

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 822965 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 822965

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

G03C 5/24

G03F 7/26

B41C 1/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 26.08.1982

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 26.08.1982

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.03.1983

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

28.08.1981 DE P_3134054.7

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Pliefke, Engelbert, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Sähkökemiallinen kehitysmenetelmä jäljennöskalvoja varten.

Elektrokemiskt utvecklingsförfarande för reproduktionsskikt.

Sähkökemiallinen kehitysmenetelmä jäljennyskalvoja varten

Keksintö kohdistuu kehitysmenetelmään jäljennys-
5 kalvoja varten vesipitoiseen elektrolyyttiin perustuvan
kehitteen avulla.

Valonherkkiä jäljennyskerroksia käytetään esimerkik-
si offsetpainolaattojen tai fotoresistien valmistuksessa
(molempia kutsutaan seuraavassa kopiomateriaaliksi), so.
10 käyttäjä tai teollinen valmistaja levittää niitä kalvo-
alustalle. Kalvoalustoina näissä kopiomateriaaleissa käy-
tetään metalleja kuten sinkkiä, magnesiumia, kromia, ku-
paria, messinkiä, terästä, piitä, alumiinia tai näiden
metallien yhdistelmiä, muovikalvoja, paperia tai vastaa-
15 via materiaaleja. Nämä kalvoalustat voidaan päällystää
ilman modifioivaa esikäsittelyä, edullisesti kuitenkin
suorittamalla pinnan modifiointi kuten mekaaninen, kemial-
linen ja/tai sähkökemiallinen karhennus, hapetus ja/tai
käsittely hydrofiiliseksi tekevällä aineella (esimerkiksi
20 alustoille offsetpainolaattoja varten), valonherkällä ko-
piointikalvolla. Tavanomaiset jäljennyskalvot sisältävät
vähintään yhden valonherkän yhdisteen lisäksi useimmiten
vielä orgaanista sideainetta (hartsia tai vastaavaa) ja
mahdollisesti myös pehmennintä, pigmenttejä, väriaineita,
25 kostutusaineita, herkistimiä, kiinnittymistä parantavia
aineita, indikaattoreita ja muita tavanomaisia apuaineita.
Jäljennyskerrokset kehitetään niiden valottamisen jälkeen
kuvan muodostamiseksi niihin, painolaatta tai fotoresisti-
kerros valmistetaan täten.

30 Kehitteen negatiivisesti toimivaa jäljennyskerrosta
varten täytyy pystyä poistamaan liuottamalla ne kohdat valo-
tetusta kerroksesta, joihin sähkömagneettinen säteily (esi-
merkiksi valo) ei ole kohdistunut vaikuttamatta säteilyä
saaneisiin kohtiin (myöhempiin kuva-alueisiin) merkittä-
35 västi. Edustavana esimerkkinä mainittavassa DE-patentissa

20 65 732 (US-patentti 3867147) käytetään sopivina kehitteinä esimerkiksi vettä, veden ja orgaanisen liuottimen seoksia, vesipitoisia suolaliuoksia, vesipitoisia happoliuoksia, alkaalisia vesiliuoksia ja laimennettuja orgaanisia liuottimia, joihin on voitu lisätä haluttaessa tensidejä ja/tai hydrofiiliseksi tekeviä aineita. Tässä esitteessä pääasiassa käytetyt kehitteet sisältävät vettä, Na-lauryylisulfaattia, Na-sulfaattia, viinihappoa ja myös bentsyylialkoholia. Muut kehitteet sisältävät isopropanolia, n-propanolia, n-propyyliasetaattia, polyakryylihappoa, 1,1,1-trikloorietaania, asetonia tai etyleeniglykolimonometyylieetteriä tai muodostuvat ne näistä.

Kehitteen positiivisesti toimivia jäljennyskerroksia varten täytyy pystyä liuottamalla poistamaan valotetusta kerroksesta ne kohdat, joihin sähkömagneettinen säteily on kohdistunut (myöhemmät ei-kuvakohdat) vaikuttamatta tällöin merkittävästi niihin kohtiin, joihin säteily ei ole kohdistunut (myöhemmät kuvakohdat). Edustavana esimerkkinä mainittavassa DE-patentissa 12 00 133 (US-patentti 3 110 596) käytetään sopivina kehitteinä esimerkiksi fosfaattien, silikaattien, fluorosilikaattien, stannaattien, fluoroboraattien tai fluorotitanaattien alkalisia vesiliuoksia, jotka lisäksi voivat sisältää myös vesiliukoisia hydrokolloideja tai orgaanisia liuottimia.

25 "Kehitteen" (mieluummin kalvonpoistoaineen) sähköfotograafisesti toimivia jäljennyskalvoja varten täytyy pystyä poistamaan liuottamalla

a) fotojohdetta sisältävän jäljennyskerroksen varaimisen,

30 b) varatun kerroksen valottamisen ja

c) piilevän sähköstaattisen kuvan sävytyksen ja kiinnittämisen jälkeen kerroksesta siihen jääneet ei-kuvakohdat vaikuttamatta merkittävästi kerroksen kuvakohtiin. Edustavana esimerkkinä mainittavassa DE-patentissa 11 17 391 käytetään sopivina nesteinä tähän tarkoitukseen epäorgaanisia

tai orgaanisia emäksiä vesiliuoksina, joihin voi olla lisätty myös orgaanisia liuottimia, esimerkkejä ovat oktyyliamiini polyetyleeniglykolissa, morfoliini, natriumsilikaatti ja karboksimeytyyliselluloosa vedessä, monoetanoliamiini, dietanoliamiini, metanoli, etyleeniglykoli, glyseriini ja natriumsilikaatti, NaOH-vesiliuokset, NH_3 -vesiliuokset polyetyleeniglykolin kanssa.

Tekniikasta tunnetut kehitysmenetelmät valotettuja jäljennyskerroksia varten toimivat liukoisuuseroperiaatteen mukaan kerroksen valotettujen ja valottamattomien kohtien välillä. Usein poikkeavat tällöin sopivien kehitteiden pH-arvot huomattavasti neutraaliarvosta ja ne sisältävät enemmän tai vähemmän orgaanisia liuottimia. Vaikutusainepitoisuus tunnetuissa kehitteissä - haluttuna standardiliuottimena olevan veden lisäksi - on yleensä suurempi kuin noin 5-10 painoprosenttia, ne aiheuttavat siten nykyisin kasvavassa määrässä epäsuotavia jätevesikuormituksia. Lisäksi on käytännössä erilaisia jäljennyskerroksia varten useimmiten tarjolla vielä määrätyllä tavalla vaikuttavia kehitteitä, jotka eivät sovellu muita jäljennyskerroksia varten. Tyypilliset kehitysajat tunnetuissa menetelmissä ovat välillä 15 ja 120 sekuntia.

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on menetelmän esittäminen jäljennyskerroksien kehittämiseksi, missä menetelmässä voidaan käyttää vesiperusteisia kehitteitä ilman orgaanisten liuottimien tai muiden apuaineiden suurien määrien lisääystä erilaisia kalvotyyppejä varten.

