

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 820087 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 820087

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
G03C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 12.01.1982

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 12.01.1982

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.07.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

14.01.1981 DE P_3100856.9

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Stahlhofen, Paul, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

o-naftokinondiatsideihin perustuva valonherkkä seos ja siitä valmistettu valonherkkä kopiomateriaali.

Ljuskänslig blandning baserad på o- naftokinondiazider och av denna framställt kopiermaterial.

o-naftokinonidiatsideihin perustuva valonherkkä seos ja siitä valmistettu valonherkkä kopiomateriaali

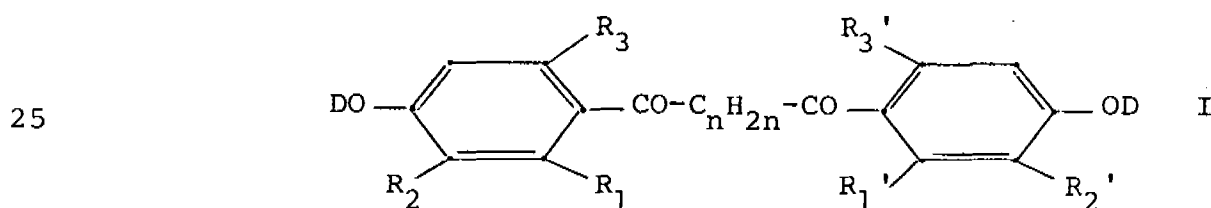
- 5 Keksintö kohdistuu positiivisesti toimivaan valonherkkään seokseen, joka valonherkkänä yhdisteenä sisältää moniarvoisen ketoryhmän sisältävän fenolin naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfonihappoesteriä ja joka soveltuu erikoisesti laakapainolevyjen valmistukseen.
- 10 Tämänlaatuiset valonherkät yhdisteet ovat tunnettuja patenttiesitteistä DE-PS 938 233 ja US-patentti 3 802 885. Tällöin on kyseessä osittain tai täydellisesti naftokinonidiatsidisulfonihapoilla esteröity di- tai trihydroksibentsofenoni. Näistä yhdisteistä ovat viime aikoina suositeltuja
- 15 olleet täysin esteröidyt yhdisteet, joissa ei enää ole vapaita fenolisia OH-ryhmiä. Näiden yhdisteiden valonherkkyys on verrattain suuri ja niillä saavutetaan suuria painosmääriä, niiden epäkohtana on kuitenkin useisiin tarkoituksiin liian huono liukoisuus painolaattojen päällystämässä käytettyihin orgaanisiin liuottimiin, kuten glykoli-osittais-
- 20 eettereihin tai karbonihappoalkyyliestereihin kuten butyyliasetattiin. Ne muodostavat edelleen yhdistettyinä suositeltavien, veteen liukenemattomien mutta vesipitoisiin alkaliin liuottimiin liukenevien sideaineiden, esimerkiksi
- 25 novolakkojen, kanssa kerroksia, jotka eivät ole riittävän kestäviä valottamattomassa tilassa tavanomaisten alkalisten kehiteliuosten suhteen. Offsetpainokoneissa painatuksen aikana käytetyt, alkoholia sisältävät kostutusvedet vaikuttavat myös jossakin määrin näihin kerroksiin.
- 30 Patenttiesitteestä DE-OS 28 28 037 tunnetaan seoksia, jotka sisältävät määrättyjen bisfenolijohdannaisten naftokinonidiatsidisulfonihappoestereitä, joissa kaksi bentsolirengasta on yhdistetty alifaattisesti substituoidun metyleenisillan avulla. Nämä yhdisteet liukenevat hyvin orgaanisiin
- 35 liuottimiin. Niiden kvky vastustaa alkalisia kehiteliuoksia

ja alkoholia sisältäviä kostutusvesiä ei kuitenkaan ole optimaalinen.

Keksinnön tehtävänä oli aikaansaada valonherkkiä, positiivisesti toimiva seos, joka sisältää uutta naftokinoni- (1,2)-diatsidi-(2)-sulfonihappoesteriä valonherkkänä yhdisteenä, jonka painatus- ja kopiointitekniilliset ominaisuudet ovat vähintään vastaavia tällä alalla tähän mennessä tunnettuihin seoksiin verrattuna, joiden kyky vastustaa vesipitoisia alkalisia kehiteliuoksia ja offset-painatuksessa käytettyjä alkoholia sisältäviä kostutusvesiä on kuitenkin parempi, joiden sävyasteikko on kova, joiden liukoisuus orgaanisiin liuottimiin oleofiilisuus ovat hyvät ja joita voidaan valmistaa yksinkertaisella tavalla kemiallisesti yhtenäisessä muodossa.

