



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137104

(51) Int. Cl.² G 03 C 1/70

(21) Patentsøknad nr. 3785/72

(22) Inngitt 20.10.72

(23) Løpedag 20.10.72

(41) Alment tilgjengelig fra 25.04.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 19.09.77

(30) Prioritet begjært 22.10.71, Storbritannia, nr. 49297/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Lysfølsomme polymerestere.

(71)(73) Søker/Patenthaver HOWSON-ALGRAPHY LIMITED,
Vickers House,
Millbank Tower,
Millbank, London S.W.1,
England.

(72) Oppfinner ALLEN PETER GATES,
Knaresborough, Yorkshire,
England.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Nærværende oppfinnelse vedrører nye lysfølsomme polymerestere.

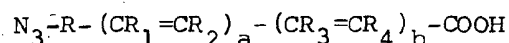
De lyssensible materialene, som er kjent som fotopolymerer, er velkjente og anvendes f.eks. som dekkmidler ved fotomekaniske prosesser såsom fremstilling av navneplater og plater med trykte kretser og ved fremstilling av trykkeplater hvor de eksponerte og fotoherdede områder utgjør trykkbildet. Slike materialer oppviser to vanlige uønskede typiske trekk, nemlig at man ikke får noen forandring med hensyn til farge ved eksponering, og at det er behov for tilsetning av en vanligvis dyr "super-sensibilisator" for å forbedre spektral-sensibiliteten for derved å oppnå en akseptabel eksponeringstidtilen i industrien vanlig lyskilde, f.eks. ved eksponering i f.eks. tre minutter i en karbon bue-

lampe eller en pulserende xenon-lampe. Teknikkens stand kan eksemplifiseres ved (i) det materialet som er kjent som "Kodak Photo Resist" (R.T.M.) som antas å være poly(vinylcinnamat), og som er beskrevet bl.a. i britisk patent nr. 695.197, og for hvilket egnede super-sensibilisatorer er beskrevet i britisk patent nr. 743.455 (f.eks. tilsetningen av 3-metyl-2-benzoyl-metyliden- β -naftotiazolin som supersensibilisator öker hastigheten 700 ganger); (ii) "Kodak Ortho Resist" (R.T.M.) som antas å være poly(vinylcinnamylidenacetat) som er supersensibilisert med et pyryliumsalt og beskrevet i britisk patent nr. 949.919; og (iii) polymere cinnamoylerte epoksyharpikser ifölge britisk patenter nr. 794.572, nr. 913.764 og nr. 921.530 hvor 4,4'-bis (dimetylamino) benzofenon anvendes som supersensibilisator. Som oven angitt, forandrer ikke skikt av disse materialer farge ved eksponering, selv om dette er en i aller høyeste grad önsket egenskap ved f.eks. kopieringsarbeidet eller hvor mange forskjellige negative kopieringssjabloner anvendes for eksponering av forskjellige områder. Forsök som tidligere er utfört ved å tilsette fotokromiske materialer for å synliggjöre de områder som har blitt eksponert i lys har mislykkes p.g.a. at i det tilfellet tilstrekkelig mengde er tilsatt for å avstedkomme en fargeforandring, som kan sees i det ikke-aktiniske lyset på arbeidsstedet, så har additivet modifisert det eksponerte området slik at det har påvirket dets fremkallingsegenskap eller dets verdi eller påvirket det som trykkbilde. Dette skyldes sansynligvis opplösning av de fotokromiske materialer enten i fremkalleren eller i etsningsmidlet eller i trykksverten alt etter betingelsene, og som gjør fotodekkmidlet ("photoresist") poröst. Man har funnet samme effekt i enkelte tilfeller når supersensibilisatoren blir utlutet av billedområdet.

Man har nå funnet at visse polymerestere har de ettertraktede egenskaper som består i å avstedkomme en god forandring av fargen ved eksponering, og som er i seg selv så hurtigvirkende at det under normale betingelser ikke er behov for en super-sensibilisator selv om en slik sensibilisator kan tilsettes hvis önsket og avstedkomme f.eks. et "kamera-hurtig" trykkeplate-emne. Foto-dekkmidler, som er fremstilt av disse estere, har ikke forringede egenskaper da de oppviser resistens overfor

etsningsmidler, og har et langt bruksliv på en trykkeripresse.

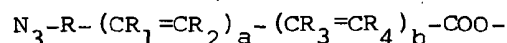
Ifølge nærværende oppfinnelse har man fremskaffet en lysfølsom polymerester som er et polymert polyhydroksymateriale som er forestret med en syre med formelen:



hvor a og b betyr 0 eller 1 og a + b betyr minst 1, R er en fenylgruppe eventuelt substituert med en eller flere halogenatomer, alkylgrupper eller alkoksygrupper; og R_1 , R_2 , R_3 og R_4 , hvilke kan ha samme eller forskjellig betydning, betyr halogenatomer, hydrogenatomer, cyanogruupper, alkylgrupper, arylgrupper, alkoksygrupper, aryloksygrupper, aralkylgrupper eller aralkoksygrupper under forutsetning av at minst en av gruppene R_1 til R_4 betyr et halogenatom eller en cyanogruppe

Lysfølsomme harpiks-estere av azidosubstituerte aromatiske syrer er beskrevet i litteraturen, f.eks. epoksyharpikszidobenzoater i engelsk patent 1.118.213 og de tilsvarende azidocinnamater i tsjekkisk patent 135.029, men disse kjente estere gir bare en heller svak forandring av fargen ved eksponering og behøver tilsetning av supersensibilisatoren for å avstedkomme en akseptabel eksponeringshastighet. Det var derfor ikke å forvente at produktene ifølge nærværende oppfinnelse skulle gi de ønskede egenskaper, og videre var det ikke å forvente at dette ikke ville kunne oppnås uten på bekostning av deres egenskaper som fotodekkmidler.

Ifølge en utførelsesform inneholder den lysfølsomme polymeresteren ifølge oppfinnelsen grupper med den generelle formelen:

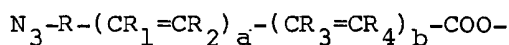


bundet til karbonatomer,

hvor a betyr 1; b betyr null eller 1; R, R_2 , R_3 og R_4 har oven angitte betydninger; og R_1 betyr et halogenatom eller en cyanogruppe. F.eks. kan i denne formelen

a og b begge bety 1, R kan bety en fenylgruppe, R_1 kan bety et kloratom, R_2 og R_3 kan bety hydrogenatomer, og R_4 kan bety et hydrogenatom, et bromatom, et kloratom eller en cyanogruppe.