Keksinnön perustana on tunnettu menetelmä valotettujen, valonherkkien jäljennyskerrosten kehittämiseksi vesipitoisiin elektrolyytteihin perustuvalla kehitteellä. Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että kuviota sisältämättömät kohdat kalvosta poistetaan sähkökemiallisen käsittelyn avulla. Vesipitoisen elektrolyytin pH-arvo on alueella 1-14, erikoisesti välillä 2,0-10,0 ja sisältää se pääaineosansa veden lisäksi dissosioituvana yhdisteenä eri-

koisesti vähintään yhtä orgaanisen tai epäorgaanisen hapon suolaa, jolloin pitoisuus on 0,1 painoprosentista kulloi-
senkin suolan liuoksen kyllästysarvoon saakka. Nämä suola-
liuokset voivat toimia myös puskurijärjestelmänä ja tällöin
5 sisältävät ne suolaosuuden lisäksi vielä heikkoja happoja
(kuten etikkahappoa) tai heikkoja emäksiä (kuten ammoniak-
kia); voi olla myös tarkoituksenmukaista muuttaa suolaliuos-
ten pH-arvoa lisäämällä happoja tai emäksiä, tällöin ei
kuitenkaan saada ylittää tai alittaa edellämainittuja pH-
10 arvoja. Vesielektrolyytti voi dissosioituvana yhdisteenä
sisältää edullisesti käytettävien suolojen asemesta happo-
ja (kuten etikkahappoa tai boorihappoa) esitetyllä pH-arvo-
alueella.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä vesielektrolyyttei-
15 hin lisättäviin suoloihin kuuluvat erikoisesti ne, jotka
kationeina sisältävät Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,
 V^{5+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} tai Ba^{2+} ja anioneina SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,
 SCN^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_2^- , poly- $^{2-}\text{O}_3^{2-}$,
boraattia, F^- , Cl^- , Br^- , BF_4^- , N_3^- , VO_3^- , alkyyli-
20 tien anioneja (rikkihappomonoalkyyliesteri-anioneja), jotka
sisältävät 7-16 C-atomia tai niiden vastaavia vetysuoloja.

Vesielektrolyytti voi tuloksen tasaamiseksi ja kek-
sinnön mukaisen menetelmän nopeuttamiseksi sisältää vielä
tensidiä, joka poikkeaa edellä mainituista dissosioituvista
25 yhdisteistä ja jonka pitoisuus on edullisesti 0,1-5 paino-
prosenttia. Voidaan käyttää sekä ei-ionisia että anionisia
tai kationisia tensidejä; niiden täytyisi kuitenkin, varsin-
kin käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää valmistusko-
neissa, olla heikosti vaahtoavaa tyyppiä. Sopiviksi tensi-
30 deiksi ovat osoittautuneet esimerkiksi rikkihappomonoalkyyli-
esterien alkali- tai ammoniumsuolat, joiden alkyyli-ryhmissä
on 7-16 C-atomia, etoksiloidut alkoholit ja fenolit, etoksi-
loidut rasva-amiinit tai alkyleenioksidiin perustuvat
möhkälepolymerisaatit.

35 Keksinnön mukaisen menetelmän avulla on myös mahdollis-
ta vesiliuoksissa, jotka eivät sisällä orgaanisia liuottimia

tai suurehkoja määriä muita ympäristöä kuormittavia apu-
 aineita, suorittaa erilaisten valotettujen, valonherkkien
 jäljennyskerrosten erottelu kuvion mukaisesti. Tällöin saa-
 vutettava erottelukyky vastaa tavanomaisia, ei-sähköke-
 5 miallisesti käytettäviä kehitteitä, kehitysaika on - virta-
 tiheydestä ja elektrolyytin laadusta ja pitoisuudesta riip-
 puen - yleensä noin 0,5-30 sekuntia. Keksinnön mukaisen
 menetelmän toimintatapa perustuu todennäköisesti jäljennys-
 kerroksen valotettujen ja valottamattomien kohtien ja aluei-
 10 den erilaiseen ionien läpäisykykyyn ja/tai liukoisuuteen.
 Jäljennyskalvoja varten käytettyjen kantajien laatu vaikut-
 taa pääasiassa vain kehitysnopeuteen, mutta - sopivia elektro-
 lyyttejä käytettäessä - ei kehitystapahtuman tulokseen.

Koska puskuroimattomien vesielektrolyyttien pH-arvo
 15 sen aineosien (sähkö)kemiallisten muuttumisen vuoksi voi
 vaihdella keksinnönmukaista menetelmää sovellettaessa, on
 suotavaa vesielektrolyytin moninkertaisessa käytössä käyt-
 tää lisäksi puskurijärjestelmää.

Dissosioituvan yhdisteen pitoisuus vesielektrolyy-
 20 tissä voi olla välillä 0,1 painoprosentista, erikoisesti
 1 painoprosentista dissosioituvan yhdisteen kulloiseenkin
 kyllästyspitoisuuteen saakka, yleensä ovat 5 painoprosent-
 tiin saakka olevat pitoisuudet jo riittäviä. Jos vesi-
 elektrolyytin väkevyys on pienempi kuin 0,1 painoprosenttia,
 25 on useimmiten liuoksen johtokyky liian pieni niin, että
 saavutettava virtatiheys jää liian pieneksi nopeasti tapah-
 tuvan kehityksen saavuttamiseksi. Vesielektrolyyttien läm-
 pötila voi olla huoneenlämpötilasta elektrolyyttijärjestel-
 män kiehumispisteeseen, edullisesti pidetään kuitenkin läm-
 30 pötila välillä 20-70°C. Vesielektrolyyttien sekoittamista
 keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa ei yleensä
 tarvita.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan tasavirralla
 tai eri taajuuden ja modulaation omaavilla vaihtovirroilla,
 35 myös voidaan käyttää sykkivää tasavirtaa. Periaatteessa voi

virtatiheys tällöin olla myös alueen $1-100 \text{ A/dm}^2$ ulkopuolella, kuitenkin tämä alue on suositeltava, koska muutoin vesielektrolyytit kuumenevat liikaa ja/tai voidaan vaikuttaa haitallisesti kehitystapahtumaan sen keston
 5 tai laadun suhteen. Virtatiheys kasvaa elektrolyyttisen kehityksen alkaessa, pysyy määrätyn ajan samalla tasolla ja nousee jälleen hieman kehitystapahtuman päättyessä.

Sähkökemiallisen kehitystapahtuman aikana vapautuu katodilla säännöllisesti vetyä varauksen poistuessa $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ -
 10 ioneista. Oletetaan, että tällöin pH-arvo kasvaa paikallisesti voimakkaasti ja tämä vaikuttaa kuvion mukaan valotetun jäljennyskalvon liukenevien osien liukenemiseen. Tällöin satunnaisesti esiintyvien korkeiden pH-arvojen vaikutuksesta voi eräissä vesielektrolyyteissä jäljennyskalvon
 15 kantaja paikoitellen syöpyä; varsinaiseen kehitystapahtumaan ei tämä kuitenkaan vaikuta ja voidaan sitä - mikäli yleensä on tarpeen - vähentää lisäämällä korroosionestoaineita. Jos vesielektrolyytit eivät kostuta riittävästi jäljennyskalvoja, voi paikoitellen esiintyä kalvojäänköksiä sinänsä
 20 kuvavapailla kohdilla, tämä voidaan kuitenkin estää lisäämällä kyseiseen kerrokseen sopivaa tensidiä tai "pehmentämällä" lyhyesti levyä vesielektrolyytissä ennen varsinaista sähkökemiallista kehittämistä.

