



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 62425
UTLÄGGNINGSSKRIFT

c Patentti myönnetty 10 12 1982

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ G 03 F 7/06

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	750018
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	06.01.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	06.01.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	08.07.75
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	07.01.74
11.12.74 USA(US) 431364, 531712	

(71) Minnesota Mining and Manufacturing Company, 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, USA(US)

(72) David Robert Boston, St. Paul, Minnesota, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Fotolitograafinen levy ja menetelmä sen valmistamiseksi - Fotolitografisk skiva och förfarande för dess framställning

Tämä keksintö koskee laakapainatusta, ja erityisesti fotolitograafista, kuvan vastaanottavaa levyä sekä menetelmää metallisen hopeakuvan tekemiseksi luontaisesti olefiiniseksi.

US-patenttijulkaisussa 3 914 125 on selostettu fotolitograafiseen painatukseen soveltuvaa levyrakennetta. Levyrakenne käsittää peruslevyn, jolla on organofiilinen pinta, joka on päällystetty sitkeällä hydrofiilisellä kerroksella (esim. piidioksidilla). Hydrofiilinen kerros on nestettä läpäisevä ja sisältää metalli-ionin pelkistystä edistävää ainetta. Edullisissa rakenteissa levitetään valokuvaemulsiota hydrofiilisen kerroksen päällä.

Valokuvausemulsion valottamisen jälkeen emulsio saatetaan kosketukseen nestemäisen kehitteen kanssa, joka diffuusiosiirtoprosessin avulla aikaansaa ei-pelkistyneiden metalli-ionien siirtymisen valokuvausemulsion ei-kuva-alueesta) hydrofiiliseen kerrokseen, jossa nämä ionit pelkistyvät metalliseen tilaan. Sen jälkeen valokuvausemulsio poistetaan, jonka jälkeen hydrofiilinen kerros saatetaan kosketukseen valkaisuliuoksen kanssa, joka uuttaa hopean tästä kerroksesta. Levyä pyyhittää sen jälkeen kostutustukolla samalla huuhdellen

hydrofiilisen kerroksen osien poistamiseksi kokonaan alla olevan organofiilisen pinnan paljastamiseksi toivotulla kuva-alueella. Saatu levy voidaan sen jälkeen asettaa puristimeen, värjätä ja käyttää painatuksessa.

Vaikkakin edellämainitulla levyrakenteella on lukuisia etuja aikaisemmin käytettyihin rakenteisiin verrattuna, riippuvat kuvan laatu ja saadun painolevyn painokestävyys hydrofiilisen kerroksen toisilleen vastakkaisista ominaisuuksista. Niinpä kehityksen optimaalista helppoutta ja kuvan laatua silmälläpitäen tulee hydrofiilisen kerroksen olla verraten hauras ja helposti poistettavissa kuva-alueilta alla olevan organofiilisen pinnan paljastamiseksi. Toisaalta pitkä painoikä riippuu siitä, että hydrofiilinen kerros on kova ja kestävä. Näiden vastakkaisten ominaisuuksien vuoksi täytyy hydrofiilisen kerroksen kovuus tai sitkeys säätää sellaiseksi, että saavutetaan toivottu tasapaino kuvan laadun ja levyn painoiän välillä. Levyrakenteessa ei yleensä myöskään ole näkyvää kuvaa kehityksen jälkeen, mikä estää levyn koestamisen ennen värjäämistä.

Erään piirteensä mukaan esillä oleva keksintö koskee menetelmää edellä kuvatunlaisen levyrakenteen käsittelemiseksi siten, että saadaan hyvin kestävä painolevy, jossa on näkyvät kuva-alueet ja jolla saadaan hyvälaatuinen kuva. Tämän keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä ei saadun levyn kuva-laatu ole riippuvainen hydrofiilisen kerroksen kovuudesta.

Hopeametallikuvapainolevyjen käsittelyyn käytetyt aktivaattorit ovat ennestään tunnettuja. Esimerkiksi USA patentissa n:o 3 721 559 on esitetty aktivaattoriliuos, joka sisältää hapetusainetta ja orgaanisia tioneja tai niiden merkaptotautomeerejä. Samoin on brittiläisessä patentissa n:o 1 292 029 esitetty aktivaattoriliuos, joka sisältää Cr^{6+} -hapetusyhdistettä orgaanisen, kompleksin muodostavan aineen kanssa. Tietävästi ei missään ole esitetty kokoomukseltaan tässä esitetynlaista aktivaattoriliuosta, joka kykenee aikaansaamaan luontaisesti oleofiiliset hopeakuva-alueet ilman, että kuva täytyy etukäteen käsitellä apuaine- tai lakkaliuoksilla.

Esillä olevan keksinnön mukaan saadaan menetelmä pinnan, jolla on metallista hopeaa, saattamiseksi luontaisesti oleofiiliseksi ja menetelmän mukaan saatetaan metallinen hopea kosketukseen homogeenisesti stabiiliin, suolan hapettavan vesiliuoksen kanssa, joka sisältää ferrisyanidianionin, joka kykenee hapettamaan metallisen hopean, sekä orgaanisen kationin, joka kykenee muodostamaan hapettuneen hopean kanssa veteen liukenemattoman, luontaisesti oleofiilisen kompleksin, jolloin orgaaninen kationi on johdettu protonoitavissa olevasta tyypellä substituoidusta hiilivety-yhdisteestä, joka sisältää imiiniryhmän, joka on resonoivassa liittynässä hiilivety-yhdisteessä olevien viereisten ryhmien kanssa.