Keksinnön kohteena on valonherkkä seos, joka valonherkkänä yhdisteenä sisältää moniarvoisen, ketoryhmiä sisältävän fenolin naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-4- tai 5-sulfonihappoesteriä.

Keksinnön mukaiselle seokselle on tunnusomaista se, että naftokinonidiatsidisulfonihappoesteri on yleisen kaavan I



mukainen, jossa

30 D on naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonyyli- tai 4-sulfonyyli-, edullisesti -5-sulfonyylitähde,

R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' ja R_3' ovat vety- tai halogeeniatomeja, 1-4 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä ja kaavan DO mukaisia tähteitä ja

35 n on luku välillä 2-18, edullisesti välillä 6-14,

jolloin yhdessä bentsolirenkaassa on korkeintaan kaikkiaan kolme DO-tähdettä.

Keksinnön mukaan muodostuu edelleen valonherkkä kointimateriaali kalvonkantajasta ja valonherkästä kalvosta, joka sisältää moniarvoisen ketoryhmiä sisältävän fenolin naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfonihappoesteriä, jolle on tunnusomaista se, että naftokinonidiatsidisulfonihappo-
 5 ester i vastaa edellä määritettyä kaavaa I.

Kaavan I mukaisista yhdisteistä ovat suositeltavia ne, joissa jokaisessa bentsolirenkaassa on vähintään kaksi DO-ryhmää. Erikoisen suositeltavia ovat resorsiinista johdetut johdannaiset, s.o. yhdisteet, joissa R_1 ja R_1' ovat DO-tähteitä ja R_2 , R_3 , R_2' ja R_3' ovat vetyatomeja.
 10

Alkyyli substituentteina ovat suositeltavia metyyli- ja etyyli-, erikoisesti metyyli ryh mät. Halogeeniatomeina tulevat kyseeseen erikoisesti kloori- tai bromiatomit.
 15

Keksinnön mukaisen seoksen sisältämät kinoniatsidit ovat uusia. Niiden valmistus tapahtuu tunnettuja menetelmiä vastaavasti esteröimällä fenolisia OH-ryhmiä o-kinonidiatsidisulfonihapoilla tai niiden reaktiokykyisillä johdannaisilla, esimerkiksi sulfonihappoklorideilla.
 20

Vastaavia esituotteita, diketofenoleja, saadaan esimerkiksi antamalla vastaavan fenolin reagoida dikarbonihappojen kanssa sulatteessa noin 140°C lämpötilassa vedettömän sinkkikloridin läsnäollessa. Reaktioaika on tällöin 2-5 tuntia. Näitä taulukossa I mainittuja, korkeampien parafinidikarbonihappojen reaktion avulla resorsiinin kanssa valmistettuja diketofenoleja ovat esittäneet jo J. v. Braun, Anton ja Meyer julkaisussa Chem. Ber. 74 (1941), 1772.
 25

Diketofenolin saantoa voidaan haluttaessa nostaa huomattavasti, jos fenolikomponenttia käytetään ylimäärin (viisinkertaiseen määrään asti stökiometrisestä määrästä laskettuna). Sinkkikloridin asemasta voidaan tässä reaktiossa käyttää myös edullisesti booritrifluoridia. Tätä varten
 30
 35 kyllästetään reaktiosulate $80-120^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa 2-3 tunnin

ajaksi booritrifluoridilla. Jatkokäsittelyä varten kaadetaan vielä nestemäinen reaktioseos hyvin sekoittaen jääve-
teen. Saostunutta reaktiotuotetta käsitellään vielä halut-
taessa n/10-natriumkarbonaattiliuoksella tai ammoniakki-
5 liuoksella. Tällöin liukenevat mahdollisesti muodostunut
ketohappo ja reagoimaton dikarbonihappo ja diketoniyhdiste
jää jäljelle.

Seuraavassa taulukossa on mainittu eräitä vastaavista
fenoleista ja dikarbonihapoista valmistettuja diketofenole-
10 ja. Diketofenolit ovat värittömiä tai siitä keltaiseen
väriytyneitä. Sarakkeessa 3 on esitetty sulamispisteet,
jotka on saatu kiteyttämällä suluissa mainituista liuotti-
mista.