Keksinnön mukaisen menetelmän eräässä suositellussa
 25 toteutusmuodossa saatetaan käsiteltävä jäljennyskalvo, joka erikoisesti on kopiomateriaalin osana sähköisesti johtavan tukimateriaalin kanssa, kastamalla kosketukseen vesipitoisen elektrolyyttiliuoksen kanssa. Tällöin täytyisi tukimate-
 30 riaalin yhden reunan ulottua elektrolyyttikylvyn pinnan yläpuolelle, tähän osaan voidaan kiinnittää virtaliitäntä. Toinen mahdollisuus virran syöttämiseksi on liitoksen muodostaminen tukimateriaalin päällystämättömään takapintaan. Vastaelektrodin täytyisi olla materiaalia, joka kestää vesielektrolyyttiä, esimerkiksi ruostumatonta terästä tai grafiittia ja
 35 muodoltaan olla edullisesti sauvamainen, seulamainen tai levy-

mäinen ja sijoitettu kopiomateriaalia vastapäätä erikoisesti tasaiselle etäisyydelle, jolloin saadaan tasainen virtatiheys kuvion mukaan valotetun kopiomateriaalin kokopinnalle. Kehitettävän kopiomateriaalin päällystämättömän takapinnan täytyisi edullisesti tukeutua sähköä johtamattomaan materiaaliin sähköenergian tarpeettoman kulu-
 5 tuksen välttämiseksi. Toinen mahdollisuus on materiaalin takapinnan jakaminen osastoihin, jolloin levy sijoitetaan elektrolyyttialtaaseen tiiviisiin uriin.

10 Keksinnön mukaisen menetelmän toisessa toteutusmuodossa käytetään vesipitoisella elektrolyytillä kyllästettyä kangasta, joka sijoitetaan valotetun kopiomateriaalin ja vastaelektrodin väliin. Kehityksen jälkeen voidaan kangas hävittää ilman suurempaa häitettä ympäristölle, koska elektro-
 15 lyytin pH-arvo on säännöllisesti lähellä neutraalikohtaa tai voidaan se säätää siihen.

Kehitettävä jäljennyskalvo on erikoisesti osa (valonherkkä kerros) offset-painolaatasta tai kantajamateriaalille levitetty resisti (fotoresistikerros). Kantajamateriaa-
 20 leina tulevat tarkoituksenmukaisesti kyseeseen sähköisesti johtavat kantajamateriaalit, joihin kuuluvat esimerkiksi sinkki, kromi, magnesium, kupari, messinki, teräs, pii, alumiini tai näiden metallien yhdistelmät. Nämä voidaan varustaa ilman erikoista modifioivaa esikäsitteilyä sopi-
 25 valla jäljennyskerroksella, edullisesti suoritetaan päällystys kuitenkin vasta pinnan modifioinnin jälkeen, kuten mekaanisen, kemiallisen tai sähkökemiallisen karhennuksen, hapetuksen ja/tai käsittelyn jälkeen hydrofiiliseksi tekevällä aineella (erikoisesti offset-painolaattojen kantajille).

30 Erikoisen sopiviin alustoihin offset-painolaattoja valmistettaessa kuuluvat alumiinista tai sen seoksista tehtyt alustat. Näihin kuuluvat esimerkiksi
 - "puhdas alumiini" (DIN-materiaali nro 3.0255), so. sisältää enemmän kuin 99,5 % Al ja seuraavat sallitut lisäykset
 35 (korkein summa 0,5 %): Si 0,3 %, Fe 0,4 %, Ti 0,03 %, Cu 0,02 %, Zn 0,07 % ja muita 0,03 % tai

- "Alumiiniseos 3003" (vastaten DIN-materiaalia nro 3.0515), so. sisältää enemmän kuin 98,5 % Al, seost-
aineosina 0-0,3 % Mg ja 0,8-1,5 % Mn ja seuraavat suurim-
mat sallitut lisäykset: Si 0,5 %, Fe 0,5 %, Ti 0,2 %, Zn 0,2 %, Cu 0,1 % ja muita 0,15 %.

Käytännössä erittäin usein esiintyvät alumiinituki-
alustat painolaattoja varten karhennetaan yleensä ennen va-
lonherkän kerroksen levittämistä vielä mekaanisesti (esi-
merkiksi harjaamalla ja/tai hionta-aineella käsittelemällä),
kemiallisesti (esimerkiksi syövytysaineella) tai sähköke-
miallisesti (esimerkiksi vaihtovirtakäsittelyn avulla HCl-
tai HNO_3 -vesiliuoksissa). Karhennetun pinnan keskimääräinen
karheyssyvyys R_z on tällöin alueella noin 1-15 mikrometriä,
erikoisesti välillä 4-8 mikrometriä.

- Karheussyvyys määritetään normin DIN 4768, esitys-
muoto marraskuu 1970, mukaan, karheyssyvyys R_z on tällöin
toisiinsa rajoittuvan yksittäismittavälin yksittäiskarheus-
syvyyksien artimeettinen keskiarvo.

- Edullisesti käytettävään sähkökemialliseen karhen-
nuskäsittelyyn liittyy sitten toinen, haluttaessa suorit-
tavana menetelmävaiheena alumiinin anodinen hapetus, esi-
merkiksi tukimateriaalin pinnan kulumiskeston ja kiinnit-
tymisominaisuuksien parantamiseksi. Anodista hapettamista
varten voidaan käyttää tavanomaisia elektrolyyttejä, kuten
 H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, amidosulfonihappoa, sulfomeripihka-
happoa, sulfosalisyyliahappoa tai näiden seoksia. Mainitta-
koon esimerkiksi seuraavat standardimenetelmät rikkihappoa
sisältäviä vesipitoisia elektrolyyttejä varten (kts. esim.
M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation,
Francke Verlag - Bern, 1948, sivu 760; Praktische Galvano-
technik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, sivut 395 jne
ja sivut 518/519; W. Huebner und C.T. Speiser, Die Prazis
der anodischen Oxidation des Aluminiums, aluminium Verlag -
Duesseldorf, 1977, 3. painos, sivut 137 jne);
- tasavirta-rikkihappomenetelmä, jolloin oksidointi suori-
tetaan vesielektrolyytissä, joka tavallisesti sisältää noin

- 230 g H_2SO_4 yhtä litraa kohti liuosta, $10-22^\circ\text{C}$ lämpötilassa virtatiheydellä $0,5-2,5 \text{ A/dm}^2$ 10-60 minuutin aikana anodisesti. Rikkihappopitoisuus vesielektrolyytissä voidaan tällöin vähentää arvoon 8-10 painoprosenttia
- 5 H_2SO_4 (noin 100 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$) tai suurentaa arvoon 30 painoprosenttia (365 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$) tai enemmän.
- "Kova-anodisointi" suoritetaan H_2SO_4 -pitoisella vesielektrolyytillä, jonka väkevyys on 166 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ (tai noin 230 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$) $0-5^\circ\text{C}$ käyttölämpötilassa virtatiheydellä $2-3 \text{ A/dm}^2$,
- 10 jolloin jännite kasvaa alussa 25 voltista 30 volttiin ja 40-100 volttiin käsittelyn lopuksi 30-200 minuutin aikana.
- Edellä olevassa kappaleessa jo mainittujen menetelmien lisäksi painolaatta/kantajamateriaalien anodisen hapetuksen lisäksi tulevat kyseeseen vielä seuraavat menetelmät:
- 15 alumiinin anodinen hapetus H_2SO_4 -pitoisessa vesielektrolyytissä, jonka Al^{3+} -ionipitoisuus on säädetty suuremmaksi kuin 12 g/l (De-patentin 28 11 936 = US-patentin 4 211 619 mukaan), H_2SO_4 - ja H_3PO_4 -pitoisissa vesielektrolyyteissä (DE-patentin 27 07 810 = US-patentin 4 049 504 mukaan) tai
- 20 H_2SO_4 , H_3PO_4 - ja Al^{3+} -ionipitoisessa vesielektrolyytissä (DE-patentin 28 36 803 = US-patentin 4 229 226 mukaan).
- Anodisessa hapetuksessa käytetään edullisesti tasavirtaa, voidaan kuitenkin käyttää myös vaihtovirtaa tai näiden virtalajien yhdistelmää (esimerkiksi vaihtovirralla moduloidua tasavirtaa). Alumiinioksidin kerrospainot ovat alueella
- 25 $1-10 \text{ g/m}^2$, mikä vastaa noin $0,3-3,0$ mikrometrin kerrospaksuutta.