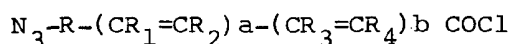
I en annen utførelsesform inneholder den lyssensible polymeresteren ifølge oppfinnelsen grupper med den generelle formelen:



bundet til karbonatomer,

hvor a og b betyr null eller 1 og $a + b$ betyr minst 1; R er en fenylgruppe som er substituert med en gruppe eller grupper festet til azidogruppen; og R_1 , R_2 , R_3 og R_4 , hvilke kan ha samme eller forskjellig betydning, betyr halogenatomer, hydrogenatomer, cyanogru-
pper, alkylgrupper, arylgrupper, alkoksygrupper, aryloksygrupper, aralkylgrupper eller aralkoksygrupper under forutsetning av at minst en av gruppene R_1 til R_4 betyr et halogenatom eller en cyanogruppe. I denne formelen kan f.eks. a bety null, b kan bety 1; R_3 kan bety hydrogen, R_4 kan bety et bromatom, et kloratom eller en cyanogruppe, og R kan dessuten være substituert med en metylgruppe, en metoksygruppe, et bromatom eller et kloratom.

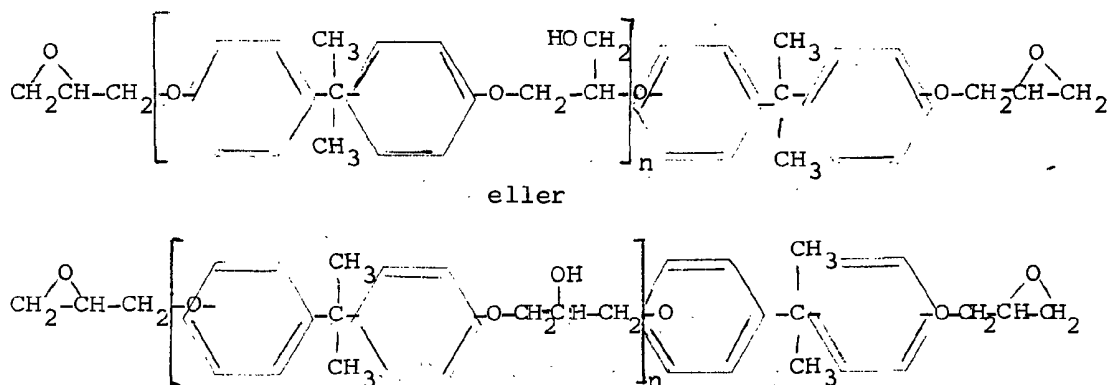
Ifølge nærværende oppfinnelse kan karbonatomene til hvilke estergruppene er bundet fremskaffes ved hjelp av et polyhydroksy-
materiale. Polyhydroksymaterialet er fortrinnsvis en epoksy-
harpiks. Imidlertid kan andre polyhydroksymaterialer såsom fenoksyharpikser, poly(vinylalkohol), cellulose, en celluloseester eller en novolakharpiks fremstilt fra en fenol samt formaldehyd anvendes. Esterene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved reaksjon av minst ett syreklorid med formel:



hvor a, b, r, R_1 , R_2 , R_3 og R_4 har forran nevnte betydning,

med et slikt polyhydroksymateriale. Reaksjonen kan finne sted i nærvær av en base, som kan være et tertiært amin, hvilket også kan tjene som et løsningsmiddel, eller også i nærvær av andre løsningsmidler såsom dioksan, dimetylformamid, metylenklorid, eller metyletylketon. Egnede tertiære aminer er trietylamin, N-metylpiperidin, pyridin, kinolin, dimetylanilin eller deres blandinger. Reaksjonen utføres fortrinnsvis ved 20 til 70°C. Andre metoder for esterifisering vil være åpenbare for fagfolk.

Spesielt anvendbare polyhydroksymaterialer er epoksyharpikser, hvilke fås ved kondensasjon av bisfenol A og epiklorhydrin og som tilsvarende formlene:



hvor n fortrinnsvis betyr 9 til 12.

Epoksyharpikser av ovennevnte type, og som er funnet å være anvendbare, er "Epikote 1007" (R.T.M.) og "Epikote 1009" (R.T.M.). Disse er kommersielt tilgjengelige produkter fra Shell Chemical Company, og har spesifikasjonene:

<u>"Epikote"-harpikskvalitet</u>	<u>1007</u>	<u>1009</u>
Epoksydekvivalentvekt	1700-2050	2400-3400
Viskositet for 40 vekts%, oppløst i butyl-"Dioxitol"		
ved 25°C, pois	16-26	40-110
Spesifikk vekt 20°C	1,19	1,19
Gjennomsnittlig molekylvekt	2900	3750

137104

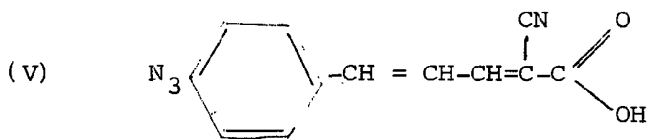
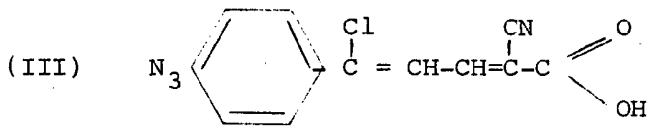
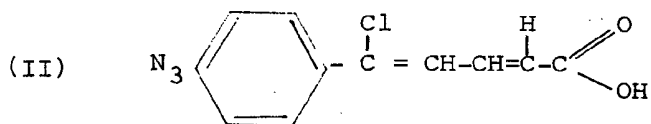
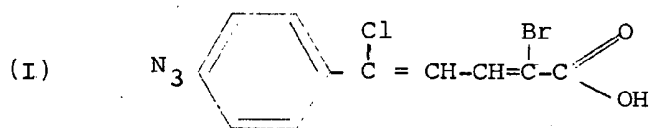
6

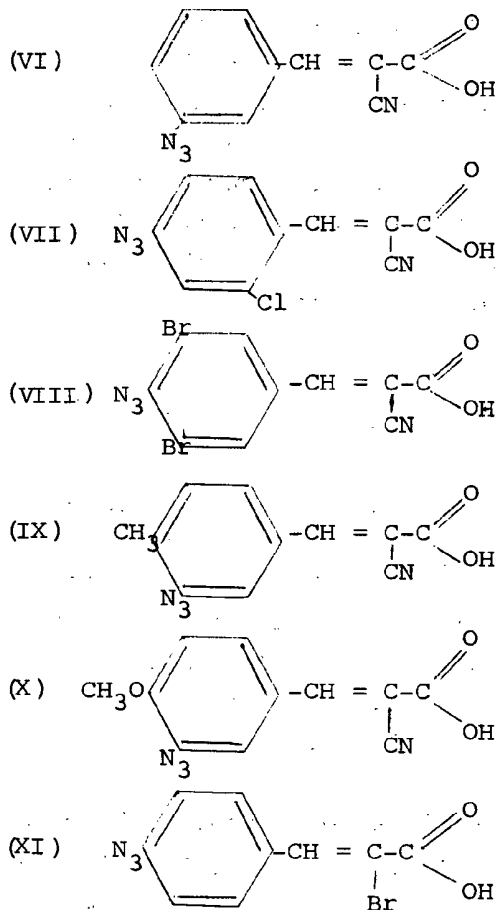
<u>"Epikote"-harpikskvalitet</u>	<u>1007</u>	<u>1009</u>
Esterifiseringsekvivalent-vekt	200	220
Smeltepunkt C ^o , Durrans	120-130	140-155