Taulukko 1

Fenolikomponentti	Dikarbonihappo	Diketofenoli, sp. °C
Resorsiini	Meripihkahappo	305 (pyridiini)
5 Resorsiini	Adipiinihappo	285 (etanoli)
Resorsiini	Korkkihappo	187 (vesi/asetoni)
Fenoli	Sebasiinihappo	195 (etanoli)
Resorsiini	Sebasiinihappo	167 (vesi/etanoli)
Pyrogalloli	Sebasiinihappo	184 (etanoli)
10 Resorsiini	1,10-dekaanidikarboni- happo	152 (toluoli)
Resorsiini	1,12-dodekaanidi- karbonihappo	162 (toluoli)
Resorsiini	1,14-tetradekaanidi- karbonihappo	161 (jääetikka)
15 Resorsiini	1,16-heksadekaanidi- karbonihappo	139 (jääetikka)
Resorsiini	1,11-undekaanidi- karbonihappo	146 (jääetikka)
20 Pyrogalloli	Meripihkahappo	300 (etanoli)
Fenoli	Meripihkahappo	191 (jääetikka)
m-kresoli	Adipiinihappo	123 (etanoli)
Resorsiini	Atselaiinihappo	142 (etanoli)
Floroglusiini	Sebasiinihappo	270 (jääetikka)
25		

Uuden naftokinonidiatsidisulfonihappoesterin pitoisuus valonherkässä kerroksessa voi vaihdella laajoissa rajoissa. Yleensä on sen osuus 3-50, edullisesti 7-25 % valonherkän seoksen kiinteäainepitoisuuden painosta laskettuna.

30 Keksinnönmukaiset valonherkät seokset sisältävät edullisesti edelleen polymeeristä, veteen liukenematonta, hart-simaista sideainetta, joka liukenee keksinnönmukaisessa seoksessa käytettyihin liuottimiin ja liukenee myös alkali-
en vesiliuoksiin tai vähintään turpoaa niissä.

35 Useissa naftokinonidiatsideihin perustuvissa positii-

visesti toimivissa kopiointimateriaaleissa edullisiksi osoittautuneet novolakka-kondensaatiohartsit ovat myös erikoisen käyttökelpoisia lisäyksinä keksinnönmukaisissa seoksissa, jotka sisältävät uusia naftokinonidiatsidisulfoni-

5 happoestereitä, ja niiden käyttö on suositeltavaa. Ne edistävät valotettujen ja valottamattomien kerrosalueiden välistä voimakasta erilaistumista kehittäessä, erikoisesti voimakkaammin substituoiduilla fenoleilla, esimerkiksi kresoleilla, kondensoidut hartsit, formaldehydi-kondensaatiokom-

10 ponenttina. Muina alkaliliuoksina tai alkalissa turpoavina sideaineina on mainittava luonnosta saatavat hartsit, kuten shellakka ja kolofoni ja synteettiset hartsit, kuten styrolin ja maleiinihappoanhydridin sekapolymerisaatit tai akryylihapon tai metakryylihapon sekapolymeraatit erikois-

15 sesti akryyli- tai metakryylihappoesterien kanssa.

Alkaliliukoisen hartsin laatu ja määrä voi olla erilainen kulloisenkin käyttötarkoituksen mukaan, edullisesti käytetään välillä 95-50, erikoisen edullisesti välillä 90-65 painoprosenttia olevia osuuksia kokonaismäärästä laskettuna.

20 Lisäksi voidaan käyttää myös muita hartseja, edullisesti epoksidgeja ja vinyylipolymerisaatteja, kuten polyvinyylieettereitä, polyvinyylipyrrolidonia ja näiden perustana olevien monomeerien sekapolymerisaatteja. Näiden hartsien edullisin osuus määräytyy käyttötekniillisten vaatimusten ja olosuhteiden mukaan kehityksessä ja on se yleensä korkeintaan 20 painoprosenttia alkaliliukoisesta hartsista. Vähäisinä määri-

25 nä voi valonherkkä seos sisältää määrättyjä vaatimuksia kuten taipuisuutta, kiinnipysyvyyttä, kiiltoa, värittymistä ja värinmuutosta vastaavasti vielä aineita kuten polyglykoleja, selluloosajohdannaisia kuten etyylliselluloosaa, kostu-

30 tusainetta, väriaineita, kiinnitarttumista parantavia aineita ja hienojakoisia pigmenttejä sekä tarvittaessa UV-säteilyä absorboivia aineita.

Sopivan kalvoalustan päällystämiseksi liuotetaan seoksia yleensä liuottimeen. Liuottimen valinta määräytyy käy-