Keksinnön erään toisen piirteen mukaan saadaan suolayhdiste, joka käsittelee ferrisyanidianionin ja ainakin yhden edellä määritellynlaisten protonoidun orgaanisen molekyylin, joka suolayhdiste veteen liuotettuna muodostaa aktivaat-

toriliuoksen, joka on käyttökelpoinen edellä mainitussa menetelmässä.

Keksintö tekee siis mahdolliseksi laakapainolevyjen valmistuksen, joissa on luontaisesti oleofiiliset kuva-alueet, käsittelemällä pelkästään kemiallisesti (vastakohtana menetelmälle, johon sisältyy mekaaninen käsittely) pintaa, jonka kantaa hopeametallikuva, jolloin muodostuneet oleofiiliset kuva-alueet ovat selvästi nähtävissä ilman värjäämistä tai muuta lisäkäsittelyä.

Kuvio 1 esittää yhdentyyppisen laakapainolevyn valmistusta ja käsittelyä; vaihe A esittää alustaa, johon on tartutettu hydrofiilinen päällyste tartuntapäällysteen avulla; vaihe B on vaiheen A rakenne, jonka päälle on levitetty päällysteeksi valokuvausemulsiota; vaihe C esittää rakennetta sen valotuksen jälkeen; vaihe D esittää valotettua rakennetta sen jälkeen kun se on saatettu kosketukseen sopivan kehitteen kanssa; ja vaihe E on valmis laakapainolevy ja

kuvio 2 esittää laakapainolevyn eräässä toisessa valmistus- ja käsittelytavassa esiintyviä eri vaiheita, jolloin vaihe A esittää kantajaa, jolle on levitetty valokuvausemulsiota; vaihe B on vaiheen A rakenne valotuksen jälkeen; vaihe C on vaiheen B rakenne sen jälkeen kun se on saatettu kosketukseen kehitteen kanssa ja sen jälkeen asetettu alustan kannattamaa hydrofiilistä kerrosta vastaan; vaihe D esittää vaiheen C rakennetta sen jälkeen kun kehite on diffundoitunut hydrofiiliseen kerrokseen; ja vaihe E on valmis laakapainolevy.

Kuvion 1 vaihe A esittää aluslevyä 10, jolle on levitetty päällysteeksi kerros 12, joka toimii tartuntapäällysteenä hydrofiilisen kerroksen 14 ja aluslevyn 10 välissä. Hydrofiilinen kerros 14 on edullisesti sitkeä ja kestävä eikä sen tarvitse olla nestettä läpäisevä. Se käsittelee edullisesti kolloidista piidioksidia. Kerros 14 sisältää myös metalli-ionin pelkistystä edistävää ainetta.

Vaiheessa B on esitetty vaiheen A rakenne, johon on lisätty kerros 16 korkeakонтрастista valokuvausemulsiota. Vaiheessa C esitetty rakenne on vaiheen B rakenne sen jälkeen kun se on valotettu kuvan suhteen. Valottuneissa alueissa muuttuu emulsiokerroksessa 16 oleva hopeayhdiste latenttiin pelkistyneeseen tilaan, alueissa 16a, kun taas alueissa 16b se jää ei-valottuneeksi ja edelleen valonherkäksi.

Vaiheessa D on esitetty vaiheen C rakenne sen jälkeen kun se on saatettu kosketukseen kehiteliuoksen kanssa. Valon osumilla alueilla 16a pelkistyy hopeayhdiste tällöin metalliseen tilaan, jolla on näkyvä musta väri. Aikaisemmin alueissa 16b läsnä ollut liukoinen hopeahaloidi on siirtynyt eli diffundoitunut yhdessä kehiteliuoksen kanssa kerrokseen 14 ja kosketukseen siinä olevan, metalli-ionin pelkistystä edistävän aineen kanssa, jossa kerroksessa hopea pelkistyy metalliseen tilaan. Hopean pelkistyminen kerroksessa 14 tapahtuu itse asiassa yleensä muutamia sekunteja myöhemmin kuin emulsiokerroksen 16a valottuneissa

alueissa, joten, kun levy kehitetään, kuva (joka on negatiivinen alkuperäiskuvan suhteen) näkyy ensiksi mustana alueissa 16a, jonka jälkeen levyn koko näkyvissä oleva pinta muuttuu mustaksi, kun hopea pelkistyy metalliseen tilaan kerroksessa 14.

Vaiheessa E on esitetty levy sen jälkeen kun emulsiokerros on poistettu. Levyn pinnat 15 käsittävät metallista hopeaa, jota täytyy käsitellä tämän keksinnön mukaan pintojen tekemiseksi oleofiiliseksi (so. väriä vastaanottaviksi). Tämä tulos saavutetaan saattamalla pinnat 15 (tai rakenteen koko pinta) kosketukseen homogeenisesti stabiilin, suolan happaman vesiliuoksen kanssa, joka sisältää ferrisyanidianionin, joka kykenee hapettamaan metallisen hopean, sekä orgaanista kationista kompleksin muodostavaa ainetta, joka kuten järempänä määritellään, kykenee muodostamaan hapettuneen hopean kanssa veteen liukenemattoman, oleofiilisen kompleksin. Homogeenisesti stabiililla tarkoitetaan sitä, että ferrisyanidianioni ja orgaaninen kationinen kompleksin muodostava aine ovat oleellisesti ei-reaktiivisia toistensa suhteen. Tausta-alueet 17 pysyvät hydrofiilisinä.