Kondensasjonsproduktene av epiklorhydrin med andre aromatiske hydroksyforbindelser kan anvendes som polyhydroksymateriale. Eksempler på andre aromatiske hydroksyforbindelser, hvilke kan anvendes, omfatter bisfenolene:

- 4,4' - dihydroksydifenylmetan
- 4,4' - dihydroksydifenyleter
- 4,4' - dihydroksydifenylsulfon

Egnede syreklorider er de som fås fra følgende azidosubstituerte syrer:-





Syrekloridene kan anvendes enkeltvis eller i blanding med hverandre og/eller i blanding med ikke-azidogruppeholdige syreklorider av alifatiske og aromatiske karboksylsyrer. Man kan f.eks. anvende syreklorider til eddiksyre, propionsyre, 2-etylheksanonsyre og benzosyre. Reaksjonen av ikke-azidogruppeholdige syreklorider med polyhydroksymateriale kan finne sted ikke bare samtidig med reaksjonen av nevnte klorid med ovenstående generelle formel, men også før eller etterpå.

En spesielt foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av estere ifølge nærværende oppfinnelse består i først å oppløse polyhydroksymateriale, fortrinnsvis en epoksyharpiks, i metyletylketon eller dioksan for dannelse av en 10 til 40%-ig løsning,

137104

8

tilsetning av et syreklorid eller en blanding av syreklorid og ikke-azidogruppeholdig syreklorid, enten alene eller oppløst i metyletylketon eller dioksan, etterfulgt av tilstrekkelig pyridin for å omdanne alt syrekloridet, og deretter oppvarming av blandingen til en temperatur mellom 40 og 60°C i 2 til 4 timer. Reaksjonsblandingen fortynnes med 1:1 metyletylketon/toluen, hvoretter man filtrerer for å fjerne pyridiniumkloridet, og resten dryppes sakte til omrørt alkohol. Esterene erholdes som et gulbrunt pulver.

Som allerede antydnet er esterene ifølge nærværende oppfinnelse av spesiell verdi ved fremstilling av fotografisk produserte trykkeplater og lignende. En bestrålingssensibel plate, som består av (i) et underlag av et materiale til hvilket en film, som består av en ester ifølge nærværende oppfinnelse, vil feste seg, såsom glass, papir, harpiksimpregnert papir, syntetisk harpiksfolie eller en metallplate såsom aluminium, sink, magnesium og kobber; og (ii) et skikt som består av en ester ifølge nærværende oppfinnelse, og som bæres på underlaget.

For å påføre bæreren skiktet oppløses det lyssensible materialet, hvilket skal danne skiktet, i et egnet løsningsmiddel eller blanding av løsningsmidler, såsom dioksan, etylenglykol, monometyleteracetat eller etylenglykolmonoetyleteracetat, og den erholdte løsningen påføres underlaget på forskjellig måte såsom ved dypping, spraying eller sentrifugalbelegning, hvoretter løsningsmidlet fordampes enten ved hjelp av lufttørking eller oppvarming. Beleggvekten per kvadratmeter er generelt mellom 0,2 og 2 g.

For belegningsformål i industrien kan det være ønskelig å tilsette til esterene ifølge nærværende oppfinnelse en eller flere av følgende ingredienser: fargestoff, myknere, fuktemidler, supersensibilisatorer (som tidligere nevnt), stabilisatorer, ikke-reaktive polymerer, fotosensible polymerer, og også materiale som er i stand til å reagere med de fotolyserte syregrupperingene.

Etter at underlaget har blitt belagt med en film av den esterholdige lyssensible løsningen, så blir det tørket under dannelse av en

lyssensibel plate. Når man ønsker å anvende disse plater, blir det lyssensible belegget billedmessig eksponert i en tidsperiode som avhenger av beleggets sammensetning, beleggets tykkelse, underlaget, lyskildens intensitet og det tilsktede produkt. De ueksponerte områder vil forbli løselige og derved muliggjøre fremkalling av bildet ved anvendelse av et egnet løsningsmiddel- eller løsningsmiddel-emulsjon-fremkaller.

Løsningsmidlet eller løsningsmiddelblandingen, som anvendes for fremkalling av den billedmessig eksponerte plate, må velges med forsiktighet da løsningsmidlet eller blandingen bør ha god oppløsende virkning på de ikke-eksponerte områdene og samtidig ha liten innvirkning på det herdede bildet. Egnede løsningsmidler omfatter dioksan, etylenglykolmonometyleteracetat, etylenglykolmonoetyleteracetat og tetrahydrofurfurylacetat.

Ved tilsetning til fremkalleren av dårlige løsningsmidler eller ikke løsningsmidler til de ueksponerte områder, såsom propylen-glykol eller etylenglykolmonoetyleter, er det mulig å redusere oppløsningshastigheten av det ueksponerte materialet og således lette kontrollen med fremkallingen.

Foretrukkede anvendelsesområder for de lyssensible materialene og delene ifølge oppfinnelsen er fremstillingen av trykkeplater og fremstillingen av etsningsdekkmidler. Fotopolymerene er egnet for andre formål i tillegg til trykkbruk, f.eks. fremstilling av trykkede kretser o.l., ved kjemisk pregning ved fremstilling av dekorative effekter.

Ved fremstilling av de nye polymerestere kan syrekloridene anvendes enkeltvis eller i blanding med hverandre og/eller i blanding med ikke-azidogruppeinnholdende syreklorider av alifatiske og aromatiske karboksylsyrer. I det tilfelle hvor ikke-azidogruppeinnholdende syreklorider anvendes vil den dannede ester også inneholde estergrupper avledet fra slike syreklorider. F.eks. i det tilfellet hvor det anvendes et syreklorid av eddiksyre, propionsyre, 2-etylheksansyre eller benzoesyre vil den dannede ester også inneholde acetat, propionat, 2-etylheksanat eller

137104

10

benzoatgrupper.