35

- tetyn päällystysmenetelmän, kalvon paksuuden ja kuivausolosuhteiden mukaan. Sopivia liuottimia keksinnönmukaisia seoksia varten ovat ketonit, kuten metyylietyyliketoni, klooratut hiilivedyt kuten trikloorietyleeni ja 1,1,1-trikloori-
 5 etaani, alkoholit kuten n-propanoli, eetterit kuten tetrahydrofuraani, alkolieetterit kuten etyleeniglykolimonoetyylieetteri ja esterit kuten butyyliasetaatti. Myös voidaan käyttää seoksia, jotka voivat sisältää erikoistarkoituksia varten liuottimia kuten asetonitriiliä, dioksaania
 10 tai dimetyyliformamidia. Periaatteessa ovat kaikki liuottimet käyttökelpoisia, jotka eivät reagoi kalvon aineosien kanssa irreversiibelisti. Glykolien osittaiseetterit, erikoisesti etyleeniglykolimonometyylieetteri, ovat erikoisen suositeltavia.
- 15 Kalvon kantajana noin 10 mikrometriä ohuemmille kerroksille käytetään useimmiten metalleja. Offset-painolaattoja varten voidaan käyttää valssauskirkasta, mekaanisesti tai sähkökemiallisesti karhennettua ja haluttaessa anodisoitua alumiinia, joka voi lisäksi olla esikäsitelty kemiallisesti
 20 esimerkiksi polyvinyylifosfonihapolla, silikaateilla, fosfaateilla, heksafluorosirkonaatilla tai hydrolisoidulla tetraetyyliortosilikaatilla, lisäksi voidaan käyttää monimetallilevyjä, esimerkiksi Al/Cu/Cr-levyjä tai messinki/kromi-levyjä. Kohopainolaattojen valmistamista varten voidaan keksinnönmukaista seosta levittää myös sinkki- tai magnesiumle-
 25 vyille sekä niiden kaupallisille mikrokiteisille metalliseoksille yksivaihesyövytysmenetelmää varten, myös syövytettävälle muoveille kuten polyoksimetyleenille. Syväpaino- tai silkipainomallineita varten sopivat keksinnönmukaiset seokset niiden hyvän kiinnitarttumisen ja syövytyskeston perusteella kupari- ja nikkelpinnoilla käytettäväksi. Keksinnönmukaisia seoksia voidaan käyttää myös fotoresisteina piiri-
 30 levyvalmistuksessa ja kemiallisessa jyrinnässä. Muita tarkoituksia varten tulevat kyseeseen myös muut tukialustat
 35 kuten puu, paperi, keramiikka, tekstiilit sekä muut metallit.

Suositteluvia alustoja 10 mikrometriä paksummille kerroksille ovat muovikalvot, joita tällöin voidaan käyttää myös väliaikaisina tukialustoina siirtokerroksia varten. Tähän tarkoitukseen ja väritestikalvoja varten ovat polyesterikalvot, esimerkiksi polyetyleenitereftalaatista saadut, suositeltavia. Polyolefiinikalvot kuten polypropyleeni, ovat kuitenkin myös sopivia.

Kantajamateriaalin päällystys tapahtuu tunnetulla tavalla kuten linkoamalla, ruiskuttamalla, kastamalla, teloimalla, leveiden rakosuuttimien avulla, raakelien tai valulevityksen avulla. Lisäksi voi päällystys esimerkiksi piirilevyjä, lasia tai keramiikkaa ja piikiekoja varten tapahtua myös kerroksen siirtoa käyttäen väliaikaiselta alustalta. Valotus suoritetaan tekniikassa tunnettuja valotuslähteitä käyttäen. Myös säteilytys elektroneilla tai laseria käyttäen on mahdollista kuvanmuodostusta varten.

Kehityksessä käytetyt, porrastetun alkalisuuden omaavat vesipitoiset alkaliset liuokset, joiden pH-arvo on edullisesti alueella 10-14 ja jotka myös voivat sisältää pienhököjä määriä orgaanisia liuottimia tai kostutusaineita, poistavat valottuneet alueet kopiokerroksesta ja muodostavat siten positiivisen kopion alkuperäisestä kuviosta.

Keksinnön mukaisten valonherkkien seosten suositeltava käyttö kohdistuu painolaattojen, s.o. erikoisesti offset-, autotyyppisten syväpaino- ja silkipainomallineiden valmistamiseen sekä niiden käyttöön kopiointilakoissa ja niinsanotuissa kuivaresisteissä.

Uusia yhdisteitä käyttäen valmistettujen painolaattojen käytännöllinen valonherkkyys on suuri ja niiden vastustuskyky alkalisten kehitteiden suhteen on parantunut. Suositelluille yhdisteille itselleen on ominaista erittäin hyvä liukenevuus tavanomaisiin liuottimiin, voimakas oleofiilisuus ja alkoholinkesto sekä hyvä yhteensopivuus kopiokerroksen muiden aineosien kanssa.