Kuvio 2 esittää laakapainolevyn vaihtoehtoista valmistustapaa. Vaihe A esittää kantajalevyä 18, joka kannattaa emulsiokerrosta 16. Vaihe B esittää vaiheen A rakennetta sen jälkeen kun se on valotettu kuvan suhteen. Vaiheen B rakenne saatetaan sen jälkeen kosketukseen kehiteliuoksen kanssa kerroksen 16 kyllästämiseksi.

Kun kerros 16 kyllästyy kehitteellä, muodostuu yhdistelmä rakenne, joka on esitetty vaiheessa C, jossa kerros 16 on sovitettuna hydrofiilistä kerrosta 14 vastaan. Kerros 14 sisältää metalli-ionin pelkistystä edistävää ainetta.

Vaiheessa D esitetään vaiheen C rakenne sen jälkeen kun liukoinen hopeahaloidi on siirtynyt eli diffundoitunut kerroksesta 16 yhdessä kehiteliuoksen kanssa kerrokseen 14 ja joutunut kosketukseen siinä olevan, metalli-ionin pelkistystä edistävän aineen kanssa, jolloin hopea pelkistyy metalliseen tilaan.

Vaiheessa E on esitetty levy sen jälkeen kun emulsiokerros on poistettu siitä. Levyn pinnat 15 käsittävät metallista hopeaa ja ne tehdään oleofiiliseksi saattamalla ne kosketukseen homogeenisesti stabiilin aktivaattoriliuoksen kanssa.

Tässä käyttökelpoinen hapetusaine on alkalimetalliferrisyanidi, joka on liukoinen veteen, esim. kaliumferrisyanidi, jonka kaava on $K_3[Fe(CN)_6]$. Vaikka alkalimetallidikromaatit ovat käyttökelpoisia hapetusaineina aktivaattoriliuoksessa, ei kuitenkaan muodostu luontaisesti oleofiilistä hopeakuva- aluetta. Luontaisesti oleofiilillä tarkoitetaan sellaisia hopeakuva-alueita, jotka ottavat vastaan painoväriä ilman, että niitä tarvitsee etukäteen käsitellä apuaineen liuoksella, lakalla jne.

Orgaaninen kationinen kompleksin muodostava aine on johdettu protonoitavissa olevasta, tyypellä substituoidusta hiilivety-yhdisteestä, joka sisältää

muodollisen (formal) iminiiniryhmän, so. C = N-ryhmän, jolloin iminiiniryhmä on resonoivasti liittyneenä yhdisteessä oleviin viereisiin ryhmiin.

Resonoivalla liittynnällä tarkoitetaan sitä, että muodollinen iminiiniryhmä aiheuttaa yhdessä molekyyllissä olevien viereisten ryhmien kanssa ilmiön, joka tunnetaan resonanssina. Tämä ilmiö tarkoittaa sitä, että molekyylin elektronirakennetta voidaan kuvata kahdella tai useammalla tavalla, samalla kun atomien asemat pysyvät muuttumattomina. Tässä tapauksessa molekyylin varsinaisella elektronitilalla on suurempi stabiliteetti, so. suurempi negatiivinen potentiaalienergia kuin muilla yksityisillä rakenteilla. Katso Glasstone'n kirjaa Textbook of Physical Chemistry, Van Nostrand Co., Inc., New York, New York (1940), sivut 110-111.

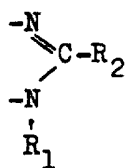
Resonanssin tapahtumisen rakenteellisena edellytyksenä on se, että hiilivety-yhdisteessä olevan iminiiniryhmän tulee olla konjugaatiossa C = C-ryhmän tai toisen iminiiniryhmän kanssa, tai se on sidottuna typpiin. Tämä voidaan graafisesti esittää seuraavan rakenteellisen merkitsemistavan avulla:



jossa Z tarkoittaa C=N, C=C, tai N, ja jossa Z voi olla kiinnittynään joko iminiiniryhmän hiiliatomiin tai typpiin.

Resonanssi stabilisoi imiinifunktionaalisen ryhmän ja siten aikaansaa korkea-asteisen oleofiilisyyden kompleksoidun hopean muodostamille kuvapinoille.

Esimerkkejä tyypellä substituoituista hiilivety-yhdisteistä ovat sykliset ja asykliset amidiinit, so. yhdisteet, joissa on muodollinen kemiallinen ryhmä:



jossa R_1 ja R_2 voivat olla vetyä, hiilivetyä tai tyypellä substituoituja hiilivetyä, jotka kuuluvat alkyyl-, aryyli- tai aralkyyliryhmään, ja jolloin sykliset eli rengasrakenteiset amidiinit on täydennetty hiilivetyryhmillä niin, että muodostuu 5- tai 6-jäsenisiä rengasrakenteita. Esimerkkejä asyklisistä amidiineista ovat asetamidiini, bentsamidiini, guanidiini ja biguanidi. Tyypillisiä syklisiä amidiineja ovat 2-propyyli-2-imidatsoliini, 2-pentyyli-2-imidatsoliini, 2-bentsyyli-2-imidatsoliini ja naftatsoliini.

