

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

109 797

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.03.77 (P. 196661)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1981

Int. Cl.²

C08G 63/62

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Zbigniew Brzozowski, Bogusław Józwik

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania poliwęglanów zdolnych do fotosieciovania

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliwęglanów fotoczułych, które w wyniku naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym, np. z zakresu bliskiego ultrafioletu, ulegają reakcji fotosieciovania dzięki czemu stają się one nierozpuszczalne. Poliwęglany wchodzące w zakres wynalazku tworzą warstwy wykazujące dobrą przyczepność do podłoża metalowych. Wykonując naświetlania tych warstw przez odpowiednie szablony a następnie prowadząc proces wywoływania w rozpuszczalniku, uzyskuje się na podłożu kopię obrazu z maski.

Uzyskane kopie mogą służyć jako tabliczki znamionowe, podziałki itp. lub mogą służyć jako matryce w offsetowej technice druku płaskiego. Ponadto otrzymane kopie, mające odsłonięte niektóre powierzchnie podłoża, można poddać dalszym procesom jak np. naparowanie substancji w próżni. Po zmyciu usieciovanej warstwy polimeru otrzymuje się obraz z naparowanej substancji będący kopią maski.

Dotychczas polimery o dużej masie cząsteczkowej tworzące warstwy fotoczułe o dobrych właściwościach mechanicznych i dobrej przyczepności do podłoża otrzymuje się stosując proces dwuetapowy. Proces ten polega na uzyskaniu w pierwszym etapie polimeru, który nie jest fotoczuły, a dopiero w drugim etapie poprzez modyfikację chemiczną, np. przez działanie chlorku cynamoniłu na uprzednio otrzymany polialkohol winylo-

2

wy o dużej masie cząsteczkowej, fotopolimeru o wymaganych właściwościach.

Okazało się jednakże, że można uzyskać fotopolimer o dużej masie cząsteczkowej, który doskonale nadaje się do sporządzania warstw fotoczułych w procesie jednoetapowym.

Polimer taki otrzymuje się sposobem według wynalazku przez polikondensację w rozpuszczalniku lub na granicy faz. Polikondensację w rozpuszczalniku prowadzi się wobec trójetyloaminy jako katalizatora użytego w ilości stechiometrycznej do bisfenolu. Jako rozpuszczalniki stosuje się węglowodory chlorowane takie jak np. chlorek metylenu, chloroform itp.

Jeden reagent stanowi fisfenol fotoczuły o wzorze 1 przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza ugrupowanie o wzorze $-(CH=CH)_2-CO$ lub ugrupowanie o wzorze 2, a X i Y oznaczają atomy wodoru i/lub grupy alkilowe, i/lub grupy O-alkilowe, i/lub atomy chlorowca. Drugim reagentem jest chloromrówczan znanych bisfenoli takich jak np. 1,1-bis(p-hydroksyfenylo)-2,2-dwuchloroetylen, dien itp i/lub fosgen, stosowany w formie roztworu.

W polikondensacji na granicy faz katalizatorem jest chlorek trójetylobenzyloamoniowy. Fazę wodną stanowi alkaliczny roztwór bisfenolu fotoczułego. Faza organiczna zawiera roztwór chloromrówczanu znanych bisfenoli i/lub fosgeny.

Otrzymano sposobem według wynalazku poli-

węglan wykazuje dużą czułość na promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu bliskiego ultrafioletu. Graniczna liczba lepkościowa wyznaczona przez ekstrapolację zależności lepkości zredukowanej w funkcji stężenia do stężenia równego zero w chlorku metylenu wynosi około 1,0.

Warstwy fotoczułe uzyskuje się przez rozpuszczenie otrzymanego polimeru w mieszaninie rozpuszczalników takich jak np. chlorek metylenu, chloroform, sym-czterochloroetan, dioksan itp. Stężenie polimeru wynosi 0,1-20% wagowych w zależności do pożądanej grubości warstwy. Warstwy fotoczułe uzyskuje się przez zanurzenie, polewanie lub metodą wirowania.