- Alumiinia olevan painolaatta-alusmateriaalin anodiseen hapettamiseen voi liittyä myös yksi tai useampia jälkikäsittelyvaiheita. Tällöin jälkikäsittelyllä ymmärretään
- 30 erikoisesti hydrofiiliseksi tekevää kemiallista tai sähkökemiallista alumiinioksidikalvon käsittelyä, esimerkiksi materiaalin kastokäsittelyä polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksessa DE-patentin 16 21 478 (= GB-patentti 1 230 337)
- 35 mukaan, kastokäsittelyä alkalisisilikaatin vesiliuoksessa

DE-patentin 14 71 707 (= US-patentti 3 181 461) mukaan tai sähkökemiallista käsittelyä (anodisointia) alkalisisili-
 kaatin vesiliuoksessa DE-patentin 25 32 769 (=US-patentti 3 902 976) mukaan. Näiden jälkikäsittelyvaiheiden tar-
 5 koitus on erikoisesti parantaa edelleen jo useisiin käyttö-
 tarkoituksiin riittävää alumiinioksidikerroksen hydrofili-
 syyttä, jolloin tämän kalvon muut tunnetut ominaisuudet
 säilyvät vähintään entisellään.

Valonherkiksi jäljennyskalvoiksi soveltuvat periaat-
 10 teessa kaikki kerrokset, jotka valotuksen, mahdollisesti
 seuraavan kehityksen ja/tai kiinnityksen jälkeen antavat
 kuvion mukaisen pinnan, jonka avulla voidaan painaa ja/tai
 jotka esittävät alkuperäiskuvion korkokuva. Niitä levi-
 tetään joko valmistettaessa esiherkistettyjä painolaattoja
 15 tai niinsanottuja kuivaresistejä tai suoraan käyttäjän
 toimesta tavanomaisille tukimateriaaleilla. Valonherkkiin
 jäljennyskerrokseen kuuluvat sellaiset, joita on esitetty
 esimerkiksi kirjassa "Light-Sensitive Systems", Jaromir
 Kosar, John Wiley & Sons, Verlag, New York 1965; tyydyttä-
 20 mättömiä yhdisteitä sisältävät kerrokset, joissa nämä yh-
 disteet valotettaessa isomeroituvat, syklisoituvat tai
 ristiliittyvät tai niissä tapahtuu atomisiirtoja (Koslar,
 luku 4); fotopolymeroituvia yhdisteitä sisältävät kerrokset,
 joissa monomeerit tai esipolymeerit, mahdollisesti initi-
 25 aattorin välityksellä polymeroituvat (Koslar, luku 5); ja
 o-diatso-kinoneja kuten naftokinonidiatsidia, p-diatso-ki-
 nonia tai diatsoniumsuo-la-kondensaatteja sisältävät kerrok-
 set (Koslar, luku 7). Sopiviin kerrokseen kuuluvat myös säh-
 köfotograafiset kerrokset, so. ne, jotka sisältävät epäor-
 30 gaanista tai orgaanista fotojohtavaa ainetta. Valonherkkien
 aineiden lisäksi voivat nämä kerrokset sisältää luonnolli-
 sesti myös muita aineosia, kuten hartseja, väriaineita tai
 pehmentimiä. Erikoisesti voidaan alusmateriaalien päällys-
 tämiseen käyttää seuraavia valonherkkiä massoja tai yhdis-
 35 teitä:

Positiivisesti toimivia o-kinonidiatsidi- edullisesti o-naftokinoniatsidi-yhdisteitä, joita on esitetty esimerkiksi DE-patenteissa 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233, 1 109 521, 1 144 705, 1 118 606, 5 1 120 273 ja 1 124 817.

Negatiivisesti toimivia kondensaatiotuotteita saatui-
na aromaattisista diatsosuoloista ja aktiivisia karbonyyli-
ryhmiä sisältävistä yhdisteistä, edullisesti difenyyli-
amiinidiatsoniumsuoloista ja formaldehydistä saatuja kon-
10 densaatiotuotteita, joita on esitelty esimerkiksi DE-pa-
tenteissa 596 732, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401,
1 142 871, 1 154 123, US-patenteissa 2 679 498 ja 3 050 502
ja GB-patentissa 712 606.

Aromaattisten diatsoyhdisteiden negatiivisesti toimia
15 sekakondensaatiotuotteita, esimerkiksi DE-patentin 20 24 244
mukaan, jolloin kulloinkin vähintään yksi yleistä tyyppiä
 $A(-D)_n$ ja B oleva yksikkö on yhdistetty toisiinsa kaksisi-
doksisen, kondensoitumiskykyisestä karbonyyliyhdisteestä
johdetun välijäsenen avulla. Tällöin määritetään nämä ter-
20 mit seuraavasti: A on vähintään kaksi aromaattista hiili-
ja/tai heterosyklistä rengasta sisältävän yhdisteen tähde,
joka pystyy happamassa väliaineessa kondensoitumaan vähin-
tään yhdessä asemassa aktiivisen karbonyyliyhdisteen kanssa.
D on A-ryhmän yhteen aromaattiseen hiiliatomiin sitoutunut
25 diatsosuoalaryhmä; n on kokonaisluku välillä 1-10; ja B on
diatsoryhmiä sisältämättömän yhdisteen tähde, joka happamas-
sa väliaineessa pystyy kondensoitumaan vähintään molekyylin
yhdessä asemassa aktiivisen karbonyyliyhdisteen kanssa.

DE-patentin 26 10 842 mukaisia positiivisesti toimi-
30 via kerroksia, jotka sisältävät säteilytettäessä happoa luo-
vuttavaa yhdistettä, jossa on vähintään yksi hapon vaikutuk-
sesta lohkeava C-O-C-ryhmä (esimerkiksi ortokarbonihappoes-
teriryhmä tai karbonihappoamidiasetaaliryhmä) ja mahdolli-
sesti sideainetta.