Lisäesimerkkejä sopivista kompleksin muodostavista aineista ovat aromaattiset tyypellä substituoitut heterosykliset aromaattiset yhdisteet, kuten 5- ja 6-jäseniset sykliset tai bisykliset yhdisteet, jotka sisältävät yhden tai useampia typpiä, mukaanluettuna niiden mono-substituoitujen tai poly-substituoitujen hiilivety- tai typpifunktionaalisten hiilivetyjohdannaisien. Esi-

merkkejä aromaattisista heterosyklisistä yhdisteistä ovat 2-metyyli-imidatsoli, 1-bentsyyli-imidatsoli, 1-butyli-imidatsoli, 2-undekyyli-imidatsoli, 2,2'-dipyridyyliamiini, 2,4-lutidiini, pyridiini ja N-aminopyridiini. Bisyklisiä yhdisteitä ovat bentsimidatsoli, 2-metylibentsimidatsoli ja 1-etyyli-2-metyyli-bentsimidatsoli.

Aromaattisten typpiheterosyklisten yhdisteiden tulee kaikkien sisältää ainakin yksi typpi atomi perusringasrakenteessa, joka on steerisesti esteetön, niin että se kykenee koordinoitumaan hopeaionin kanssa, so. että se kykenee muodostamaan kemiallisen yhdisteen sen kanssa.

Tässä yhteydessä käyttökelpoisia aktivaattoriliuoksia voidaan valmistaa yksinkertaisesti sekoittamalla veteen alkalimetalliferrisyanidisuolaa, esim. kaliumferrisyanidia, orgaanista typpi yhdistettä ja riittävä määrä väkevää happoa orgaanisen typpiyhdisteen protonoimiseksi, esim. HCl. Vaihtoehtoisesti voidaan hapon käyttämisen sijasta käyttää orgaanisen yhdisteen hydrohaloidisuolaa. Metallisen hapean sopivan hapettumisen takaamiseksi tulee käyttää ainakin noin 0,01 moolia ferrisyanidisuolaa litraa kohti liuosta.

On osoitettu, että orgaanisten, tyyppiä sisältävien kompleksoivien yhdisteiden kationiset johdannaiset ja ferrisyanidianioni, so. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, edustavat vähiten liukoista ioniparia tai suolaa, kun ne sekoitetaan veteen edellä kuvatulla tavalla. Haihduttamalla vesi liuoksesta tai käyttämällä muuta samantapaista menetelmää, jolla vaikutetaan liukoisuuteen, muodostuu tästä vähiten liukoisesta ioniparista suolan kiteitä ja ne voidaan tehokkaasti erottaa liuoksesta. Protonoidun orgaanisen, tyyppiä sisältävän kompleksin muodostavan yhdisteen tämä uusi ferrisyanidisuola voidaan sen jälkeen sopivasti liuottaa uudelleen veteen aktivaattoriliuoksen aikaansaamiseksi metallisten hopeapintojen tekemiseksi luontaisesti oleofiiliseksi.

Edellä määritellyn orgaanisen rakenneosan kationisten johdannaisten ja ferrisyanidianionin välisen vuorovaikutuksen johdosta muodostuneen suolan vesiliukoisuuden tulee olla suurempi kuin noin 0,01 moolia litraa kohti riittävän ferrisyanidianionimäärän aikaansaamiseksi metallisen hopean hapettamiseksi tehokkaasti.

Keksintöä valaistaan lähemmin seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Kannatuslevy, jonka muodostaa 0,1 mm:n (100 mikronia) paksuinen polyetyleenitereftalaattikalvo, päällystetään toiselta pinnaltaan 8 mikronin paksuisella (kuivalla) organofiilillä kerroksella, jolloin organofiilinen kerros saatetaan muodostumaan liuoksesta, joka sisältää 48 paino-% kiinteitä aineita, jotka käsittävät vinyylidikloridi-asetaattihartsia ("Vinylite VAGH", jota myy toiminimi Union Carbide) ja titaanidioksidipigmenttiä ("Unitane OR350", jota myy toiminimi American Cyanamid) suhteessa 3 paino-osaa titaanidioksidia yhtä paino-osaa khti vinyylidikloridi-asetaattihartsia. Pigmentti dispergoidaan ennen

päällystämistä hartsin metyylietyyliketoniliuokseen käsittelemällä kuulamyllyssä 48 tuntia. Päällystämisen jälkeen kuivataan kannatuslevyllä oleva liuos 66°C:ssa 5 minuuttia.

Näin päällystetty kannatuslevy päällystetään sen jälkeen hydrofiilisellä kerroksella, jonka kokoomus on esitetty seuraavassa, ja sen jälkeen kuivataan 20 sekuntia 66°C:ssa.

Aineosa	Määrä
"Nalco 1030", kolloidista piidioksidia (30 % kiinteitä aineita; saatavissa toiminimeltä Nalco Chemical Company)	800 grammaa
Vettä	696 grammaa
Glyseriiniä	15 grammaa
"Silver Protein Mild" (laimennuksena 10 % kiinteitä aineita vedessä; saatavissa toimi- nimeltä Merck and Co., Inc.)	8 millilitraa

Korkeakонтрастista klooribromidi-valokuvausemulsiota (esim. sellaista, jossa suhde kloridi/bromidi on 2:1, ja suhde gelatiini/-hopea 1,2:1) levitetään sen jälkeen päällysteeksi hydrofiiliselle kerrokselle, niin että hopeapäällysteen painoksi tulee 20 mg neliödesimetriä kohti.

