

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145306

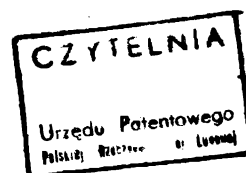
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 08 16 /P. 255027/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 08 10

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31



Int. Cl.⁴ C08G 75/24

Twórcy wynalazku: Zbigniew Brzozowski, Paweł Mikołajczuk, Bogusław Józwiak

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA CHEMO- I TERMOODPORNYCH POLIARYLOSULFONIANÓW CZUŁYCH NA PROMIENIE ULTRAFIOLETOWE

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chemo- i termoodpornych poliarylosulfonianów czułych na promienie ultrafioletowe. Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 236 808 i nr 3 236 809 znane są metody otrzymywania poliarylosulfonianów na drodze polikondensacji bisfenylosulfochlorków z bisfenolami. Uzyskane tymi metodami poliarylosulfoniany wykazują wysoką odporność termiczną i chemiczną, natomiast ich odporność na działania ognia jest niezadowalająca oraz nie są odporne na działanie promieni ultrafioletowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że w procesie polikondensacji bisfenylosulfochlorków z bisfenolami jako bisfenylosulfochlorki stosuje się związki o wzorze ogólnym 3, w którym R₁ oznacza grupę dichloroetylenową lub trichloroetanową oraz X i Y oznaczają atom wodoru, chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową, a jako bisfenole stosuje się mieszaninę składającą się z bisfenoli światłoczułych o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza ugrupowanie światłoczułe zawierające grupę ketonową, a X i Y mają wyżej podane znaczenie oraz z bisfenoli nieświatłoczułych o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza atom tlenu, siarki, grupę karbonylową, sulfonową, etylenową, izopropylidenową lub trichloroetanową, a X i Y mają wyżej podane znaczenie. Reakcję polikondensacji prowadzi się na granicy fazy wodnej stanowiącej alkaliczny roztwór bisfenoli i fazy organicznej stanowiącej roztwór bisfenylosulfochlorku w rozpuszczalniku organicznym wobec soli amoniowych i/lub sulfoniowych i/lub eterów koronowych i/lub środków powierzchniowo czynnych jako katalizatora lub reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym wobec stechiometrycznych ilości trójalkilaminy jako katalizatora w stosunku do bisfenylosulfochlorku. Poliarylosulfoniany o najbardziej korzystniejszych właściwościach, najbardziej odporne na promienie ultrafioletowe uzyskuje

się stosując jako bisfenylosulfochlorok 2,2-bis/4-metoksy-3-chlorosulfonylofenylo/-1,1-dichloroetylen, jako bis-fenol światłoczuły 2,6-bis/3-etoksy-4-hydroksybenzylideno/-cykloheksanon lub 2,6-bis/3-etoksy-4-hydroksybenzylideno/-4-metylocykloheksanon a jako bisfenol nieświatłoczuły 2,2-bis/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetylen lub 2,2-bis/4-hydroksyfenylo/-propan.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie poliarylosulfonów czułych na promienie ultrafioletowe o zadowalającej przyroczepności do podłoża metalowych, dobrej światłoczułości oraz zadowalającej odporności na hydrolizę kwaśną. Jednocześnie, otrzymane tak poliarylosulfoniany wykazują znacznie podwyższoną termoodporność oraz znacznie obniżoną palność w stosunku do poliarylosulfonianów wytwarzanych znanymi metodami. Wprawdzie mogło się wydawać, że zastosowanie w sposobie według wynalazku czułych na promienie ultrafioletowe, nietrwałych bisfenoli nie poprowadzi do wytworzenia poliarylosulfonianów o wymaganych właściwościach, gdy tymczasem uzyskano produkty o nieoczekiwanie dobrych właściwościach fizykochemicznych, dobrze rozpuszczalne w chlorowanych węglowodorach alifatycznych oraz w cykloheksanie, a nierozpuszczalne w alkoholach.

Otrzymane bowiem sposobem według wynalazku poliarylosulfoniany w wyniku działania promieniowania ultrafioletowego ulegają reakcji sieciowania, dzięki czemu stają się nierozpuszczalne. Poprzez naświetlanie przez odpowiednią maskę warstw z takich poliarylosulfonianów naniesionych na podłoże metalowe, a następnie prowadząc proces wywoływania w rozpuszczalniku uzyskuje się odwzorowanie obrazu z maski. Kopie takie bezpośrednio lub po poddaniu ich różnorodnej obróbce mogą służyć jako matryce w technice druku płaskiego - offsecie.