Keksintöä esitellään lähemmin seuraavien esimerkkien

avulla, joissa paino-osat (po) ja tilavuusosat (to) ovat suhteessa grammaan ja cm^3 :iin. Prosentit ovat painoprosentteja, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1

- 5 Liuoksella, joka sisälsi
 - 1,10 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,10-bis-(2,4-dihydroksifenyyli)-dekaanidioni-(1,10) ja 4 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappokloridia,
- 10 5,70 po kresoli-formaldehydi-novolakkaa, jonka pehmenemispiste DIN 53 181 mukaan on $105-120^{\circ}\text{C}$,
- 0,12 po 4-(p-tolyylimerkapto)-2,5-dietoksibentsolidiatsoniumheksafluorofosfaattia,
- 0,40 po 2,3,4-trihydroksi-bentsofenonia ja
- 15 0,06 po kristalliviolettiä
- liuotettuna seokseen, joka sisälsi
 - 40 po etyleeniglykolimonometyyllieetteriä ja
 - 50 po tetrahydrofuraania,
- päälystettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisoitu
- 20 alumiinilevy, jonka oksidipaino oli $3,0 \text{ g/m}^2$. Anodisoitu alumiinialusta käsiteltiin ennen valonherkän kopiokerroksen levittämistä polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella, kuten patenttiesitteessä DE-PS 16 21 478 on esitetty.

Täten valmistettu, esiherkistetty materiaali, jonka
 25 valonherkän kerroksen paksuuspaino oli $2,30 \text{ g/m}^2$, valotettiin läpinäkyvän positiivisen originaalikuvan lävitse ja kehitettiin sitten seuraavalla liuoksella:

- 5,3 po natriummetasilikaattia x 9 vettä
- 3,4 po trinatriumfosfaattia x 12 vettä
- 30 0,3 po natriumdivetyfosfaattia (vedetöntä)
- 91,0 paino-osassa vettä.

Kehityksessä poistuivat valottuneet alueet kopiokerroksesta ja välottamattomat kuva-alueet säilyivät kalvoalustalla. Tätten valmistetusta painolaatasta valmistettiin noin
 35 200 000 moitteetonta painatusta. Painatusmallineelle oli

ominaista erinomainen oleofiilisyyys, alkoholinkesto ja kiinnipysyvyys alustalla.

Kun edelläesitetyn naftokinonidiatsidisulfonihappo-
 esterin liukoisuus etyleeniglykolimonometyylietteriin
 5 23°C lämpötilassa on 42 painoprosenttia, voidaan esteröinti-
 tuote 1 moolista 2,4-dihydroksiasetofenonia ja 2 moolista
 naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappokloridia val-
 mistaa samoissa koeolosuhteissa korkeintaan vain 0,4-prosent-
 tiseksi liuokseksi etyleeniglykolimonometyylietteriin.

10 Seuraavissa esimerkeissä esitetään muita päällystys-
 liuoksia, joilla saatiin vastaavia tuloksia. Ellei erikseen
 ole mainittu, vastaa valmistus ja tällöin saatu painolaatta
 esimerkissä 1 esitettyjä menettelyjä.

Esimerkki 2

15 Liuoksella, joka sisälsi
 1,10 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,4-bis-
 (2,4-dihydroksifenyyli)-tetradekaanidioni-(1,14)
 ja 4 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-
 sulfonihappokloridia,
 20 6,10 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa,
 0,14 po naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-4-sulfonihappoklo-
 ridia ja
 0,06 po kristalliviolettiä
 liuotettuna seokseen, joka sisälsi
 25 30 po etyleeniglykolimonometyylietteriä,
 40 po tetrahydrofuraania,
 10 po butyyliasetaattia
 päällystettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisoitu
 alumiinilevy.

30 Esimerkki 3

Liuoksella, joka sisälsi
 1,30 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,8-bis-(2,4-
 dihydroksifenyyli)-oktaanidioni-(1,8) ja 4 moolis-
 ta naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappo-
 35 kloridia,

- 5,80 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa,
 0,18 po naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-4-sulfonihappokloridia ja
 0,07 po kristalliviolettiä
- 5 liuotettuna seokseen, joka sisälsi
 30 po etyleeniglykolimonometyylietteriä,
 40 po tetrahydrofuraania,
 10 po butyyliasetaattia,
 päällystettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisoitu
 10 alumiinilevy, joka jälkikäsiteltiin polyvinyylifosfonihapon
 vesiliuoksella.

Esimerkki 4

- Liuoksella, joka sisälsi
 1,10 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,10-bis-
 15 (2,3,4-trihydroksifenyyli)-dekaanidioni-(1,10) ja
 6 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappokloridia,
 5,70 po esimerkissä 1 mainittua novolakkaa,
 0,12 po 4-(p-tolyylimerkapto)-2,5-dietoksibentsolidiatso-
 20 niumheksafluorofosfaattia,
 0,40 po 2,3,4-trihydroksibentsofenonia ja
 0,06 po kristalliviolettiä
 liuotettuna seokseen, joka sisälsi
 40 po etyleeniglykolimonometyylietteriä ja
 25 50 po tetrahydrofuraania
 päällystettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisoitu
 alumiinilevy, joka oli jälkikäsitelty polyvinyylifosfoniha-
 pon vesiliuoksella.