Omsetningen av ikke-azidogruppeinnholdende syreklorider med det flerverdige alkoholmaterialet behøver nødvendigvis ikke skje samtidig med omsetningen av syrekloridet med den ovenfornevnte generelle formel, men kan også skje før eller etterpå.

Ytterligere som det fremgår av de etterfølgende eksempler, kan estrene i henhold til oppfinnelsen også inneholde ikke-forestrede hydroksylgrupper.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen:

EKSEMPEL 1(a) Fremstilling av epoksyharpiksester av 4-azido- α -cyano- β -klorcinnamylideneddiksyre.

2,42 g av 4-azido- β -klorcinnamaldehyd (fremstilt ved en modifisert fremgangsmåte som er beskrevet i U.S. patent nr. 3.598.844) ble oppløst i 50 ml iseddik. 5,4 g cyanoeddiksyre ble tilsatt, og blandingen ble oppvarmet 2 timer ved 80°C, og i løpet av denne tid skilte produktet seg ut som fine nåler. Etter filtrering ble produktet vasket med iseddik (2 x 5 ml) og deretter tørket over natriumhydroksyd. Herved fikk man 1,4 g av produktet. RekrySTALLISASJON I METANOL resulterte i mørkegule nåler av 4-azido- α -cyano- β -klorcinnamylideneddiksyre (III).

4 g av den azidogruppeholdige syren ble oppvarmet under omrøring med 25 ml redestillert tionylklorid ved tilbakeløpstemperatur i 6 timer. Halvparten av tionylkloridet ble fjernet ved vakuumdestillasjon og den avkjølte løsningen ble helt til petroleumeter (kokepunktområdet 40-60°C). Syrekloridet ble utfelt som et orangerfarget pulver.

2,00 g (0,01 g ekvivalenter) av "Epikote 1007" ble oppløst i 30 ml dioksan, og 2,93 g (0,01 M) av syrekloridet ble tilsatt. Etter omrøring i 10 minutter ble 1,0 ml pyridin tilsatt, og blandingen ble oppvarmet ved 50°C i 4 timer. Pyridiniumkloridet ble avfiltrert og oppløsningen tilsatt dråpevis til 400 ml etanol. Den utfelte harpiksen ble avfiltrert og vasket med mer etanol på filteret.

Utbytte: 3,41 g.

UV spektrumet viste et maksimum ved 375 nm.

Ekstinksjon ved 375 nm $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 510$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

2,5 g av epoksyharpiksen 4-azido- α -cyano- β -klorcinnamylideneddiksyreester ble oppløst i en blanding av ekvivalente volummengder dioksan og 2-metoksyetylacetat, hvorved man fikk en 5%-ig løsning. Løsningen ble fortynnet med toluen til 2,5%, og deretter ved hjelp av en sentrifugalmaskin påført overflaten

til en aluminiumplate, som var elektrokornet, for derved å gi en beleggvekt på 0,5 g per kvadratmeter. Etter tørking ble den erholdte lyssensible platen eksponert 30 s i kontakt med et negativ i lys av en 4 000 watt pulserende xenonlampe i en avstand på 0,65 meter. En dyp gulbrun farge ble fremkalt i de lyspåvirkede områdene. Den eksponerte platen ble fremkalt ved å anvende en blanding av glykolester og fuktemiddel som beskrevet i eksempel 8 i britisk patent nr. 1.220.808, skyllet med vann og påført en fet trykkfarge.

EKSEMPEL 2

(a) Fremstilling av epoksyharpiksesteren av 4-azido- α -brom- δ -klorcinnamylideneddiksyre.

20,7 g av 4-azido- β -klorcinnamaldehyd i 200 ml metylenklorid ble tilsatt til en oppløsning av 42,8 g trifenylkarbetoksybromfosforan i 200 ml metylenklorid. Den erholdte oppløsningen fikk deretter stå i 60 timer. Løsningsmidlet ble fjernet i vakuum ved 25°C, og den erholdte krystallinske massen ble ekstrahert med 6 x 50 ml deler *n*-pentan. Fordampning av de forenede ekstraktene i vakuum under 25°C ga 24,0 g av esteren. 3,56 g av esteren som er oppløst i 50 ml metanol ble behandlet med 10 ml 50% natriumhydroksydløsning ved 25°C. Etter 24 timer ble løsningsmidlet fjernet i vakuum ved en temperatur under 25°C, og natriumsaltet til produktet ble ekstrahert ved å vaske den faste resten med varmt vann (5 x 100 ml). Avkjøling av ekstraktene ga det krystallinske natriumsaltet, hvilket ble omdannet ved surgjøring (2N HCL) for å gi 4-azido- α -brom- δ -klorcinnamylideneddiksyre (formel I).

4 g av 4-azido- α -brom- δ -klorcinnamylideneddiksyreren ble oppvarmet med 10 ml tionylklorid i 4 timer ved 70-75°C. 5 ml tionylklorid ble fjernet i vakuum, og syrekloridet ble isolert ved å omrøre blandingen med petroleumeter (kokepunktsområdet 40-60°C) og filtrering.

2,00 g (0,01 g ekvivalenter) av "Epikote 1007" ble oppløst i en blanding av 8 ml metyletylketon og 8 ml dioksan. 3,47 g (0,01M) av syrekloridet ble tilsatt og blandingen omrørt i 10 minutter. 1,0 ml pyridin ble deretter tilsatt, og blandingen ble oppvarmet

med 50°C i 2 timer. Etter filtrering ble løsningen tilført dråpevis til etanol, og bunnfallet ble avfiltrert og vasket med mer etanol.

Utbytte: 2,23 g

UV spektrum viste et maksimum ved 349 nm

Ekstinksjon ved 349 nm $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 270$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

2,5 g av 4-azido- α -brom- δ -klorcinnamylideneddiksyreepoksyharpiksester ble oppløst i en blanding av ekvivalente volummengder av 2-metoksyetylacetat og dioksan, hvorved man fikk en 5%-ig løsning. Løsningen ble fortynnet med toluen til 2,5% og deretter ved hjelp av en sentrifugalmaskin påført overflaten av en elektrokornet og anodisert aluminiumplate, hvorved man fikk en beleggvekt på 0,5 g per kvadratmeter. Platen ble tørket og deretter eksponert og fremkalt på samme måte som beskrevet i eksempel 1 (b). Platen ble skyllet med vann og påført trykksverte.

EKSEMPEL 3

(a) Fremstilling av epoksyharpiksesteren av 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyre.