25,4 cm x 40,64 cm suuruinen levy edellä mainittua materiaalia pannaan Robertson 320-tyyppiseen prosessikameran tyhjölevylle, joka kamera on varustettu kuvankääntävällä linssillä. Levy valotetaan sen jälkeen oikeinpäin olevan, positiivisen viivakopioalkuperäiskuvan suhteen 12 sekunnin ajan aukon suuruuden ollessa 32 f. Valotettu levy upotetaan sen jälkeen 30 sekunnin ajaksi kourussa olevaan, kokoomukseltaan seuraavanlaiseen diffuusisiirtokehitteeseen, jonka lämpötila on 22°C.

Aineosa	Määrä
deionisoitua vettä	1000 ml
natriumsulfiittia	80 grammaa
hydrokinonia	35 grammaa
natriumtiosulfaattia	15 grammaa
natriumhydroksidia	28,5 grammaa
kaliumbromidia	2,5 grammaa
0,5 %:tista bentsotriatsolin vesiliuosta	25 ml

Tämä diffuusiosiiirtokehite eroaa tavallisesta valokuvakehitteestä siinä suhteessa, että siihen on lisätty natriumtiosulfaattia, joka toimii diffusio-siirtoaineena, liuottaen ja muodostaen kompleksin hopeahaloidin kanssa, mutta ei hopean kanssa joko sen valonpilkistämässä tai kehitteen pelkistämässä muodossa. Kehitteeseen upottamisen jälkeen hopeinen negatiivikuva näkyy valottuneissa kohdissa ja lyhyen ajan kuluttua sen jälkeen muodostuu hopeinen positiivikuva hydrofiiliseen kerrokseen. Emulsiokerros poistetaan sen jälkeen juoksu-

tamalla vesijohtovettä, jonka lämpötila on noin 110°C , levyn päälle noin 20 sekunnin ajan alla olevan hydrofiilisen pinnan paljastamiseksi, joka sisältää positiivisen hopeakuvan (so. metallista hopeaa), jolloin ainakin osa metallista hopeaa jää hydrofiilisen kerroksen pintaan.

Levy upotetaan sen jälkeen 25 sekunnin ajaksi huoneen lämpötilassa homogeenisesti stabiiliin aktivaattoriliuokseen, joka sisältää seuraavia aineosia:

	Määrä
kaliumferrisyanidia	33,0 grammaa
natriumkloridia	17,5 grammaa
2-bentsyyli-2-imidatsoliinihydrokloridia	10,0 grammaa
deionisoitua vettä (niin paljon, että kokonaistilavuudeksi tulee 1 litra)	

Levyä pestään sen jälkeen vedellä 5 sekunnin ajan ja kuivataan. Selvästi näkyvät positiiviset kuva-alueet ovat väriä vastaanottavia ja tausta-alueet pysyvät hydrofiilisinä. Väri/vesi-tasapainon edelleen parantamiseksi voidaan levyä haluttaessa hangata 0,5 %:sella natriumoleaatin vesiliuoksella. Levy kiinnitetään laakapainokoneeseen ja käytetään tuhansien hyvälaatuisten jäljennösten valmistukseen.

Edellä mainittu homogeenisesti stabiili liuos pysyy oleellisesti stabiilina (so. aktiivisena ja homogeenisena) määrättömän kauan. Pitkän seisomisen jälkeen voidaan havaita jonkin verran liuoksen vaahtoamista, mutta tällä ei ole mitään vaikutusta liuoksen kykyyn tehdä metalliset hopeapinnat luontaisesti oleofiiliseksi. Viiden gallonan suuruinen määrä tätä liuosta on riittävä käsittelemään yli 15,000 tässä esimerkissä kuvattuntyyppistä levyä.

Natriumkloridia lisätään edellä olevassa esimerkissä esitettyyn aktivaattoriliuokseen metallisen hopean hapetuksen auttamiseksi. Muita alkalimetalli/haloidisuoloja voidaan käyttää samaan tarkoitukseen. Haluttaessa voidaan lisätä muitakin lisäaineita määrätyn tarkoituksen aikaansaamiseksi sikäli kuin tällainen komponentti ei reagoi joko kationisen, orgaanisen kompleksin muodostavan aineen tai ferrisyanidianionin kanssa.

Esimerkki 2

Valmistettiin esimerkin 1 aktivaattoriliuoksen tapainen liuos liuottamalla ensiksi 6,60 g (0,02 moolia) kaliumferrisyanidia 200 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 7,88 g (0,04 moolia) 2-bentsyyli-2-imidatsoliinihydrokloridia ja saatua seosta lämmitettiin siksi, kunnes liukeneminen oli tapahtunut täydellisesti. Liuosta jäähdytettiin 0°C :ssa yön yli, jolloin tuloksena oli keltaisten kiteiden erottuminen liuoksesta.

Kiteet koottiin ja kiteytettiin kahdesti uudelleen liuottamalla ne pienen määrään 50°C :n lämpöistä vettä ja jäähdyttämällä sen jälkeen. Kahdesti uudelleenkiteytetty suola kuivattiin tyhjiössä fosforipentoksidin avulla.

