- α -syanoetikkahappo,
3-atsido-4-metoksibentsylideeni- α -syanoetikkahappo ja
4-atsido-bentsylideeni- α -bromi-syanoetikkahappo.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että se on polyhydrisen aineen ja 4-atsido-bentsylideeni- α -syanoetikkahapon esteri.

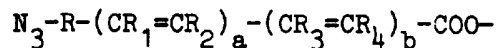
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää esteriryhmiä, jotka ovat peräisin atsidoryhmää sisältämättömästä happokloridista.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että atsidoryhmää sisältämätön happokloridi on etikkahapon tai bensoehapon happokloridi.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen valonherkkä polymeerinen esteri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vapaita hydroksyyliiryhmiä, jotka ovat peräisin polyhydrisestä aineesta.

Patentkrav:

1. Ljuskänslig polymer, lämpligt att användas för framställning av tryckplattor och innehållande flera azidosubstituerade estergrupper bundna vid kolatomer i ett polymert polyhydriskt material, k ä n n e t e c k n a d därav, att grupperna har den allmänna formeln



vari a och b är noll eller 1 och a + b är åtminstone 1, R betecknar en fenylradikal, vilken är valfritt substituerad med en eller flera halogenatomer, alkylgrupper eller alkoxigrupper, och R₁, R₂, R₃ och R₄, vilka kan vara lika eller olika, betecknar halogenatomer, väteatomer eller cyanogrupper under förutsättning att åtminstone en av grupperna R₁-R₄ betecknar en halogenatom eller en cyanogrupp.

2. Ljuskänslig polymerester enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln är a 1, b är noll eller 1, R, R₂, R₃ och R₄ har de i patentkravet 1 angivna betydelserna, och R₁ betecknar en halogenatom eller en cyanogrupp.

3. Ljuskänslig polymerester enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln är a och b vardera 1, R är en fenylengrupp, R₁ är en kolatom, R₂ och R₃ är väteatomer och R₄ är en väteatom, en bromatom, en kloratom eller en cyanogrupp.

4. Ljuskänslig polymerester enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln är a noll, b är 1, R₃ är väte, R₄ är en bromatom, en kloratom eller en cyanogrupp och R är en fenylengrupp substituerad med en metylgrupp, en metoxigrupp, en bromatom eller en kloratom.

5. Ljuskänslig polymerester enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är en ester av ett polyhydriskt material och en syra vald bland följande:

- 4-azido- α -brom- δ -klorcinnamyliden-ättiksyra,
- 4-azido- δ -klorcinnamyliden-ättiksyra,
- 4-azido- α -cyano- δ -klorcinnamyliden-ättiksyra,
- 4-azido- α -cyano-cinnamyliden-ättiksyra,
- 3-azido-bensyliden- α -cyanoättiksyra,
- 4-azido-2-klorbensyliden- α -cyanoättiksyra,
- 4-azido-3,5-dibrombensyliden- α -cyanoättiksyra,
- 3-azido-4-metyl-bensyliden- α -cyanoättiksyra,

3-azido-4-metoxibensyliden- α -cyanoättiksyra och
4-azido-bensyliden- α -brom-cyanoättiksyra.

6. Ljuskänslig polymerester enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är en ester av ett polyhydriskt material och 4-azido-bensyliden- α -cyanoättiksyra.

7. Ljuskänslig polymerester enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den dessutom innehåller estergrupper, vilka härstammar från en syraklorid, som inte innehåller en azidogrupp,

8. Ljuskänslig polymerester enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den en azidogrupp icke innehållande syrakloriden är en syraklorid av ättiksyra eller bensoesyra.

9. Ljuskänslig polymerester enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar fria hydroxylgrupper, vilka härstammar från ett polyhydriskt material.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kosar, J., Light-Sensitive Systems, New York 1965, pp. 330-336.