4-aminobenzaldehyd (Organic Syntheses. Collected Volume IV, side 31 1963) ble diazotert, og fikk deretter reagere med natriumazid for å danne 4-azidobenzaldehyd. 15 ml av 4-azidobenzaldehyd ble tilsatt under rysting til en oppløsning av 11 g cyanoeddiksyre i 78 ml av en 7,5%-ig vandig løsning av natriumhydroksyd ved 25 - 30°C. Etter to timer ble det gule faste stoffet avfiltrert, redispergert i 700 ml vann og surgjort med saltsyre. 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyren (formel IV) ble avfiltrert, vasket med vann, tørket og rekrystallisert i etanol.

Syrekloridet ble fremstilt ifølge fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 2.

2,00 g (0,01 g ekvivalenter) "Epikote 1007" ble oppløst i 9 ml metyletylketon, og 1,64 g (0,007 M) av 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyrekloridet ble tilsatt. 1,0 ml pyridin ble tilsatt

137104

14

dråpevis og blanding oppvarmet ved 50°C i to timer. Løsningen ble filtrert og tilført dråpevis til etanol. Bunnfallet ble avfiltrert og vasket med mer etanol.

Utbytte: 2,70 g

UV spektrum viste et maksimum ved 345 nm

Ekstinksjon ved 345 nm $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 420$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate

2,5 g av epoksyharpiks 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyreester ble oppløst i 23 ml 2-metoksyetylacetat, og denne volummengde ble fortynt til 100 ml med toluen. 0,125 av "Neozapon (RTM) Blue FLE" (BASF), et ftalocyaninblått fargestoff ble tilsatt og blandingen omrørt i 10 minutter. Etter filtrering for fjerning av eventuelle faste fargestoffpartikler ble løsningen sentrifugalbelagt på overflaten til en elektrokornet og anodisert aluminiumplate. Platen ble tørket og eksponert i ett minutt på samme måte som beskrevet i eksempel 1 (b). Fargeforandringen av de lyspåvirkede områder til den eksponerte platen var fra blå til grønn, hvorved den grønne fargen var resultat av kombinasjonen av blått fargestoff og det gulbrune fotolyseproduktet av syreharpiksen. Platen ble fremkalt på samme måte som beskrevet i eksempel 1 (b), skyllet og påført fet trykksverte.

Nærvar av fargestoff i belegget lettet fremkallingen ved at de ueksponerte områdene av platen lett kunne sees, fordi det oppstod et lett synlig bilde.

EKSEMPEL 4

(a) Fremstilling av epoksyharpiksesteren av 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyre.

2,00 g (0,009 g ekvivalenter) av "Epikote 1009" ble oppløst i 9 ml metyletylketon, hvoretter man tilsatte 0,58 g (0,0025 M) av syreklorid av 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyre (formel IV) og 1,0 ml pyridin. Blandingens ble oppvarmet ved 50°C i 2 timer, filtrert og dråpevis tilsatt til etanol. Den utfelte esterens ble oppsamlet og vasket med mer etanol.

Utbytte: 2,31 g

UV viste et maksimum ved 345 nm

Ekstinksjon ved 345 nm $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 133$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykket krets.

5 g av et epoksyharpiksesterprodukt ble oppløst i 45 ml 2-metoksyetylacetat, og volummengden ble økt til 100 ml med toluen. Løsningen ble påført kobberoverflaten til en plastplate som var laminert med en kobberfolie, og påføringen ble utført ved hjelp av en sentrifugalmaskin ved 80 omdreininger per minutt. Belegget ble deretter tørket ved oppvarming til 100°C i 2 minutter.

Platen ble eksponert i 3 minutter i kontakt med et negativ av en trykket krets, fremkalt ved immersjon i 2-metoksyetylacetat, tørket og etset ved neddypping i 40% ferrikloridløsning inntil kobberet var fullstendig fjernet fra områdene som ikke var dekket med etsnings-dekkmidler. Herved fikk man en trykket krets.

EKSEMPEL 5

(a) Fremstilling av epoksyharpiksesteren av 4-azidobenzyliden- α -bromeddiksyre.

4,41 g av 4-azidobenzaldehyd i 100 ml metylenklorid ble tilsatt til 12,84 g trifenyلكarbetoksybrommetylenfosforan i 100 ml metylenklorid, og den beholdte løsningen fikk stå ved romtemperatur i 60 timer. Løsningsmidlet ble fjernet i vakuum ved romtemperatur, hvorved man fikk en krystallinsk blanding av ester og trifenyلفosfinoksyd, hvorfra esteren ble ekstrahert ved gjentatte vaskinger med *n*-pentan. Fjerning av løsningsmidlet i vakuum ved romtemperatur og fra de forenede ekstraktene resulterte i 7,86 g av et gulblekt krystallinsk produkt. Smeltepunkt 59-61°C.

3 g av esteren, som var oppløst i metanol, ble behandlet med 10 ml av 50% hydroksydløsning ved romtemperatur, og denne oppløsning fikk stå i 24 timer. Løsningsmidlet ble fjernet i vakuum ved 25°C, resten oppløst i vann, og produktet (formel XI) ble utfelt ved tilsetning av 2N saltsyre.

Syrekloridet ble fremstilt ifølge fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 2.

2.00 g (0,01g ekvivalenter) "Epikote 1007" ble oppløst i 18 ml

137104

16

dioksan, hvoretter man tilsatte 2,51 g (0,01 M) 4-azidobenzyliden- α -bromeddiksyreklorid og 1,0 ml pyridin. Temperaturen ble økt til 50°C, og denne temperatur ble holdt i 4 timer. Pyridiniumkloridet ble avfiltret og løsningen tilsatt dråpevis til etanol. Den utfelte esteren ble oppsamlet og vasket med etanol.

Utbytte: 2,10 g.

UV spektrum viste et maksimum ved 319 nm.

Ekstinksjon ved 319 nm $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 198$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

2,5 g av epoksyharpiks 4-azidobenzyliden- α -bromeddiksyreester ble oppløst i 23 ml 2-metoksyetylacetat, og volummengden ble økt til 100 ml med toluen. Oppløsningen ble påført overflaten til en elektrokornet og anodisert aluminiumplate ved hjelp av et sentrifugalapparat. Fremgangsmåten ifølge eksempel 2 (b) for fremstilling av en trykkeplate ble gjentatt bortsett fra at det var nødvendig med 2 minutters eksponering.

EKSEMPEL 6

(a) Fremstilling av epoksyharpiksester av 4-azido-2-klorbenzyliden- α -cyanoeddiksyre.