Saadun ferrisyanidisuolan laskettiin sisältävän alkuaineanalyysin perus-

teella 62,1 paino-% hiiltä, 5,6 paino-% vetyä, 24,5 paino-% typpeä ja 8,1 paino-% rautaa. Olettaen suolan muodostettavaksi protonoidusta imidatsoliiniyhdisteestä ja ferrisyanidista sen yksinkertaistettu kaava olisi $C_{36}H_{39}R_{12}Fe$. Teoreettisten paino-%-määrien laskeminen antaa tulokseksi 62,1 % hiiltä, 5,6 % vetyä, 24,3 % typpeä ja 8,0 % rautaa, jotka arvot ovat yhtäpitävät alkuaineanalyysin avulla saatujen todellisten %-määrien kanssa.

Suolan kokoomuksen lisäkokeena liuotettiin 1,39 grammaa (0,002 moolia) keltaisia kiteitä 50 ml:aan vettä, jonka jälkeen lisättiin 0,45 g (0,006 moolia) kaliumkloridia.

Tähän liuokseen lisättiin 500 ml absoluuttista etyylialkoholia ioniparien metateesin aikaansaamiseksi, so. ioniparien välisten liukoisuusominaisuuksien muuttamiseksi siten, että vähiten liukoinen ionipari ei ole enää ferrisyanidi-anioni ja orgaaninen typpisubstituoitu hiilivetykationi. Tällöin muodostui keltainen sakka, joka analyysin mukaan osoittautui olevan miltei puhdasta kaliumferrisyanidia.

Kun levyä, jossa on esimerkin 1 mukaisesti muodostetut metallista hopeata olevat kuva-alueet, käsitellään protonoidun imidatsoliiniyhdisteen ferrisyanidisuolan vesiliuoksella, joka on muodostettu yksinkertaisesti liuottamalla suola veteen, muuttuvat hopeakuva-alueet luontaisesti oleofiilisiksi ja levyä käyttäen voidaan valmistaa tuhansia oivallisia jäljennöksiä.

Esimerkki 3-14

Erillisiä aktivaattoriliuoksia valmistetaan sekoittamalla 0,06 moolia väkevää kloorivetyhappoa, 0,03 moolia kaliumferrisyanidia ja 0,06 moolia orgaanista typpiyhdistettä 500 ml:aan vettä, jonka jälkeen lisätään riittävästi vettä, niin että liuoksen tilavuudeksi tulee 1,0 litraa. Orgaanisina typpiyhdisteinä käytetään seuraavia: asetamidiini, 2-propyyli-2-imidatsoliini, 2-pentyyli-2-imidatsoliini, guanidiini, biguanidi, 1-bentsyyli-imidatsoli, 2-metyylibentsimidatsoli, 1-etyyli-2-metyylibentsimidatsoli, pyridiini, 2,4-lutidiini, N-aminopyridiini ja 2,2'-dipyridalamiini.

Kun esimerkin 1 aktivaattoriliuoksen sijasta käytetään kutakin näitä aktivaattoriliuoksia, on tuloksena luontaisesti oleofiilisiä hopeakuva-alueita ja näin saadaan laakapainolevy.

Esimerkki 15

Valmistettiin liuos liuottamalla 4,12 g (0,0125 moolia) kaliumferrisyanidia 50 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 2,05 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 3,61 g (0,025 moolia) 4-fenyyli-imidatsolia. Tällöin muodostui välittömästi sakka, joka koottiin ja kuivatettiin tyhjiössä fosforipentoksidin avulla. Teoreettisten laskelmien kanssa verrattu alkuaineanalyysi osoittaa selvästi, että yhdiste on protonoidun imidatsolin ferrisyanidisuola.

Suola pantiin 10 ml:aan vettä ja hämmennettiin, jolloin muodostui kylälästetty liuos ja sitä käytettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla valmistetun

levyn käsittelyyn, johon kuva oli muodostettu metallisen hopean avulla, jolloin saatiin painolevy, jossa oli oleofiiliset hopeakuva-alueet.

Esimerkki 16

Valmistettiin liuos liuottamalla 16,50 g (0,05 moolia) kaliumferrisyanidia 200 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 8,26 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 16,02 g (0,10 moolia) 1-etyyli-2-metyylibentsamidatsolia. Tällöin muodostui välittömästi keltainen sakka, joka koottiin. Sakka liuotettiin uudeleen 250 ml:aan lämmintä vettä (50°C) ja liuoksen annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan, jolloin keltainen sakka muodostui uudelleen. Keltaiset kiteet koottiin ja kuivattiin ilmassa. Kun alkuaineanalyysitulosta verrattiin teoreettisiin laskelmiin, osoittautui kiinteä aine olevan selvästi protonoidun imidatsolin ferrisyanidisuolaa. Kyllästetty liuos valmistettiin panemalla suola 10 ml:aan vettä samalla hämmentäen ja liuoksella käsiteltiin esimerkin 1 mukaisesti muodostettua hopeakuvapainolevyä, jolloin saatiin esimerkin 15 mukaiset tulokset.

Esimerkki 17

Valmistettiin liuos liuottamalla 9,90 g (0,03 moolia) kaliumferrisyanidia yhteen litraan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 4,96 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 7,08 g (0,06 moolia) bentsimidatsolia. Sen jälkeen kun liuos oli saanut seistä noin yhden päivän ajan huoneen lämpötilassa, muodostui siihen keltaisia kiteitä. Nämä kiteet koottiin ja kuivattiin ilmassa. Teoreettisiin laskelmiin verrattuna osoitti alkuaineanalyysi selvästi kiteiden olevan protonoidun imidatsolin ferrisyanidisuolaa.