Dla uzyskania warstw czułych na promienie ultrafioletowe poliarylosulfonian czuły na promienie ultrafioletowe, otrzymany sposobem według wynalazku rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie mieszaninie rozpuszczalników organicznych, a następnie nanosi na podłoże metodą zanurzeniową, polewania lub wirówkową.

Badania przyroczepności warstw poliarylosulfonowych do podłoża metalowych takich jak glin i miedź oraz półprzewodnikowych jak Si + SiO₂, przeprowadzone metodą siatki naciąg zgodnej z PN-80/C-81531, dały zadowalające wyniki. Badania odporności poliarylosulfonianów czułych na promienie ultrafioletowe, otrzymanych sposobem według wynalazku, na działanie substancji kwaśnych zostały przeprowadzone poprzez zanurzenie folii otrzymywanych metodą wylewania w kwaśnych kąpielach trawiących, takich jak wodny roztwór chlorku żelazowego, wodny roztwór kwasu solnego, wodny roztwór kwasu azotowego, wodny roztwór fluorku amonowego i kwasu fluorowodorowego. We wszystkich przypadkach uzyskano zadowalające wyniki odpornościowe. Badania czułości na promienie ultrafioletowe poliarylosulfonianów otrzymanych sposobem według wynalazku zostały przeprowadzone z wykorzystaniem lampy rtęciowej wysokociśnieniowej HBO 200 W. Czas ekspozycji warstwy poliarylosulfonianu czułego na promienie ultrafioletowe zależy od grubości warstwy i wynosi od kilku sekund do kilkunastu minut. Badania termoodporności poliarylosulfonianów czułych na promienie ultrafioletowe, otrzymanych sposobem według wynalazku, przeprowadzono metodą termogravimetryczną uzyskując wartości początkowej ekstrapolowanej temperatury rozkładu 280-340°C. Przedmiot wynalazku ilustrują poniżej przedstawione przykłady wykonania.

P r z y k ł I. W reaktorze o pojemności 750 cm³ zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszcza się 110 części wagowych 0,1-molowego roztworu NaOH, a następnie dodaje się 7,587 części wagowych 2,2-bis/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetyleny oraz 1,182 części wagowych 2,6-bis/3-etoksy-4-hydroksybenzylideno/-cykloheksanonu. Zawartość reaktora miesza się intensywnie, a następnie wprowadza do reaktora 1,3 części roztworu chlorku trietylobenzylamonowego w 75 częściach wody. Zawartość reaktora miesza się intensywnie przez 15 minut. Następnie do reaktora przy intensywnym mieszaniu wprowadza się w czasie 20 minut 13,662 części 2,2 bis/3-sulfochloro-4-metoksyfenylo/-1,1-dichloroetyleny w 180 częściach dichlorometanu. Całość miesza się intensywnie przez 2 godziny, a następnie stale mieszając wprowadza się 220 części dichlorometanu. Następnie zawartość reaktora zakwasza się 5% roztworem HCl

do pH = 1. Mieszaninę poreakcyjną umieszcza się w rozdzielaczu. Po oddzieleniu warstwy organicznej dwukrotnie przemywa się ją 100 częściami wody destylowanej, a następnie wkrapla przy intensywnym mieszaniu do 3000 części wrzącej wody. Wydzielony osad odsącza się, suszy przez 30 godzin, a następnie rozpuszcza w 100 częściach dichlorometanu, po czym wytrąca po wprowadzeniu do 400 części metanolu oziębionego do temperatury od -5 do -10°C. Wytrącony osad odsącza się, a następnie suszy na powietrzu przez 24 godziny.