Esimerkki 5

- 30 Liuoksella, joka sisälsi
 1,00 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,12-bis-
 (2,4-dihydroksifenyyli)-dodekaanidioni-(1,12) ja
 4 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappokloridia,
 35 6,40 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa,

- 0,20 po polyvinyylisasetaalia, joka sisältää noin 70 % vinyylisasetaali-, 24-27 % vinyylialkoholi- ja 1 % vinyylisasetaatti-yksiköitä,
- 0,12 po naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-4-sulfonihappokloridia ja
- 5 0,06 po kristalliviolettiä liuotettuna seokseen, joka sisälsi
- 30 po etyleeniglykolimonometyylietteriä,
- 40 po tetrahydrofuraania ja
- 10 10 po butyyliasettaattia,
- päällystettiin teräsharjalla mekaanisesti karhennettu alumiinilevy.

Esimerkki 6

Liuoksella, joka sisälsi

- 15 1,20 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,10-bis-(2,4-dihydroksifenyyli)-dekaanidioni-(1,10) ja 4 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-4-sulfonihappokloriida,
- 6,30 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa,
- 20 0,12 po 4-(p-tolyylimerkapto)-2,5-dietoksibentsolidiasoniumheksafluorofosfaattia ja
- 0,06 po kristalliviolettiä liuotettuna seokseen, joka sisälsi
- 40 po etyleeniglykolimonometyylietteriä ja
- 25 50 po tetrahydrofuraania,
- päällystettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisoitu alumiinilevy, jonka oksidipaino oli $3,0 \text{ g/m}^2$.

Esimerkki 7

Liuoksella, joka sisälsi

- 30 1,20 po esteröintiliuosta saatuna 1 moolista 1,10-bis(4-hydroksifenyyli)-dekaanidioni-(1,10) ja 2 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappokloridia,
- 6,00 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa,
- 35 0,10 po naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfonihappokloridia,

- 0,20 po 2,3,4-trihydroksibentsofenonia ja
 0,06 po kristalliviolettia
 liuotettuna seokseen, joka sisälsi
 35 po etyleeniglykolimonometyylietteriä,
 5 45 po tetrahydrofuraania ja
 10 po butyyliasetaattia,
 päällystettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisoitu
 alumiinilevy, jonka oksidipaino oli $2,0 \text{ g/m}^2$.

Esimerkki 8

- 10 Liuoksella, joka sisälsi
 1,00 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,4-bis-
 (2,4-dihydroksifenyyli)-butaanidioni-(1,4) ja 4
 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfoni-
 happokloridia,
 15 6,30 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa,
 0,11 po 4-(p-tolyylimerkapto)-2,5-dietoksibentsolidiatso-
 niumheksafluorofosfaattia ja
 0,06 po kristalliviolettia
 liuotettuna seokseen, joka sisälsi
 20 40 po etyleeniglykolimonometyylietteriä ja
 50 po tetrahydrofuraania,
 päällystettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisoitu
 alumiinilevy, joka oli sitten käsitelty polyvinyylifosfoni-
 hapon vesiliuoksella.

25 Esimerkki 9

- Tässä esimerkissä esitetään kopiokalvoliuos, jota voi-
 daan käyttää positiivisena kopiolakkana eri tarkoituksiin,
 erikoisesti syövytysmallineiden valmistamiseen kuten esimer-
 kiksi kemiallisesti jyrstettyjä osia tai kuvalevyjä valmistet-
 30 taessa ja valmistettaessa johdinkuvioita erikoisesti myös
 mikroelektroniikkaa varten. Liuoksen kestävyys on hyvä.
 Päällystystapaa ja kerroksen paksuutta voitiin säätää laa-
 joissa rajoissa kulloistenkin vaatimusten mukaan. Valotuk-
 sen jälkeen eroittuivat valotetut kohdat voimakkaasti valot-
 35 tamattomista alueista. Valotetut kohdat voitiin vaivatta

poistaa alkalisella kehitteellä (pH-arvo noin 12,8).

Valmistettiin liuos, joka sisälsi

- 1,5 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,10-bis-
(2,4-dihydroksifenyyli)-dekaanidioni-(1,10) ja
5 4 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfo-
nihappokloridia,
0,4 po 4-(p-tolyylimerkapto)-2,5-dietoksibentsolidiatso-
niumheksafluorofosfaattia,
0,1 po kristalliviolettiä (C.I. 42 555),
10 10,0 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa ja
2,0 po epoksihartsia, jonka epoksiekvivalenttipaino oli
450-500 ja sulamisalue 64-74°C
liuotettuna seokseen, joka sisälsi
40 to etyleeniglykolimonometyylietteriä,
15 50 to tetrahydrofuraania ja
10 to butyyliasetaattia.