2-klor-4-aminobenzaldehyd, som var tilvirket ifølge den angitte metoden for 4-aminobenzaldehyd, ble diazotert og fikk reagere med natriumazid for å danne 4-azido-2-klorbenzaldehyd, som er et gult fast stoff. 7,35 g av 4-azido-2-klorbenzaldehydet, 2,50 ml iseddik og 2,86 g cyanoeddiksyre ble omrørt ved 50°C i 4 timer, hvoretter 4-azido-2-klorbenzyliden- α -cyanoeddiksyre (formel VII) ble utskilt som et gulblekt faststoff. Produktet ble avfiltrert, vasket med iseddik og vann, samt rekrystallisert i metanol.

Utbytte 6,9 g.

Syrekloridet ble fremstilt ifølge fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 2.

2,00 g (0,01 g ekvivalenter) "Epikote 1007" ble oppløst i en 9 ml metyletylketon, hvoretter man tilsatte 2,68 g (0,01 M) av 4-azido-2-klorbenzyliden- α -cyanoeddiksyreklorid og 1,0 ml pyridin.

Temperaturen ble økt til 50°C og holdt i 4 timer. Etter filtrering ble løsningen dryppet til etanol, og den bunnfelte harpiksen ble oppsamlet og vasket med fersk etanol.

Utbytte: 2,40 g.

UV spektrum viste et maksimum ved 342 nm .

Ekstinksjon ved 342 nm $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 110$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate .

Fremgangsmåte fra eksempel 2 (b) ble gjentatt bortsett fra at den nødvendige eksponeringstiden var 2 minutter.

EKSEMPEL 7

(a) Fremstilling av epoksyharpiksestere av 4-azido-3,5-dibrom-benzyliden- α -cyanoeddiksyre.

10,30 g av 4-aminobenzaldehyd ble oppløst i en løsning av 2,75 g HCl i 660 ml vann ved oppvarming av blandingen inntil denne kokte. 8,50 ml brom, som var oppløst i den minimale mengde vann, ble sakte tilsatt og blandingen omrørt i 30 minutter.

4-amino-3,5-dibrombenzaldehydet utskilte seg som et lysebrunt bunnfall.

Utbytte 7,01 g.

4-azido-3,5-dibrombenzaldehyder ble fremstilt ved diazotering av aminet etterfulgt av reaksjon mellom produktet og natriumazid.

6,5 g 4-azido-3,5-dibrombenzaldehyd ble blandet med 6,0 ml iseddik og 2,02 g cyanoeddiksyre, samt oppvarmet i 4 timer ved 50°C. Ved avkjøling og henstand i 24 timer ved romtemperatur utskilte det seg en krystallinsk masse av 4-azido-3,5-dibrom-benzyliden- α -cyanoeddiksyre (formel VIII). Krystallene ble vasket med en mindre mengde iseddik og deretter med en større mengde vann. Produktet ble rekrystallisert i metanol.

Utbytte: 5,5 g.

Syrekloridet ble fremstilt etter fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 2 (a).

2,00 g (0,01 g ekvivalenter) "Epikote 1007" ble oppløst i 9 ml metyletylketon, og deretter ble 3,38 g (0,01 M) av

137104

18

4-azid-3,5-dibrombenzyliden- α -cyanoeddiksyreklorid og 1,0 ml pyridin tilsatt i nevnte rekkefølge. Temperaturen ble økt til 50°C og holdt der i 4 timer. Etter filtrering ble harpiksen isolert ved å tilføre løsningen dråpevis til etanol.

Utbytte: 3,39 g.

UV spektrum viste et maksimum ved 334 nm

Ekstinksjon ved 334 nm $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 340$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

Fremgangsmåten fra eksempel 1. (b) blir gjentatt bortsett fra at en plate av kulekornet aluminium ble anvendt som underlagsdel, og hvorved det var nødvendig med en eksponeringstid på 2 minutter. Etter fremkalling og skylling med vann ble platen forsynt med fet trykksverte.

EKSEMPEL 8

(a) Fremstilling av epoksyharpiksester av 3-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyre

3-aminobenzaldehyd ble diazotert, og produktet fikk reagere med natriumsyre for dannelsen av 3-azidobenzaldehyd. Dette ble kondensert med cyanoeddiksyre ved å anvende metoden som er beskrevet i eksempel 3 (a), og produktet (formel VI) ble omdannet til syreklorid ved å anvende den metode som er beskrevet i eksempel 2 (a).

2,00 g (0,01 g ekvivalenter) "Epikote 1007" ble oppløst i 9 ml metyletylketon. 2,10 g (0,009 M) 3-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyreklorid ble tilsatt og blandingen ble omrørt i 10 minutter. 1,0 ml pyridin ble tilsatt og temperaturen økt til 50°C og holdt ved denne temperaturen i 2 timer. Harpiksen ble isolert ved å tilsette en filterløsning til etanol.

Utbytte: 3,14 g.

UV spektrum viste et maksimum ved 300 nm.

Ekstinksjon ved 300 nm $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 370$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

2,5 g av epoksyharpiks 3-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyreester ble oppløst i 23 ml 2-metoksyetylacetat. Løsningsvolumet ble

oppfylt til 100 ml med toluen, og 0,25 g 1,2-benzantrakinon ble tilsatt. Etter filtrering for å fjerne eventuelle uløste supersensibilisator-partikler ble oppløsningen sentrifugert på overflaten til en elektrokornet og anodisert aluminiumplate, hvorved man fikk en beleggvekt på $0,5 \text{ g/m}^2$. Den tørkede platen ble eksponert i ett minutt og fremkalt på samme måte som beskrevet i eksempel 1 (b). Platen ble skyllet og belagt med fet trykksverte.

EKSEMPEL 9

(a) Fremstilling av epoksyharpiksester av 3-azido-4-metylbenzylidin- α -cyanoeddiksyre.

425 ml kons. svovelsyre og 36 ml kons. saltpetersyre ble blandet og avkjølt i et tørris-aceton-bad til 0°C . 100 ml av 4-tolualdehyd ble langsomt tilsatt under omrøring, hvorved blandingens reaksjonstemperatur ble holdt mellom -2 og $+2^\circ\text{C}$. Den beholdte blandingen ble oppvarmet til 40°C , hvorefter den fikk avkjøle til romtemperatur. Produktet ble isolert ved å helle en tynn stråle til finknust is. Utbyttet av 3-nitro-4-tolualdehyd var 74 g.

50 g av henholdsvis 3-nitro-4-tolualdehyd, tørr cyanoeddiksyre og iseddik ble oppvarmet ved 100°C i 7 timer. 3-nitro-4-metylbenzyliden- α -cyanoeddiksyre ble filtrert og vasket med iseddik og vann.

Utbytte: 32 g.