35 Negatiivisesti toimivia kerroksia saatuina fotopolyme-
roituvista monomeereistä, fotoinitiaattoreista, sideaineista

- ja mahdollisesti muista lisäaineista. Monomeereina käytetään tällöin esimerkiksi akryyli- ja metakryylihappoesteraita tai di-isosyanaattien reaktiotuotteita moniarvoisten alkoholien osittaisesterien kanssa, kuten esimerkiksi
- 5 US-patenteissa 2 760 863 ja 3 060 023 ja DE-patenteissa 20 64 079 ja 23 61 041 on esitetty. Fotoinitiaattoreiksi soveltuvat esimerkiksi bentsoiini, bentsoinieetteri, moniytimiset kinonit, akridiinijohdannaiset, fenatsiinijohdannaiset, kinoksaliinijohdannaiset, kinatsoliinijohdannaiset
- 10 tai erilaisten ketonien synergistiset seokset. Sideaineina voidaan käyttää lukuisia, liukenevia orgaanisia polymeerejä, esimerkiksi polyamideja, polyestereitä, alkydihartseja, polyvinyylialkoholia, polyvinyylipyrrolidonia, polyetyleenioksidia, gelatiinia tai selluloosaeettereitä.
- 15 DE-patentin 30 36 077 mukaisia negatiivisista toimivia kerroksia, jotka valonherkkänä yhdisteenä sisältävät diatsosuoalapolykondensaatiotuotetta tai orgaanista atsido-yhdistettä ja sideaineena suurimolekyyllisiä polymeerejä, joissa on sivuasemassa alkenyyli-sulfonyyli- tai sykloalke-
- 20 nyyli-sulfonyyliuretaaniryhmiä.
- Tukimateriaaleille voidaan levittää myös fotopuoli-johtavia kerroksia, joita on esitetty esimerkiksi DE-patenteissa 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046, ja 23 22 047, jolloin muodostuu valolle erittäin herkkiä
- 25 sähköfotograafisia kerroksia.
- Seuraavissa esimerkeissä ovat prosenttiosuudet - ellei toisin ole mainittu - painon mukaan. Paino-osat suhtautuvat tilavuusosiin kuten gramma kuutiosenttimetriin. Levitettävät jäljennyskerrokset ovat johtokykyisillä kantajilla ja
- 30 on ne kytketty - ellei toisin ole mainittu - katodeiksi tasavirtapiiriin. Elektrolyytin lämpötila on - ellei toisin ole mainittu - 25-30°C, kehitettävän kopiomateriaalin etäisyys vastaelektrodista on säännöllisesti 2,75 cm. Virtatiheyden kulku voidaan säännöllisesti esittää seuraavasti: (kts. myös
- 35 esimerkkiä 67) virtatiheys kasvaa aluksi muutamien sekuntien

- aikana määrättyyn arvoon, se pysyy muutamia sekunteja tässä arvossa ja voi sitten elektrolyyttisen kehityksen lähestyessä loppuaan kasvaa hieman uudestaan. Kehitysaika on - ellei toisin ole mainittu - noin 3-15 sekuntia.
- 5 Ellei muuta mainintaa ole annettu, ovat kehitetyt tai kalvosta poistetut kopiomateriaalit valmiita käytettäväiksi.

Esimerkki 1

- Sähkökemiallisesti karhennetulle ja anodisesti hape-
tetulle alumiinikalvolle levitettiin valuttamalla päällyst-
10 täen leveän rakosuuttimen avulla seuraavaa positiivisesti toimivaa valonherkkää liuosta:

- 6,6 paino-osaa kresoli-formaldehydi-novolakkaa (pehmenemisalue 105-120°C DIN-normin 53 181 mukaan),
1,1 paino-osaa naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfonihap-
15 po-(4):n 4-(2-fenylyli-prop-2-yyli)-fenyyliesteriä,
0,6 paino-osaa 2,2'-bis-/naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfonyylioksi-(5)/-dinafyyli-(1,1')-metaania,
0,24 paino-osaa naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfokloridi-(4):ää,
20 0,08 paino-osaa kristalliviolettiä,
91,36 paino-osaa seosta saatuna 4 tilavuusosasta etyleeni-glykolimonometyylietteriä, 5 tilavuusosasta tetrahydrofuraania ja 1 tilavuusosasta etikkahappobutyyliesteriä.
- 25 Tämä levy valotettiin kuvion mukaan ja kehitettiin sitten vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % litiumsulfaattia ja 1 % natriumoktyylisulfaattia (rikkihapon mono-oktyyliesterin natriumsuola) pH-arvossa 3,5 20 voltin jännitteellä 11-14 sekunnin aikana sähkökemiallisesti.

30 Esimerkki 2

Teräsharjalla mekaanisesti karhennetty alumiinikalvo päällystettiin seuraavalla liuoksella ja kuivatettiin sitten kuivaustunnelissa 100°C asti olevassa lämpötilassa:

- 1,15 paino-osaa esteröintituotetta saatuna 1 moolista
35 2,3,4-trihydroksibentsofenonia ja 2 moolista naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappokloridia,

- 7,15 paino-osaa fenoli-formaldehydi-novolakkaa (sisältää 14 % fenolisia OH-ryhmiä ja pehmenemispiste 110-120°C DIN 53 181 mukaan),
- 0,64 paino-osaa 2,2'-bis-/naftokinoni-(1,2)-diatsidi-
- 5 (2)-sulfonyylioksi-(5)/-dinaftyyli-(1,1')-metaania,
- 0,15 paino-osaa kristalliviolettiä,
- 0,08 paino-osaa suodaninkeltaista GGN (C.I. 11021),
- 92,25 paino-osaa seosta, joka sisälsi 40 tilavuusosaa etyleeniglykolimonometyylietteriä ja 50 tilavuus-
- 10 osaa tetrahydrofuraania.
- Tämä levy kehitettiin kuvion mukaisen valotuksen jälkeen vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % litiumsulfaattia ja 1 % natriumoktyylisulfaattia, pH-arvossa 7,5 60 voltin jännitteellä 1-3 sekunnin aikana sähkökemiallisesti.
- 15 Esimerkki 3 ja vertailuesimerkki VI
- Negatiivisesti toimivaa valonherkkää liuosta, joka sisälsi
- 14,00 paino-osaa metyylietakrylaatin ja metakryylihapon sekapolymerisaattia, jonka keskimääräinen molekyylipaino oli 40 000 ja happoluku 90-115,
- 20 14,00 paino-osaa 1,1,1-trimetyloli-etaani-triakrylaattia,
- 2,00 paino-osaa 1,6-dihydroksi-etoksi-heksaania,
- 0,50 paino-osaa 9-p-hydroksifenyyliakridiinia,
- 130,00 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä,
- 25 levitettiin sähkökemiallisesti karhennetulle, anodisesti hapetetulle ja polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydrofiiliseksi tehdylle alumiinikalvolle ja kehitettiin sähkökemiallisesti kuvion mukaan suoritettun valotuksen jälkeen vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % litiumsulfaattia ja 1 %
- 30 natriumoktyylisulfaattia, pH-arvossa 3,5 5-10 sekunnin aikana 10 voltin jännitteellä. Saadun painolaatan laatu on verrattavissa ei-sähkökemiallisesti kehitettyyn laattaan liuoksessa, joka sisälsi
- 15,00 paino-osaa natriummetasilikaattia $\cdot 9H_2O$,
- 35 3,00 paino-osaa polyetyleeniglykolia, jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 6000,

0,6 paino-osaa levuliinihappoa,
 0,3 paino-osaa strontiumhydroksidia $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
 1000,00 paino-osaa vettä,
 jolloin kuitenkin kehitysaika vertailuesimerkissä oli
 5 noin 60 sekuntia.

Esimerkki 4

Sähkökemiallisesti karhennetulle, anodisesti hape-
 tetulle ja polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydro-
 fiiliseksi tehdylle alumiinikalvolle levitettiin seuraava
 10 negatiivisesti toimiva valonherkkä kerros:
 26,75 paino-osaa polyvinyylibutyraalin (molekyylipaino
 70 000 - 80 000 ja sisältäen 71 % vinyylibutyraali-,
 2 % vinyyliasetaatti- ja 27 % vinyylialkoholiksi-
 köitä) ja propenyylisulfonyyli-isosyanaatin reaktio-
 15 tuotteen 8-prosenttista liuosta,
 2,14 paino-osaa 2,6-bis-(4-atsido-bentsoli)-4-metyylisyklo-
 heksanonia,
 0,23 paino-osaa Rhodamin 6 GDN extra,
 0,21 paino-osaa 2-bentsoyylimetyyleeni-1-metyyli- β -nafto-
 20 tiatsiinia,
 100 tilavuusosaa etyleeniglykolimonometyylietteriä,
 50 tilavuusosaa tetrahydrofuraania.