Tällä liuoksella päällystettiin 35 mikrometrin paksui-
sella kuparifoliolla päällystetty eristelevy.

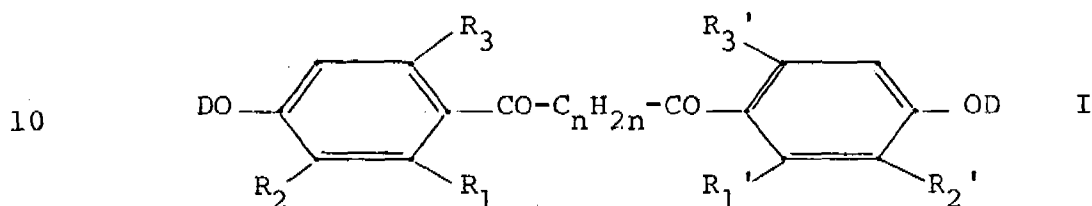
Esimerkki 10

- 20 Liuoksella, joka sisälsi
1,20 po esteröintituotetta saatuna 1 moolista 1,10-bis-
(2,4-dihydroksifenyyli)-dekaanidioni-(1,10) ja 4
moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfoni-
happokloridia,
25 5,60 po esimerkissä 1 esitettyä novolakkaa,
0,12 po 4-(p-tolyylimerkapto)-2,5-dietoksibentsolidiatso-
niumheksafluorofosfaattia,
0,20 po 2,3,4-trihydroksibentsofenonia ja
1,00 po kristalliviolettiä
30 liuotettuna seokseen, joka sisälsi
40 po etyleeniglykolimonometyylietteriä,
40 po tetrahydrofuraania ja
10 po butyyliasetaattia,
päällystettiin biaksiaalisesti venytetty ja lämpökäsittelyl-
35 lä muodonmuutoksia vastaan kiinnitetty polyetyleeniterefta-

laattikalvo. Saatua värikalvoa käytettiin väli- ja säilytyskopioiden valmistamisessa kuva-asemointia varten sekä asemointitarkkailussa. Valotus ja kehitys tapahtuivat esimerkiksi 1 esitetyllä tavalla.

Patenttivaatimukset

1. Valonherkkä seos, joka valonherkkänä yhdisteenä sisältää naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-4- tai 5-sulfoni-
 happoesteriä saatuna moniarvoisesta, ketoryhmiä sisältävästä
 5 fenolista, t u n n e t t u siitä, että naftokinonidiatsididisulfonihappoesteri vastaa yleistä kaavaa I



jolloin
 15 D on naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonyyli- tai -4-sulfonyylitähde,
 R₁, R₂, R₃, R₁', R₂' ja R₃' ovat vety- tai halogeeniatomeja, 1-4 hiiliatomia sisältäviä alkyyli- tai alkyyliryhmiä tai kaavan DO mukaisia tähteitä ja
 20 n on luku välillä 2-18,
 jolloin yhdessä bentsolirenkaassa on kaikkiaan korkeintaan kolme DO-tähdettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi veteen liu-
 25 kenematonta, alkalisiin vesiliuoksiin liukenevaa tai ainakin siinä turpoavaa sideainetta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 3-50 painoprosenttia naftokinonidiatsididisulfonihappoesteriä sen haihtumattomien aineosien pitoisuudesta laskettuna.
 30

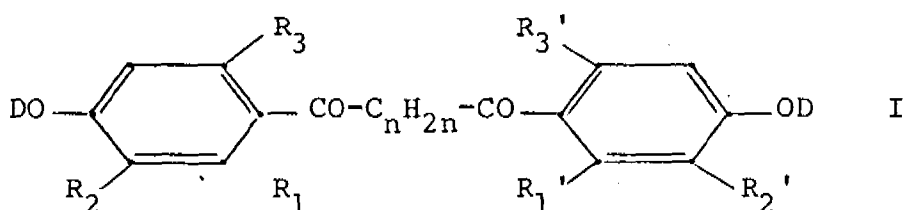
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kaavan I mukaista yhdistettä, jossa kulloinkin vähintään yksi tähteistä R₁, R₂ ja R₃ tai R₁', R₂' ja R₃' on DO-tähde.
 35

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen valonherkkä seos, tunnettu siitä, että se sisältää kaavan I mukaista yhdistettä, jossa R_1 ja R_1' ovat DO-tähteitä ja R_1 , R_3 , R_2' ja R_3' ovat vetyatomeja.

5 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valonherkkä seos, tunnettu siitä, että se sisältää kaavan I mukaista yhdistettä, jossa n on välillä 6-14 oleva luku.