Kyllästetty liuos, valmistettuna sekoittamalla suola 10 ml:aan vettä, muodosti oivallisen aktivaattoriliuoksen esimerkin 1 mukaisesti muodostetulle hopeametallikuvalle.

Esimerkki 18

Valmistettiin liuos lisäämällä 3,30 g (0,01 moolia) kaliumferrisyanidia 150 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 1,65 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 4,48 g (0,02 moolia) 2-undekyyli-2-imidatsoliinia, joka viimeainittu lisättiin hitaasti samalla hämmentäen liuosta voimakkaasti. Tällöin muodostui välittömästi keltainen sakka, joka koottiin ja kuivattiin Teoreettisten laskelmien kanssa verrattuna osoitti kiinteän aineen alkuaineanalyysi selvästi aineen olevan protonoidun imidatsoliinin ferrisyanidisuolaa.

Kyllästetty liuos, joka valmistettiin sekoittamalla suola 10 ml:aan vettä, muodosti oivallisen aktivaattoriliuoksen, joka kykeni tekemään hopeametallikuvalle luontaisesti oleofiiliseksi kuva-alueilla.

Esimerkki 19

Valmistettiin liuos liuottamalla 2,5 g (0,0075 moolia) kaliumferrisyanidia 15 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 15 ml vesiliuosta, joka sisälsi 2,11 g (0,015 moolia) 2-fenyyli-2-imidatsoliinia ja 0,55 ml väkevää kloorivety-

happoa. Tällöin muodostui välittömästi keltainen sakka. Kiinteä aine koottiin ja kuivattiin. Alkuaineanalyysi osoitti, verrattaessa sitä teoreettisiin laskelmiin, selvästi sen, että kiteet olivat protonoidun imidatsoliinin ferrisyanidisuolaa.

Kyllästetty liuos, joka valmistettiin sekoittamalla suola 10 ml:aan vettä, muodosti oivallisen aktivaattoriliuoksen samoin kuin edellä olevissa esimerkeissä.

Esimerkki 20

Valmistettiin liuos liuottamalla 16,5 g (0,05 moolia) kaliumferrisyanidia 10 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 16,42 g (0,20 moolia) 2-metyyliimidatsolia ja 16,5 ml väkevää kloorivetyhappoa. Liuoksen tilavuutta pienennettiin lämpöä käyttämättä siksi, kunnes pullon pohjalle ilmestyi huomattava määrä kiinteätä ainetta. Kiinteätä ainetta koottaessa nähtiin siinä valkoisia kiteitä ja keltaisia kiteitä. Kiinteätä ainetta hämmennettiin metanolissa, jolloin keltainen kiinteä aine liukeni. Keltainen liuos erotettiin sen jälkeen dekantomalla ja sen tilavuutta pienennettiin siksi, kunnes keltaisia kiteitä muodostui. Kiteet koottiin ja kuivattiin ja alkuaineanalyysi, verrattaessa sen tuloksia teoreettisiin laskelmiin, osoitti aineen olevan protonoidun imidatsolin ferrisyanidisuolaa.

Kyllästetty liuos, joka valmistettiin sekoittamalla suola 10 ml:aan vettä, muodosti oivallisen aktivaattoriliuoksen hopeametallipintojen saattamiseksi luontaisesti oleofiiliseksi.

Esimerkki 21

Valmistettiin liuos liuottamalla 8,25 g (0,025 moolia) kaliumferrisyanidia 50 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 4,13 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 7,61 g (0,05 moolia) 1-bentsyyliimidatsolia. Liuosta jäähdytettiin 15 minuuttia kylmässä vedessä, jolloin muodostui sakka. Kiinteä aine koottiin ja kuivattiin. Alkuaineanalyysi, verrattaessa sen tuloksia teoreettisten laskelmien kanssa, osoitti aineen olevan protonoidun imidatsolin ferrisyanidisuolaa.

Kyllästetty liuos, joka valmistettiin sekoittamalla suola 10 ml:aan vettä, muodosti oivallisen aktivaattoriliuoksen hopeametallikuva-alueiden saattamiseksi luontaisesti oleofiiliseksi.

Joissakin edellä olevista esimerkeistä voidaan todeta, että uuden ferrisyanidisuolayhdisteen sakka muodostui miltei välittömästi. Tämä johtuu luonnollisestikin siitä, että ylimäärä komponenttia lisättiin tarkoituksellisesti ylittämään liuoksessa olevan suolan liukoisuusrajat. Samat tulokset olisi voitu saavuttaa muilla menetelmillä suolan liukoisuuden vähentämiseksi, esim. jäähdyttämällä liuosta tai poistamalla osa vedestä.

Joissakin tapauksissa on todettu, että ioniparien liukoisuusominaisuudet liuoksessa ovat sellaiset, että muodostunut suola sisältää kationiosan, joka

käsittää yhden kaliumionin ja kaksi protonoidun orgaanisen aineen ionia ✓
päinvastoin kuin edellä olevissa esimerkeissä, joissa kationiosa käsitti
kolme protonoidun orgaanisen aineen ionia.