Sähkökemiallinen kehitys suoritettiin liuoksessa,
 joka sisälsi 1,5 % litiumkarbonaattia ja 1 % natriumoktyyli-
 25 sulfaattia, pH -arvossa 8 60 voltin jännitteellä 10-12
 sekunnin aikana. Hankkaamisen jälkeen saatiin käytettäväksi
 sopiva painolaatta.

Esimerkki 5

Sähköfotograafisesti toimiva kerros, joka sisälsi
 30 10,00 paino-osaa 2-vinyyli-5-(4'-dietyyliaminofenyyli)-4-
 (2'-kloorifenyyli)-oksatsolia,
 10,00 paino-osaa styrolin ja maleiinihappoanhydridin seka-
 polymerisaattia (pehmenemispiste 210°C),
 0,02 paino-osaa Rhodamin FB (C.I. 45 170),
 35 300,00 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä,
 levitettiin sähkökemiallisesti karhennetulle, anodisesti

hapatetulle ja polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydrofiiliseksi tehdylle alumiinikalvolle. Tämä kerros varattiin pimeässä koronapurkauksen avulla noin 400 voltin negatiiviseen jännitteeseen. Varattu levy valotettiin jäljennyskamerassa ja sävytettiin sitten sähkövalokuvauksessa tavanomaisten menetelmien mukaan ja kiinnitettiin. Levylle voitiin sitten suorittaa kalvonpoisto 1,5-prosenttisisä litiumkarbonaatin vesiliuoksessa, joka sisälsi 1 % natriumoktyylisulfaattia, 60 voltin jännitteellä 8-12 sekunnin aikana pH-arvolla 8 ja 50°C lämpötilassa 30 sekunnin edeltävän ei-elektrolyyttisen pitoajan jälkeen liuoksessa, ei-kuvakohtien poistamiseksi sähkökemiallisesti.

Esimerkki 6

Esimerkin 5 mukaista sähköfotograafisesti toimiva kerros levitettiin kuivaharjauksella mekaanisesti karhennetulle alumiinilevylle ja sitä käsiteltiin edelleen esimerkin 5 mukaisesti. Kalvonpoisto tapahtui samassa elektrolyytissä samoissa olosuhteissa, kuitenkin ilman edeltävää ei-elektrolyyttistä kehitysvaihetta.

Esimerkki 7

Sähkökemiallisesti karhennetulle, anodisesti hapatetulle ja polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydrofiiliseksi tehdylle alumiinialustalle levitettiin seuraavaa negatiivisesti toimivaa valonherkkää liuosta:

- | | | |
|----|------|---|
| 25 | 1,0 | paino-osaa polykondensaatiotuotetta saatuna 1 moolista 3-metoksidifenyyliamiini-4-diatsoniumsulfaattia ja 1 moolista 4,4'-bis-metoksimetyyli-difenyyli-eetteriä, saostettuna suolana mesityleenisulfonihaposta, |
| 30 | 1,8 | paino-osaa pehmentämätöntä ureahartsia (viskositeetti 65-prosenttisisä butanoli/ksyloli-liuoksessa 20°C lämpötilassa noin 6000 mPas ja happoluku pienempi kuin 3), |
| | 0,4 | paino-osaa kristalliviolettiä, |
| 35 | 98,0 | paino-osaa etyleeniglykolimonometyyli-eetteriä. |

Sähkökemiallinen kehitys suoritettiin vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % natriumfosfaattia ja 3 % etoksi-
loitua, 8 etyleeniyksikköä sisältävää isotridesyylialko-
holia, pH-arvossa 7 käyttämällä 20 voltin jännitettä ja
5 5-7 sekunnin aikana (pH-arvo säädettiin fosforihapolla).
Levy kehittyi kuvion mukaisesti, kuvakohtien täyssävyt
olivat kuitenkin hieman syöpyneet.

Esimerkki 8

Positiivisesti toimivaa valonherkkää liuosta, joka
10 sisälsi
25,0 paino-osaa 2-etyyli-2-butyli-1,3-propaanidiolin
bis-(etyyli-5-butyli-1,3-dioksaani-2-yyli)-eetteriä,
71,0 paino-osaa kresoli-formaldehydi-novolakkaa,
0,7 paino-osaa kristalliviolettiemästä,
15 3,0 paino-osaa 2-(asenaf-5-yyli)-4,6-bis-trikloori-
metyyli-s-triatsiinia,
900,0 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä
levitettiin sähkökemiallisesti karhennetulle ja anodisesti
hapetetulla alumiinikalvolle. Valotuksen jälkeen voidaan
20 kalvo kehittää sähkökemiallisesti vesiliuoksessa, joka
sisältää 3 % litiumsulfaattia ja 1 % natriumoktyylisul-
faattia 15-20 voltin jännitteellä pH-arvossa 3,5.

Esimerkki 9

Esimerkin 3 mukainen laatta kehitettiin 6-prosentti-
25 sessa natriumlauryylisulfaattiliuoksessa sähkökemiallisesti
pH-arvossa 4.

Esimerkki 10

Kuivaharjauksella mekaanisesti karhennettu ja anodi-
sesti hapetettu alumiinikalvo päällystettiin positiivisesti
30 toimivalla valonherkällä liuoksella, joka sisälsi seuraavia
aineosia:

1,6 paino-osaa esteröintituotetta saatuna 1 moolista
2,3,4-trihydroksibentsofenonia ja 2 moolista nafto-
kinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-5-sulfonihappokloridia,
35 0,9 paino-osaa 2,2'-bis-/naftokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-
sulfonyylioksi-(5)/-dinaftyyli-(1,1')-metaania,

- 6,4 paino-osaa kresoli-formaldehydi-novolakkaa (pehmenispiste 105-120°C DIN-normin 53 181 mukaan),
90,1 paino-osaa seosta saatuna 4 tilavuusosasta etyleeni-glykolimonometyylietteriä, 5 tilavuusosasta tetrahydrofuraania ja 1 tilavuusosasta etikkahappobutyyliesteriä.

Tämä päällystetty kalvo kehitettiin vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % ammoniumfosfaattia ja 1 % natriumoktyylisulfaattia, pH-arvossa 7,5 (typpihapolla säädettyinä), sähkökemiallisesti.

Esimerkit 11-61

Eräitä edelläesitettyjä kopiomateriaaleja kehitettiin seuraavassa taulukossa esitetyissä liuoksissa sähkökemiallisesti. Olosuhteet on myös ilmoitettu taulukossa.