7. Valonherkkä kopiomateriaali muodostuen kalvoalustasta ja valonherkästä kerroksesta, joka sisältää moniarvoisen, ketoryhmiä sisältävän fenolin naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfonihappoesteriä, tunnettu siitä, että naftokinonidiatsidisulfonihappoesteri vastaa yleistä kaavaa I,

15



20

jossa

D on naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonyyli- tai -4-sulfonyylitähde,

25 R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' , R_3' ovat vety- tai halogeeniatomeja, 1-4 hiiliatomia sisältäviä alkyyli-ryhmiä tai kaavan DO mukaisia tähteitä ja

n on luku välillä 2-18,

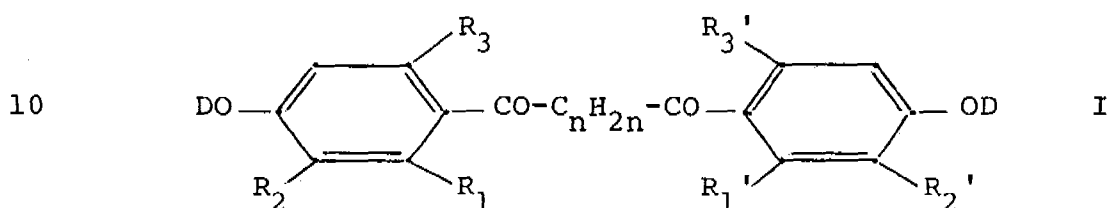
jolloin yhdessä bentseenirenkaassa on kaikkiaan korkeintaan kolme DO-tähdettä.

30

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen kopiomateriaali, tunnettu siitä, että kalvoalusta on alumiinia.

Patentkrav

1. Ljuskänslig blandning, vilken som ljuskänslig förening innehåller en naftokinon-(1,2)-diazid-(2)-4- eller -5-sulfonsyraester av en flervärd, ketogrudder inne-
 5 hållande fenol, k ä n n e t e c k n a d därav, att naftokinondiazidsulfonsyraestern motsvarar den allmänna formeln I



vari D är naftokino-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfonyl- eller -4-sulfonylresten, R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' och R_3' är väte eller
 15 halogenatomer, alkylgrupper med 1-4 kolatomer eller rester med formeln DO, och n är ett tal från 2 till 18varvid sammanlagt högst tre DO-rester står på en bensenring.

2. Ljuskänslig blandning enligt patentkravet 1,
 20 k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller ett i vatten olösligt, i vattenalkaliska lösningar lösligt eller åtminstone svällbart bindemedel.

3. Ljuskänslig blandning enligt patentkravet 1,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 3-50
 25 vikt-% naftokinondiazidsulfonsyraester, beräknat på dess halt av icke flyktiga beståndsdelar.

4. Ljuskänslig blandning enligt patentkravet 1,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en förening med formeln I, i vilken åtminstone någon av resterna
 30 R_1 , R_2 och R_3 respektive R_1' , R_2' och R_3' är en DO-rest.

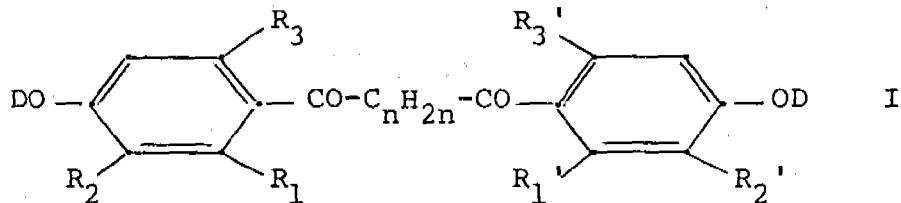
5. Ljuskänslig blandning enligt patentkravet 4,
 k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en förening med formeln I, vari R_1 och R_1' är DO-rester och R_2 ,
 35 R_3 , R_2' och R_3' är väteatomer.

6. Ljuskänslig blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en förening med formeln I, vari n är ett tal från 6 till 14.

7. Ljuskänsligt kopiermaterial bestående av ett
5 skiktunderlag och ett ljuskänsligt skikt, vilket innehåller en naftokinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsyraester av en fler-
värd, ketogrudder innehållande fenol, k ä n n e t e c k n a t därav, att naftokinondiazidsulfonsyraestern motsvarar den
allmänna formeln I

10

15



vari D är naftokino-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfonyl- eller -4-sulfonylresten, R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' och R_3' är väte- eller halogenatomer, alkylgrupper med 1-4 kolatomer eller rester
20 med formeln DO, och n är ett tal från 2 till 18, varvid sammanlagt högst tre DO-rester står på en bensenring.

8. Ljuskänsligt kopiermaterial enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att skiktunderlaget består av aluminium.