Otrzymany poliarylosulfonian, o barwie jasnożółtej i lepkości zredukowanej mierzonej w roztworze tetrachloroetanu w 25°C - 0,1, wykazywał dobrą rozpuszczalność w dichlorometanie, chloroformie i cykloheksanonie. Warstwy naniesione na podłoża z miedzi, glinu oraz Si + SiO₂, badane według PN-80/C-81531 wykazywały stopień przyczepności do podłoża 1. Ekstrapolowana temperatura rozkładu, oznaczona metodą analizy termogravimetrycznej wynosiła 305 ± 10°C. Dla warstw o grubości około 1 μm naniesionych na podłożu Si + SiO₂, po czasie naświetlania 25 minut i wywołaniu w mieszaninie tetrachloroetan-ksylen /2:1 objętościowo/ uzyskano rozdzielość 4 μm. Folie z otrzymanego poliarylosulfonianu, zarówno przed jak i po usieciowaniu, wykazały odporność na około 10 minutowe działanie wodnych roztworów FeCl₃, HCl, HNO₃ oraz H₂F₂ + NH₄F.

P r z y k ł a d II. W reaktorze o pojemności 750 cm³, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszcza się 110 części wagowych 0,1-molowego roztworu NaOH, a następnie dodaje 4,788 części wagowych 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/ propanu oraz 5,901 części 2,6-bis-/3-etoksy-4-hydroksybenzylideno/-cykloheksanonu. Dalszy przebieg reakcji jest analogiczny jak w przykładzie pierwszym.

Otrzymany poliarylosulfonian o lepkości zredukowanej 0,2 o barwie jasnożółtej wykazywał dobrą rozpuszczalność w dichlorometanie, tetrachloroetanie, chloroformie i cykloheksanonie. Warstwy naniesione na podłoża z miedzi, glinu oraz Si + SiO₂ wykazywały stopień przyczepności do podłoża 1 według PN-80/C-81531. Ekstrapolowana temperatura rozkładu, oznaczona metodą analizy termogravimetrycznej wynosiła 290 ± 10°C. Dla warstw o grubości około 1 μm naniesionych na podłożu Si + SiO₂, po czasie naświetlania 15 minut i wywołaniu w mieszaninie tetrachloroetan-ksylen /3:2 objętościowo/ uzyskano rozdzielość około 3,0 μm.

P r z y k ł a d III. W reaktorze o pojemności 750 cm³, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszcza się 110 części wagowych 0,1-molowego roztworu NaOH, a następnie dodaje się 3,372 części 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetyleny oraz 7,344 części 2,6-bis-/3-etoksy-4-hydroksybenzylideno/-4-metylocykloheksanonu. Dalszy przebieg reakcji jest analogiczny jak w przykładzie pierwszym.

Otrzymany poliarylosulfonian o lepkości zredukowanej 0,11 o barwie żółtozielonej, wykazywał dobrą rozpuszczalność w dichlorometanie, tetrachloroetanie, chloroformie i cykloheksanonie. Warstwy naniesione na podłożu z miedzi, glinu oraz Si + SiO₂ wykazywały stopień przyczepności do podłoża 1 według PN-80/C-81531. Ekstrapolowana temperatura rozkładu oznaczona metodą analizy termogravimetrycznej wynosiła 300 ± 10°C. Dla warstw o grubości około 1 μm naniesionych na podłożu Si + SiO₂ po czasie naświetlania 15 minut i wywołania w mieszaninie tetrachloroetanksylen /2:1 objętościowo/ uzyskano rozdzielość rzędu 3,0 μm. Folie poliarylosulfonianowe, zarówno przed jak i po usieciowaniu wykazywały odporność na około 15 minutowe działanie wodnych roztworów FeCl₃, HCl, HNO₃ oraz H₂F₂ + NH₄F.

P r z y k ł a d IV. W reaktorze o pojemności 750 cm³, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne umieszcza się 110 części wagowych 0,1 molowego roztworu NaOH, a następnie dodaje 0,684 części 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/-propanu oraz 11,018 części 2,6-bis-/3-etoksy-4-hydroksybenzylideno/-4-metylocykloheksanonu. Dalszy przebieg reakcji jest analogiczny jak w przykładzie pierwszym.

Otrzymany poliarylosulfonian o lepkości zredukowanej 0,09 o barwie żółtozielonej wykazywał dobrą rozpuszczalność w dichlorometanie, tetrachloroetanie, chloroformie i cykloheksanonie. Warstwy naniesione na podłożu z miedzi, glinu oraz Si + SiO₂ wykazywały stopień przyczepności do podłoża 1 według PN-80/C-81531. Ekstrapolowana temperatura rozkładu oznaczona metodą analizy termogravimetrycznej o grubości około 1 μm naniesionych na podłożu Si + SiO₂,

po czasie naświetlania 15 minut i wywołaniu w mieszaninie tetrachloroetan - ksylen /2:1 objętościowo/ uzyskano rozdzielczość rzędu 3,0 μ m. Folie poliarylosulfonianowe, zarówno przed jak i po usieciowaniu, wykazywały odporność na około 10 minutowe działanie wodnych roztworów FeCl_3 , HCl , HNO_3 oraz H_2F_2 + NH_4F .