25 g av 3-nitro-4-metylbenzylidin- α -cyanoeddiksyre ble oppløst i 350 ml alkohol. 350 ml vann ble tilsatt og blandingen oppvarmet til koking. 55 g av natriumditronitt ble langsomt tilsatt, og blandingen fikk stå under tilbakeløp i 30 minutter, avkjølt og surgjort med saltsyre. Løsningen ble kokt inntil man ikke lenger kunne fornemme lukten av svoveldioksyd. 50 ml kons. saltsyre ble tilsatt, og blandingen avkjølt til 0 til -5°C . En 40%-ig løsning av natriumnitrit ble tilsatt inntil man fikk permanent lukt av saltpetersyre. 20 g natriumazid i 50 ml vann ble tildryppet ved hjelp av en trakt, og den utfelte 3-azido-4-metylbenzylidin- α -cyanoeddiksyren (formel IX) ble filtrert ved hjelp av pumpen. Etter vasking med vann beholdt man 5,78 g av produktet.

Syren ble omdannet til syrekloridet ved å anvende fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 2 (a).

1,00 g (0,009 g ekvivalenter) "Epikote 1007" ble oppløst i 6 ml metyletylketon og tilsatt til en oppløsning av 0,99 g (0,004 M) 3-azido-4-metylbenzyliden- α -cyanoeddiksyrekloridet i 6 ml metyletylketon. 0,5 ml pyridin ble tilsatt, og blandingen oppvarmet ved 75°C i 2 timer. Etter fortykning med 8 ml dioksan ble esteren isolert ved å dryppe løsningen til vann.

Utbytte: 0,75 g.

UV spektrum viste et maksimum ved 298 nm.

Ekstinksjon ved 298 E_{1cm}^{1%} = 156 (dioksan)

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

Fremgangsmåten fra eksempel 2 (b) ble gjentatt med den eneste variasjon at eksponeringstiden på 2 minutter var nødvendig for å fremstille det ønskede bildet. Den fremkalte platen ble skyllet med vann og påført fet trykksverte.

EKSEMPEL 10

(a) Fremstilling av epoksyharpiksesteren av 3-azido-4-metoksybenzyliden- α -cyanoeddiksyre.

50,3 g 4-anisaldehyd ble tilsatt meget langsomt til en tørr iskjølt blanding av 18,3 ml kons. saltpetersyre og 366 ml kons. svovelsyre. Etter omrøring i 1 time ble blandingen helt til en stor volummengde isvann til hvilken tørris av og til ble tilsatt. 3-nitro-4-anisaldehyd ble utfelt som et blekt gult stoff. RekrySTALLISASJONEN i metylenalkohol ga et utbytte på 30,3 g.

10,5 g av henholdsvis 3-nitro-4-anisaldehyd, tørr cyanoeddiksyre og iseddik ble oppvarmet ved 105°C i 6 timer og 120°C i ytterligere 2 timer. Etter avkjøling og henstand over natten fikk man 6,0 g 3-nitro-4-metoksybenzylidin- α -cyanoeddiksyre.

Reduksjon og overføring i 3-azido-4-metoksybenzylidin- α -cyanoeddiksyre (formel X) fikk man ved å anvende fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 9 (a) for fremstilling av 4-metylsubstituert syre. Syrekloridet ble fremstilt ifølge fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 2 (a).

1,6 g (0,008 g ekvivalent) "Epikote 1007" ble oppløst i 15 ml metyletylketon og tilsatt til 1,58 g (0,006 M) 3-azido-4-metyoksybenzylidin- α -cyanoeddiksyreklorid i 5 ml metyletylketon. 1,0 ml pyridin ble tilsatt, og blandingen ble tilsatt ved 75°C i 2 timer. Etter filtrering ble oppløsningen tilført dråpevis til 400 ml alkohol, og bunnfallet ble avfiltrert og vasket med mer alkohol.

Utbytte: 1,96 g.

UV spektrum viste et maksimum ved 323 nm.

Ekstinksjon ved 323 nm $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 228$ (dioksan).

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

Fremgangsmåten fra eksempel 2 (b) ble gjentatt bortsett fra at platen ble eksponert i 2 minutter og deretter fremkalt med en emulsjon som består av 2 deler 10 Bé^o gummiløsning som inneholder 1% fosforsyre og 1 del 3-metoksybutylacetat.

EKSEMPEL 11

4-azido- α -cyanocinnamylidin eddiksyre (formel v).

4-azidocinnamaldehyd (fremstilt ifølge U.S.

patent nr. 3.598.844) ble oppløst i 40 ml tørr pyridin og 2,8 g cyanoeddiksyre ble tilsatt. 4 dråper piperidin ble tilsatt og løsningen fikk stå i 4 timer. Den rødfargede løsningen ble helt til isvann, som inneholdt 30 ml kons. saltsyre, og deretter ble 4 N HCl dråpevis tilsatt under omrøring og inntil man fikk en pH på 5. Det rødbrune faste stoffet ble filtrert og oppløst i eter, hvorefter det ble tørket over magnesiumsulfat. 0,1 g benkull ble tilsatt og løsningen filtrert. Filtratet ble konsentrert for derved å gi 1,3 g av et produkt som ble rekrystallisert i etylacetat/petroleumeter.

Smeltepunkt: 174 + 5°C.

UV spektrumet viste et maksimum ved 355 nm.

Molar ekstinksjonskoeffesient ved 355 nm:

34700 i metanol.

En epoksyharpiksester av syren ble fremstilt på lignende måte som den som tidligere er beskrevet og anvendt for fremstilling av en tilfredsstillende trykkeplate.

EKSEMPEL 12

4-azido- β -klorcinnamylideneddiksyre (formel II).

20,7 g 4-azido- β -klorcinnamaldehyd fikk reagere med 34,5 g trifenylkarbetoksymetylenfosforan i metylenklorid som i eksempel 2 (a). I dette tilfellet ble esteren ikke isolert, og resten som var igjen etter fjerning av løsningsmidlet ble oppløst i 40 ml metanol og behandlet med 50 ml 50%-ig natriumhydroksyd-løsning. Etter henstand ved romtemperatur i 18 timer ble metanolen fjernet i vakuum ved en temperatur under 30°C, og natriumsaltet av produktet ble fjernet ved ekstraksjon med 5 x 100 ml deler varmt vann. Surgjøringen av de avkjølte ekstraktene med 2N saltsyre gav 8,0 g av karboksylsyre. Rekrystallisasjon i metanol ga gule mikrokrystaller som ble spaltet ved en temperatur over 160°C.

UV spektrum viste et maksimum ved 325 nm

Molar ekstinksjonskoeffesient ved 325 nm = 37 150 i metanol.

En epoksyharpiksester ble fremstilt analogt med det som tidligere er beskrevet og anvendt for fremstilling av en tilfredsstillende trykkeplate.

EKSEMPEL 13

(a) Fremstilling av 4-azidobenzyliden- α -cyanoacetatet av en polyvinylalkohol.