Folie wykonane z poliwęglanu sposobem według wynalazku posiadają wytrzymałość na rozciąganie do zerwania 390 kG/cm² przy wydłużeniu względnym 30%. Po naświetleniu folie takie tracą swoją rozpuszczalność w rozpuszczalnikach, z których zostały wylane. Na uwagę zasługuje fakt blisko 30% wzrostu wytrzymałości na zerwanie tych folii przy spadku wydłużenia względnego do około 1%.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. W kolbie rozpuszcza się 13,3 g bis/p-hydroksybenzylideno/acetonu (0,05 mola) i 5,05 g trójetyloaminy w 150 ml chloroformu. Następnie w temperaturze wrzenia roztworu, ciągle mieszając, wkrapla się roztwór zawierający 20,3 g chloromrówczanu chlorobisfenolu II — CBF II w 100 ml chloroformu. Zawartość kolby miesza się jeszcze 2 godziny. Po upływie tego czasu roztwór wkrapla się do 600 ml acetonu celem wytrącenia polimeru. Wytrącony polimer po odsączeniu suszy się w temperaturze pokojowej przez 5 godzin, a następnie w suszarce próżniowej w ciągu 3 godzin w temperaturze 50°C.

Przykład II. W kolbie rozpuszcza się w

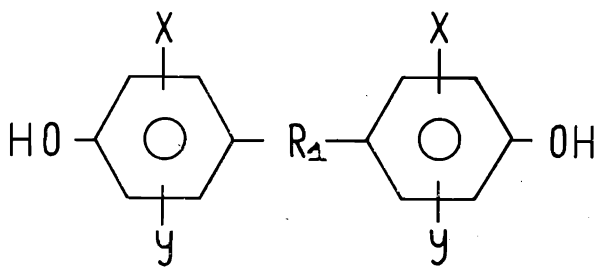
150 ml wody 17,7 g bis(3-etoksy-4-hydroksybenzylideno) acetonu (0,05 mola), 4,3 g wodorotlenku sodowego i 0,9 g chlorku trójetylobenzylaminy. Następnie do kolby wlewa się roztwór 17,65 g chloromrówczanu dianu w 100 ml chlorku metylenu. Zawartość kolby intensywnie miesza się w ciągu 1,5 godziny. Po upływie tego samego czasu mieszaninę reakcyjną zakwasza się do pH 1 i umieszcza w rozdzielaczu. Po rozdzieleniu faz, fazę organiczną wkrapla się do 600 ml acetonu celem wytrącenia polimeru. Polimer po przesączeniu suszy się na powietrzu w ciągu 4 godzin, a następnie w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 3 godziny.

Przykład III. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I z tym, że wkrapla się roztwór stechiometrycznej ilości fosgeny w chlorku metylenu, zachowując pełne bezpieczeństwo pracy.

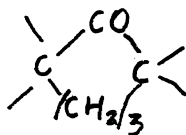
Przykład IV. Postępuje się podobnie jak w przykładzie II z tym, że jako fazę organiczną dodaje się roztwór stechiometrycznej ilości fosgeny w chlorku metylenu, zachowując pełne bezpieczeństwo pracy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliwęglanów zdolnych do fotosieciovania, polegający na reakcji polikondensacji bisfenoli z chloromrówczanami znanych bisfenoli i/lub fosgenem, **znamienny tym**, że na chloromrówczany znanych bisfenoli niefotoczułych i/lub fosgen działa się bisfenolami fotoczułymi o ogólnym wzorze 1 przedstawionym na rysunku, w którym R₁ oznacza ugrupowanie —(CH=CH)₂ —CO lub grupę o wzorze 2, a X i Y oznaczają atomy wodoru i/lub grupy alkilowe i/lub grupy O-alkilowe i/lub atomy chlorowca lub mieszaninę związków o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, ze znanymi bisfenolami.



wzór 1



wzór 2

PZGraf, Koszalin D-111 120 egz. A-4