Esimerkki 22

Valmistettiin liuos sekoittamalla 3,30 g (0,01 moolia) kaliumferrisyanidia 150 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 0,83 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 4,94 g (0,02 moolia) naftatsoliinihydrokloridia, joka viimeainittu lisättiin hitaasti samalla voimakkaasti hämmentäen. Tällöin saatiin välittömästi kellanvihreätä kiinteätä ainetta. Kiinteä aine koottiin ja pantiin 300 ml:aan vettä ja kuumennettiin noin 70°C:seen. Osa kiinteästä aineesta liukeni, jonka jälkeen liuos erotettiin kiinteästä aineesta ja sen annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan. Jäähtymisen jälkeen muodostui vihertäviä kiteitä, jotka koottiin ja kuivattiin. Alkuaineanalyysi osoitti, verrattaessa sen tuloksia teoreettisiin laskelmiin, että kiteet olivat ferrisyanidisuolaa, jossa kationinen osa käsitti yhden kaliumionin ja kaksi protonoidun naftatsoliinin ionia.

Kyllästetty liuos, joka valmistettiin sekoittamalla suola 10 ml:aan vettä, muodosti oivallisen aktivaattorin edellisten esimerkkien tapaan.

Esimerkki 23

Valmistettiin liuos liuottamalla 8,6 g (0,026 moolia) kaliumferrisyanidia 20 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 5,0 g (0,053 moolia) asetamidiinihydrokloridia pienissä erissä samalla kun liuosta lämmitettiin. Samanaikaisesti lisättiin pientä vesimääriä, noin 2 ml jokainen määrä, siksi kunnes täydellinen liukeneminen oli aikaansaatu. Vesi poistettiin liuoksesta pyörivän haihdutuslaitteen avulla siksi, kunnes keltaisia kiteitä ilmestyi. Kiteet koottiin ja kuivattiin. Alkuaineanalyysi osoitti, verrattaessa sen tuloksia teoreettisten laskelmien kanssa, että aine oli ferrisyanidisuolaa, jossa kationinen osa koostui kahdesta asetamidiini-ionista ja yhdestä kaliumionista.

Kyllästetty liuos, joka valmistettiin sekoittamalla suola 10 ml:aan vettä, muodosti oivallisen aktivaattorin edellisten esimerkkien tapaan.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä pinnan, jolla on määrättyä kuvaa vastaava metallista hopeata oleva kuvio, tekemiseksi oleofiiliseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu metallinen hopea saatetaan kosketukseen homogeenisesti stabiilin suolan happaman vesiliuoksen kanssa, joka sisältää ferrisyanidianionin ja orgaanista, kationista kompleksin muodostavaa ainetta, joka kykenee muodostamaan hapetetun hopean kanssa veteen liukenemattoman oleofiilisen kompleksin, jolloin kationi muodostuu protonoidusta typpisubstituoidusta hiilivedystä, jossa on muodollinen imiini-ryhmä, jolloin imiini-ryhmä on resonanssivasti liittynyt hiilivedyissä oleviin viereisiin ryhmiin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että typpisubstituoitu hiilivety on amidiiniyhdiste.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amidiiniyhdiste on 2-bentsyyli-2-imidatsoliini.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos sisältää lisäksi alkalimetallikationin ja kloridianionin.

Patenttkrav:

1. Förfarande medelst vilket en yta som är belagd med metalliskt silver i ett bildartat mönster görs oleofilisk, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda metalliska silver bringas i kontakt med en homogent stabil, sur vattenhaltig saltlösning omfattande en ferricyanidanjon och ett organiskt katjoniskt komplexbildande medel kapabelt att bilda ett vattenolösligt, oleofiliskt komplex med oxiderat silver, varvid nämnda katjon utgörs av en protoniserbar kvävesubstituerad kolväteförening innehållande en formel imingrupp och nämnda imingrupp befinner sig i resonansförening med närliggande grupper i nämnda kolväteförening.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda kvävesubstituerade kolväteförening är en amidinförening.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda amidinförening är 2-bensyl-2-imidazolin.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda lösning ytterligare omfattar en alkalimetallkatjon och en kloridanjon.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 347 436 (C 07 C). USA(US) 3 721 559 (G 03 F 7/02), 3 063 837 (96-29).

FIG. 1

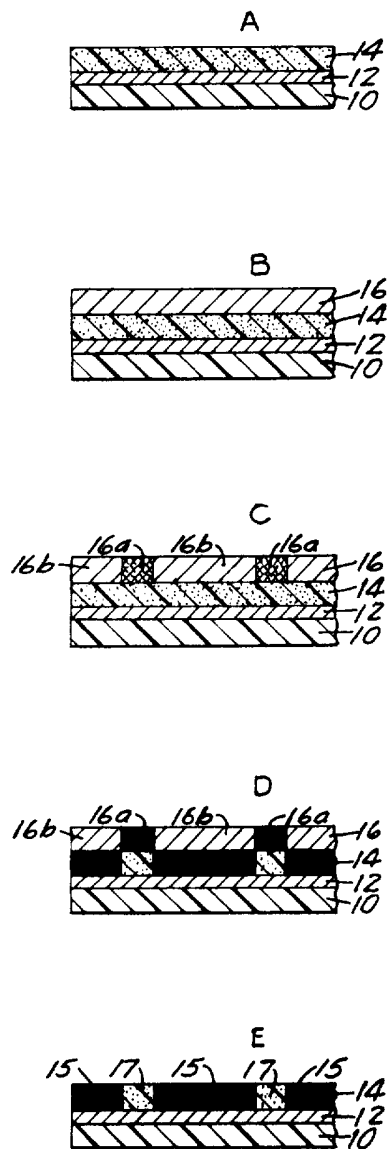


FIG. 2