Taulukko

Esim.	Kopiomateriaalin tyyppi	Vesipitoinen elektrolyytti tyyppi	Pitoisuus-%	Tensidi tyyppi	Pit.-%	pH- arvo	Huomautuksia
11	Esim. 1 mukainen valonherkkä kal- vo. Alusta lisäk- si hydrofilioitu PVPS-vesiliuok- sella	Na-tiosulfaat- ti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	3,5	-
12	kts.esim. 6	Na-sulfaatti	3	"	1	2,5	lämpötila 40°C
13	kts.esim. 5	NH ₄ -fosfaatti	3	etoksiloitu iso- tridesyylialko- holi, 8 etyleeni- oksidiyksikköä	3	8	" 45°C
14	kts.esim. 3	Li-sulfaatti	3	stearyyliammonium- kloridi/etyleeni- oksidi-liitännäis- tuote, 5 etyleeni- oksidiyksikköä	0,6	4	-
15	kts.esim. 2	Al-sulfaatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	8	-
16	kts. esim. 1	Na-sulfaatti	3	"	1	2,5	-
17	kts. esim. 3	"	3	"	1	2,5	-
18	kts. esim. 6	Na-fosfaatti	3	-	-	3-4	lämpötila 45-55°C pH-arvo säädetty fosforihapolla
19	kts. esim. 2	Na-nitraatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	3	-
20	kts. esim. 11	Na-nitraatti	3	"	1	2,5	-

Esim.	Kopiomateriaalin tyyppi	Vesipitoinen elektrolyytti tyyppi	Pitoisuus-%	Tensidi tyyppi	Pit.-%	pH-arvo	Huomautuksia
21	kts. esim. 3	Na-bromidi	3	Na-oktyylisulfaatti	1	6	-
22	kts. esim. 2	Na-fosfaatti	3	-	-	7	pH-arvo säädetty typpihapolla
23	esim. 1 mukainen kerros, alusta kromattua terästä	Na-vetykarbonaatti	3	etoksiloitu tridesyylialkoholi, 8 etyleenioksidiyksikköä	3	4	-
24	kts. esim. 3	Na-nitraatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	3	-
25	kts. esim. 2	Na-bromidi	3	Na-oktyylisulfaatti	1	3	-
26	kts. esim. 23	Na-fosfaatti	3	etoksiloitu isotri-desyylialkoholi, 8 etyleenioksidiyksikköä	3	8	-
27	kts. esim. 3	Li-sulfaatti	3	rikkihappomono-(7-etyyli-2-metyyli-undesyyli-4-esterin Na-suola	1	4	-
28	kts. esim. 2	Na-kloridi	3	Na-oktyylisulfaatti	1	6	-
29	kts. esim. 11	Li-sulfaatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	3,5	-
30	kts. esim. 3	Na-kloridi	3	Na-oktyylisulfaatti	1	6	-
31	kts. esim. 2	Na-vanadaatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	9,5	-

Esim.	Kopiomateriaalin tyyppi	Vesipitoinen elektrolyytti tyyppi	Pit. (%)	Tensidi tyyppi	Pit. (%)	pH- arvo	Huomautuksia
32	kts. esim. 11	Li-sulfaatti	3	rikkihappomono- (7-etyyli-2-metyyliundesyyl-4)-esterin Na-suola	1	4	-
33	kts. esim. 5	Na-kloridi	3	Na-oktyylisulfaatti	1	4	Oksidikerros heikosti syöpynyt
34	kts. esim. 2	Na-lauryylisulfaatti	6	-	-	4	-
35	kts. esim. 11	Na-nitraatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	4	-
36	kts. esim. 3	Na-nitraatti	3	etoksiloitu isotri- desyylialkoholi, 8 etyleenioksidiyksikköä	3	4	-
37	kts. esim. 2	Li-sulfaatti	3	stearyyliammonium- kloridi/etyleenio- ksidi-liitännäis- tuote, 5 etyleeni- oksidisyksikköä	0,6	7	-
38	kts. esim. 2	NH ₄ -fosfaatti	3	Na-desyylisulfaatti	1	9	-
39	kts. esim. 23	Na-nitraatti	3	etoksiloitu isotri- desyylialkoholi, 8 etyleenioksidiyksikköä	3	4	-
40	kts. esim. 3	Na-fosfaatti	3	"	3	7-8	pH-arvo säädetty fosforihapolla

Esim.	Kopiomateriaalin tyyppi	Vesipitoinen elektrolyytti tyyppi	Pit. (%)	Tensidi	Pit. (%)		Huomautuksia
					Tyyppi	pH-arvo	
41	kts. esim. 2	Na-fosfaatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	7	pH-arvo säädetty fosforihapolla
42	kts. esim. 3	NH ₄ -sulfaatti	3	"	1	3	-
43	kts. esim. 2	Mg-sulfaatti	3	"	1	6	-
44	kts. esim. 2	"	3	"	1	2,5	pH-arvo säädetty fosforihapolla
45	kts. esim. 2	Na-vetykarbonaatti	3	etoksiloitu isotri-desyylialkoholi, 8 etyleenioksidiksi-üksikköä	3	8	-
46	kts. esim. 2	Na-asetaatit	3	"	3	4,5	-
47	kts. esim. 1	Li-sulfaatti	3	stearyyliammonium-kloridi/etyleeni-oksidi-liitännäistuote, 5 etyleeni-oksidiyksikköä	0,6	5	-
48	kts. esim. 2	Na-vetykarbonaatti	3	etoksiloitu isotri-desyylialkoholi, 8 etyleenioksidiksi-üksikköä	3	4	-
49	Esim. 1 mukainen valonherkkä kalvo kantaja karhennettu harjaamalla ja hioamalla mekaanisesti	Na-kloridi	3	"	3	6	-
50	kts. esim. 2	Na-boraatti	3	etoksiloitu isotridesyylialkoholi, 8 etyleenioksidiksi-üksikköä	3	3,5	-
51	kts. esim. 49	Na-nitraatti	3	"	3	4	-
52	kts. esim. 2	Na-fosfaatti	3	"	3	7	pH-arvo säädetty fosforihapolla, vaihtovirta 40 V, 50 Hz

Esim.	Kopiomateriaa- lin tyyppi	Vesipitoinen elektrolyytti tyyppi	Pit. (%)	Tensidi Tyyppi	Pit. (%)	pH-arvo	Huomautuksia
53	kts. esim. 2	Li-sulfaatti	3	Na-oktyylisulfaatti	1	3	vaihtovirta 40 V, 50 Hz
54	kts. esim. 3	"	3	"	1	3	"
55	kts. esim. 2	"	3	"	1	3	vaihtovirta 0,5 Hz
56	kts. esim. 2	"	3	"	1	3	vaihtovirta 5 Hz
57	kts. esim. 2	"	3	"	1	3	vaihtovirta 500 Hz
58	kts. esim. 2	NH ₄ -fosfaatti	3	"	1	7,5	-
59	kts. esim. 3	tetraetyyli- ammonium- hydroksidi	3	etoksiloitu isotri- desyylialkoholi, 8 etyleenioksidiksiä	3	3	pH-arvo säädet- ty fosforihapolla
60	kts. esim. 3	boorihappo	3	Na-oktyylisulfaatti	1	2,5	lämpötila 50°C
61	kts. esim. 3	etikkahappo	3	"	1	2,5	"

Esimerkki 62

Sähkökemiallisesti karhennettu, anodisesti hape-
tettu ja polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydrofii-
liseksi tehty alumiinikalvo päällystettiin seuraavalla ne-
5 gatiivisesti toimivalla valonherkällä liuoksella:

- 2,00 paino-osaa styroli/maleiinihappoanhydridi-sekapoly-
merisaattia (1:1, molekyylipaino 50 000), jonka oli
annettu reagoida hydroksietyyliimatakrylaatin kanssa,
2,00 paino-osaa diuretaania saatuna 2 moolista glyseriini-
10 dimetyyliakrylaattia ja 1 moolista heksametyleenidi-
isosyanaattia,
0,70 paino-osaa 9-fenyyli-akridiinia,
0,07 paino-osaa samaroni-laivastonsinistä,
32,00 paino-osaa butanonia,
15 12,00 paino-osaa etikkahappobutyyliesteriä.

Valotuksen jälkeen suoritettiin sähkökemiallinen
kehitys vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % ammoniumsulfaattia
ja 1 % natrium-oktyylisulfaattia, pH-arvossa 4 ja 40 voltin
jännitteellä 4-6 sekunnin aikana.