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

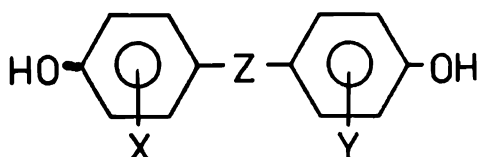
1. Sposób wytwarzania chemo- i termoodpornych poliarylosulfonianów ozułych na promienie ultrafioletowe, z n a m i e n n y t y m, że jako bisfenylosulfochlorki stosuje się związki o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 oznacza dichloroetylenową grupę lub trichloroetanową oraz X i Y oznaczają atom wodoru, chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową a jako bisfenole stosuje się mieszaninę składającą się z bisfenoli światłoczułych o wzorze ogólnym 1, w którym Z oznacza ugrupowanie światłoczułe zawierające grupę CO a X i Y mają wyżej podane znaczenie oraz z bisfenoli nieświatłoczułych o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza atom tlenu, siarki, grupę karbonylową, sulfonową, etylenową, izopropylidenową, dichloroetylenową lub trichloroetanową a X i Y mają wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję polikondensacji prowadzi się na granicy fazy wodnej stanowiącej alkaliozny roztwór bisfenoli i fazy organicznej stanowiącej roztwór bisfenylosulfochlorku w rozpuszczalniku organicznym wobec soli amoniowych i/lub sulfoniowych i/lub fosfoniowych i/lub eterów koronowych i/lub środków powierzchniowo czynnych jako katalizatora lub reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym wobec stechiometrycznych ilości trialkilaminy w stosunku do bisfenylosulfochlorku jako katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako bisfenol światłoczuły stosuje się 2,6-bis/3-etoksy-4-hydroksybenzylideno/-cykloheksanon, jako bisfenol nieświatłoczuły 2,2-bis/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetylen, a jako bisfenylosulfochlerek 2,2-bis/4-metoksy-3-chlorosulfonylofenylo/-1,1-dichloroetylen.

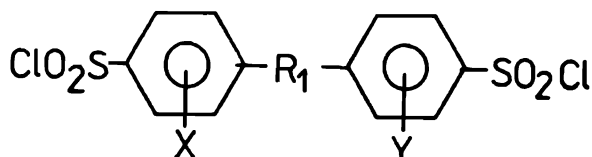
3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako bisfenol światłoczuły stosuje się 2,6-bis/3-etoksy-4-hydroksy-benzylideno/cykloheksanon, jako bisfenol nieświatłoczuły 2,2-bis/4-hydroksyfenylo/propan, a jako bisfenylosulfochlerek 2,2-bis/4-metoksy-3-chlorosulfonylofenylo/-1,1-dichloroetylen.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w reakcji polikondensacji prowadzonej na granicy faz stosuje się jako bisfenol światłoczuły 2,6-bis/3-etoksy-4-hydroksy-benzylideno/-4-metyloocykloheksanon, jako bisfenol nieświatłoczuły 2,2-bis/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetylen, a jako bisfenylosulfochlerek 2,2-bis/4-metoksy-3-chlorosulfonylo/-1,1-dichloroetylen.

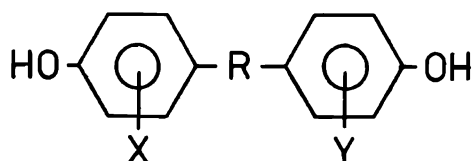
5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w reakcji polikondensacji prowadzonej na granicy faz stosuje się jako bisfenol światłoczuły 2,6-bis/3-etoksy-4-hydroksy-benzylideno/-4-metyloocykloheksanon, jako bisfenol nieświatłoczuły 2,2-bis/4-hydroksyfenylo/propan, a jako bisfenylosulfochlerek 2,2-bis/4-metoksy-3-chlorosulfonylofenylo/-1,1-dichloroetylen.



WZÓR 1



WZÓR 3



WZÓR 2