En blanding av 7,3 g "Moviol NSO - 88" (RTM), som er en polyvinylalkohol som er fremstilt av Hoechst, og 79 ml pyridin ble oppvarmet til 90°C i en time. Ytterligere 79 ml pyridin ble tilsatt, og blandingen ble avkjølt til romtemperatur.

38 av kloridet av 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyre (formel IV) ble tilsatt på en slik måte at reaksjonsblandingens temperatur ikke overskred 50°C. Etter omrøring i 1,5 timer ved denne temperatur ble denne blandingen utspedd med 160 ml dimetylformamid, og deretter tilført dråpevis til 4 liter vann. Det utfelte ble oppsamlet på filteret, redispersert i 500 ml etanol og blandingen omrørt i 30 minutter. Etter filtrering ble det faste stoffet vasket med vann på filteret og deretter tørket ved romtemperatur.

UV spektrum viste et maksimum ved 345 nm.

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

2,5 g av ovennevnte produkt ble omrørt med 100 dimetylformamid ved 40°C i 3 timer. Etter filtrering ble oppløsningen påført overflaten av en elektrokornet og anodisert aluminiumplate ved hjelp av en sentrifugalmaskin med 80 omdreininger per minutt. Den tørkede platen ble eksponert i 2 minutter i kontakt med et negativ i en 4 000 watt pulserende xenonlampe og ved en avstand på 0,65 meter. Platen ble fremkalt med en blanding av 1 100 ml dimetylformamid, 250 g "Texafor D.1" (RTM), 2-polyoksyetylen-kondensat av en glyceridolje og 10 ml konsentrert svovelsyre hvortil 10 volumprosent vann ble tilsatt.

EKSEMPEL 14

(a) Fremstilling av epoksyharpiksbenzoat 4-azidobenzyliden- α -cyanoacetat.

6 g (0,03 g ekvivalenter) "Epikote 1007" ble oppløst i 27 ml metyletylketon. 4,9 g (0,021 g ekvivalenter) av syrekloridet av 4-azidobenzyliden- α -cyanoeddiksyre (formel IV) ble tilsatt, og blandingen ble omrørt i 15 minutter. 1,2 ml benzoylklorid og 3,0 ml pyridin ble deretter tilsatt og temperaturen økte til 50°C. Denne temperatur ble holdt i 2 timer. Blandingene ble deretter avkjølt og filtrert, og filtratet ble dråpevis tilsatt til etanol. Den utfelte esteren ble oppsamlet og vasket med mer etanol.

Utbytte: 8,8 g.

UV spektrum viste et maksimum ved 345 nm.

(b) Fremstilling av en trykkeplate.

Fremgangsmåten fra eksempel 2 (b) ble gjentatt med den eneste forandring at det var nødvendig med en eksponeringstid på 1 minutt.

EKSEMPEL 15

Fremstilling av p-azidobenzalcyanoeddiksyre.

Ekvivalente vektmengder av azidobenzaldehyd og cyanoeddiksyre ble kondensert sammen ved å anvende iseddik som katalysator og ved å anvende 55°C og en tid på 4 timer. Reaksjonsblandingen ble avkjølt og det gule faste stoffet avfiltrert, vasket med kaldt vann og rekrystallisert i etanol.

Fremstilling av p-azidobenzalcyanoacetylchlorid.

Den oven fremstilte syren ble behandlet under tilbakelöp med et overskudd av tionylchlorid i 4 timer. Syrechloridet ble isolert ved utfelling fra en lett petroleumsfraksjon.

Esterifisering med epoksyharpiks

En epoksyharpiks, kjent som "Epikote 1009", og som er avledet av epiklorhydrin og "Bisphenol A" og som har en molekylvekt på ca. 3750 ble opplöst i metyletylketon og en ekvivalent vektsmengde av syrechloridet, som ovenfor er nevnt, ble tilsatt. Blandingen ble oppvarmet på et vannbad i 5 timer i nærvær av en mindre mengde pyridin. Den erholdte esteren ble utfelt i industrielt metylert sprit, vasket med kommersiell metylert sprit og tørket for derved å danne et blekt gult pulver.

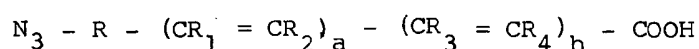
Fremstilling av en trykkeplate.

En 3%-ig lösning av esteren, som ovenfor er tilvirket, i en blanding av 2-metoksyetylacetat og toluen (1:3 volum) ble påført ved hjelp av et sentrifugalapparat på overflaten til en kornet aluminiumplate, hvilken var blitt anodisert i fosforsyre-elektrolytt, og hvorved man fikk en beleggvekt på 0,5 g/kvadratmeter. Etter tørking ble den erholdte lyssensible platen eksponert til et negativ og en Kodak nr. 3 trinnkile ("Step Wedge") ved å anvende 2 000 watt pulserende xenonlampe i ett minutt. En dypgul farge ble fremkalt i de lyspåvirkede områder. Den eksponerte platen ble fremkalt ved å anvende en blanding av glykolester og et fuktemiddel som beskrevet i britisk patent nr. 1.220.808.

Den fremkalte plate ble vasket og forsynt med trykksverte. Bildet mottok lett trykksverte. Bildet som tilsvarte trinnkilen ("Step Wedge") var dekkende ved 9 og hadde en hale ved 14.

P a t e n t k r a v

1. Lysfølsom polymerester, karakterisert ved at den består av et polymert polyhydroksymateriale som er forestret med en syre med formelen:



hvor a og b er null eller 1, og a + b er minst 1; R er en fenylgruppe eventuelt substituert med en eller flere halogenatomer, alkylgrupper eller alkoksygrupper; og R₁, R₂, R₃ og R₄, hvilke kan ha samme eller forskjellig betydning, betyr halogenatomer, hydrogenatomer, cyanogruupper, alkylgrupper, arylgrupper, alkoksygrupper, aryloksygrupper, aralkylgrupper eller aralkoksygrupper under forutsetning av at minst en av gruppene R₁ til R₄ betyr et halogenatom eller en cyanogruppe.

2. Lysfølsom polymerester ifølge krav 1, karakterisert ved at a og b begge betyr 1, R betyr en fenylgruppe, R₁ betyr et kloratom, R₂ og R₃ betyr hydrogenatomer og R₄ betyr et hydrogenatom, et bromatom, et kloratom eller en cyanogruppe.

3. Lysfølsom polymerester ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at polyhydroksymaterialet er en epoksyharpiks.

4. Lysfølsom polymerester ifølge krav 3, karakterisert ved at epoksyharpiksen er kondensasjonsproduktet av en bisfenol og epiklorhydrid.