20 Esimerkki 63

Esimerkin 62 mukainen levy kehitettiin sähkökemialli-
sesti vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % natriumnitraattia ja
3 % etoksiloitua isotridesyylialkoholia, jossa oli 8 etylee-
nioksidi-yksikköä, pH-arvossa 4.

25 Esimerkki 64

Sähkökemiallisesti karhennettu ja anodisesti hape-
tettu alumiinikalvo päällystettiin sähköfotograafisesti toi-
mivalla liuoksella, jonka koostumus oli:

- 10,00 paino-osaa 2,5-bis-(4'-dietyyliaminofenyyli)-1,3,4-
30 oksidiatsolia,
10,00 paino-osaa styrolin ja maleiinihappoanhydridin seka-
polymerisaattia (pehmenemispiste 210°C),
0,02 paino-osaa Rhodamin FB (C.I. 45170),
300,00 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä.

35 Päällystetty laatta varattiin koronapurkauksen avulla
noin 400 voltin negatiiviseen jännitteeseen ja valotettiin

originaalifilmin avulla. Muodostunut sähköstaattinen kuva tehtiin näkyväksi pölyttämällä sille noella värjättyä hartsia ja kiinnitettiin lämmittämällä 150°C lämpötilassa pyyhkimistä kestäväksi sähkökopioksi. Kalvonpoisto kuvaa

5 sisältämättömistä kohdista suoritettiin sähkökemiallisesti vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % ammoniumfosfaattia ja 3 % etoksiloitua isotridesyylialkoholia, joka sisälsi 8 etyleenioksidisyksikköä, pH-arvossa 8.

Esimerkki 65

- 10 Kromattu kuparikalvo päällystettiin seuraavalla negatiivisesti toimivalla, valonherkällä liuoksella:
- 0,25 paino-osaa polyvinyyliasetaattia (viskositeetti 2200 mPa.s Höppler'in mukaan 20-prosenttisessa etikkahappoetyyliesteriliuoksessa 20°C :ssa),
- 15 0,75 paino-osaa polyvinyyliasetaattia (40 mPa.s),
- 4,00 paino-osaa fenoli-formaldehydi-novolakkaa (pehmenemispiste $110-120^{\circ}\text{C}$ DIN-normin 53 181 mukaan),
- 1,00 paino-osaa sykloheksanonin ja formaldehydin kondensointituotetta (pehmenemispiste $75-90^{\circ}\text{C}$),
- 20 3,00 paino-osaa nafrokinoni-(1,2)-diatsidi-(2)-sulfonylhappo-(4):n 4-(2-fenyyliprop-2-yyli)-fenyyliesteriä,
- 0,20 paino-osaa kristalliviolettiä,
- 88,80 paino-osaa etyleeniglykolia,
- 2,00 paino-osaa tislattua vettä
- 25 ja kehitettiin sähkökemiallisesti valotuksen jälkeen vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % litiumsulfaattia ja 1 % natrium-oktyylisulfaattia, pH-arvossa 3.

Esimerkki 66

- Kuivaharjattu alumiinikalvo päällystettiin nestemäisellä fotoresistikerroksella, jonka koostumus oli:
- 30 4 paino-osaa krefoli-formaldehydi-novolakkaa (sulamisalue $105-120^{\circ}\text{C}$ DIN-normin 53 181 mukaan),
- 1 paino-osa 4,4'-bis-hydroksifenyylihalidienahappo-2-etoksietyyliesterin bis-naftokinoni-1,2-diatsidi-5-sulfonylhappoesteriä,
- 35 40 osaa metyylietyyliketonia.

Kuvion mukaan suoritettun valotuksen jälkeen suoritettiin sähkökemiallinen kehitys vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % litiumsulfaattia ja 1 % natriumoktyylisulfaattia, pH-arvossa 3.

5 Esimerkki 67

Esimerkin 3 mukainen levy kehitettiin sähkökemiallisesti 30 voltin jännitteellä (tasavirta) 10 sekunnin aikana vesiliuoksessa, joka sisälsi 3 % litiumsulfaattia ja 1 % natriumoktyylisulfaattia, pH-arvossa 3. Virtatiheys kasvoi aluksi 5 sekunnin aikana arvoon noin 25 A/dm^2 , pysyi tässä arvossa sitten 3 sekuntia ja kasvoi viimeisten kahden sekunnin aikana jälleen hieman.

Esimerkki 68

Esimerkin 3 mukainen levy kehitettiin sähkökemiallisesti selluloosahydraattiin perustuvaa vaahtokangasta käyttäen, joka oli kyllästetty 3 % litiumsulfaattia ja 1 % natriumoktyylisulfaattia sisältävällä vesiliuoksella ja joka toimi elektrolyytin varaajana, jolloin kyllästetty vaahtokangas oli sijoitettu grafiittielektrodin ja kehitettävän levyn väliin. Kehitys suoritettiin pH-arvossa 3 jännitteellä 15 voltia 3-6 sekunnin aikana.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä valotettujen, valonherkkien jäljennyskerrosten kehittämiseksi vesipitoisiin elektrolyytteihin
5 perustuvan kehitteen avulla, t u n n e t t u siitä, että kerroksen kuvaa sisältämättömät kohdat poistetaan sähkökemiallisen käsittelyn avulla.
2. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vesipitoisen elektrolyytin pH-
10 arvo on alueella 2,0-10,0.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen elektrolyytti sisältää vähintään yhtä orgaanisen tai epäorgaanisen hapon suolaa pitoisuudella, joka ulottuu 0,1 painoprosentista
15 kulloisenkin suolan liuoksen kyllästysarvoon saakka.
4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen elektrolyytti sisältää tensidiä pitoisuuden ollessa 0,1-5 painoprosenttia.
5. Jonkun patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä,
20 t u n n e t t u siitä, että sähkökemiallinen käsittely suoritetaan tasa- tai vaihtovirralla virtatiheydellä 1-100 A/dm² 20-70°C lämpötilassa.
6. Jonkun patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kehitettävä jäljennyskerros on
25 osana kopiomateriaalista sähköisesti johtavan tukimateriaalin kanssa.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehitettävä jäljennyskerros on osana offsetpainolaatasta ja tukialustalle levitettyinä fotore-
30 tinä.

Patentkrav:

1. Förfarande för framkallning av exponerade, ljuskänsliga reproduktionsskikt med en framkallare på basis av en vattenhaltig elektrolyt, k ä n n e t e c k -
5 n a t därav, att skiktdelarna som ej ger någon bild, avlägsnas genom elektrokemisk behandling.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den vattenhaltiga elektrolytens
10 pH-värde ligger i området 2,0-10,0.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att den vattenhaltiga elektro-
lyten innehåller åtminstone ett salt av en organisk eller
oorganisk syra i en koncentration av från 0,1 vikt-% upp
15 till lösningens mättningsgräns för det ifrågavarande sal-
tet.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3,
k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenhaltiga elektro-
lyten innehåller en tensid i en koncentration av 0,1-5
20 vikt-%. 5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4,
k ä n n e t e c k n a t därav, att den elektrokemiska
behandlingen utföres med en lik- eller växelström, vilken
har en strömtäthet av 1-100 A/dm², och vid en temperatur
av 20-70°C.
- 25 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det framkallningsbara
reproduktionsskiktet föreligger som del av kopiermaterial
med ett elektriskt ledande bärarmaterial.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
30 t e c k n a t därav, att det framkallningsbara reproduk-
tionskiktet föreligger som del av en offsettryckplatta
eller som på ett bärarmaterial anbringad fotoresist.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI P 33073 B41C 1/00

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. sek. al. Offentliga meddelanden) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

EP

Allekirjoitus