

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 823414 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application **823414**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
G03C 5/24
G03F 7/26

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.10.1982**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.10.1982**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.04.1983**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

09.10.1981 DE P_3140186.4

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schell, Loni, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 •Frass, Werner, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Gros, Inge, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Valotettujen negatiivi-työskentelevien jäljennöskerrosten kehitin ja menetelmä tällaisten kerrosten kehittämiseksi.

Framkallare för exponerade, negativt arbetande reproduktionsskikt och förfarande för framkallning av dylikaskikt.

Valotettujen negatiivi-työskentelevien jäljennöskerrosten
kehitin ja menetelmä tällaisten kerrosten kehittämiseksi

Keksintö koskee kehitintä, joka sopii käytettäväksi
negatiivi-työskentelevien valotettujen jäljennöskerrosten
5 kehittämiseen, jotka jäljennöskerrokset voivat sisältää
myös orgaanista sideainetta.

Valoherkkiä jäljennöskerroksia käytetään esimerkiksi
valmistettaessa offset-painolaattoja tai fotoresistejä
(joita molempia nimitetään seuraavassa jäljennösmateriaa-
10 leiksi), jolloin niiden käyttäjä tai teollinen valmistaja
tuottaa ne tavallisesti kerroskantimelle. Näiden jäljennös-
materiaalien kerroskantimina käytetään metalleja, kuten
sinkkiä, magnesiumia, kromia, kuparia, messinkiä, terästä,
piitä, alumiinia tai näiden metallien yhdistelmiä, muovi-
15 kalvoja, paperia tai sen kaltaisia materiaaleja. Näille
kerroskantimille voidaan muodostaa valonherkkä jäljennös-
kerros ilman muuntavaa esikäsittelyä; kuitenkin edullisem-
min suoritetaan ensin pinnan muuntaminen esimerkiksi mekaa-
nisesti, kemiallisesti ja/tai sähkökemiallisesti karheutta-
20 malla, hapettamalla ja/tai käsittelemällä hydrofiiliseksi
tekevillä aineilla (esim. käsiteltäessä offsetpainolaatto-
jen kantimia). Tavalliset jäljennöskerrokset sisältävät ai-
nakin yhden valonherkän yhdisteen ohella useimmiten orgaa-
nista sideainetta (hartseja tms.) ja mahdollisesti vielä
25 pehmittiä, pigmenttejä, väriaineita, pinta-aktiivisia ai-
neita, herkistimiä, kiinnittymistä edistäviä aineita, indi-
kaattoreita ja muita tavanomaisia apuaineita. Jäljennös-
kerrokset kehitetään valotuksen jälkeen kuvan muodostami-
seksi, ja näin saadaan esimerkiksi painolaatta tai fotoresisti.
30 Negatiivi-työskentelevän jäljennöskerroksen kehitti-
men tulee pystyä liuottamaan pois valotetusta kerroksesta
ne kerroksenosat, joihin sähkömagneettinen säteily (esim.
valo) ei ole vaikuttanut (jotka myöhemmin ovat kuvan valkoi-
sia osia), ilman että kerroksen säteilyn vaikuttamissa
35 osissa myöhemmin (kuvaosat) tapahtuu olennaisia muutoksia.

Edustavana esimerkkinä mainittavassa DE-hakemusjulkaisussa 2 065 732 (= US-patenttijulkaisu 3 867 147) esitetään sopiviksi kehittimiksi esimerkiksi vesi, vesi/-orgaaninen liutin-seokset, suolojen vesiliuokset, happojen vesiliuokset, emäksiset vesiliuokset ja laimentamattomat orgaaniset liuottimet, joihin on mahdollisesti lisätty pinta-aktiivisia aineita ja/tai hydrofiiliseksi tekeviä aineita. Tässä julkaisussa on esimerkeissä esitetty pääasiassa seuraavia aineksia sisältäviä kehittämiä: vesi, Na-lauryylisulfaatti, Na-sulfaatti, viinihappo ja mahdollisesti bentsyylialkoholi; muut kehittimet sisältävät seuraavia tai koostuvat seuraavista: isopropanoli, n-propanoli, n-propyyliasetatti, polyakryylihappo, 1,1,1-trikloorietaani, aseton ja etyleeniglykolimonometyleenieetteri. Tähän asti tunnetut parhaiten vaikuttavat negatiivi-työskentelevien jäljennöskerrosten kehittimet sisältävät kuitenkin säännöllisesti myös pinta-aktiivisia aineita, jolloin varsinkin koneellisessa kehityksessä esiintyy kehittimen vaahtomaista.

Edellä mainittujen kehittämissä lisäksi on tekniikan tasoa edustavista julkaisuista tullut tunnetuksi:

DE-kuulutusjulkaisussa 1 193 366 (= US-patenttijulkaisu 3 201 241) on kuvattu positiivi-työskentelevän jäljennöskerroksen vesipitoinen kehitin, joka alkalisesti vaikuttavien komponenttien ja kationin, kuten Be^{2+} , Hg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} tai La^{3+} (anioneina mainitaan mm. alifaattisten karboksyylihappojen anioneja) lisäksi sisältää kompleksinmuodostajaa ja/tai hydrofiilistä polymeeria. Kompleksinmuodostajina mainitaan pitkässä yhdisteluettelossa myös salisyylisulfaatti (2-hydroksibentsoesihappo); näiden kehittimien pH-arvojen tulee olla 10,5-12,2, edullisesti 10,9-11,5. Kompleksinmuodostajaa tulee sisältyä kehitinmeen 0,001-0,25 paino-%, edullisesti 0,07-0,1 paino-%.

DE-hakemusjulkaisusta 2 353 992 (= US-patenttijulkaisu 4 147 545) tunnetaan negatiivi- ja positiivi-työskentelevän jäljennöskerroksen vesipitoinen kehitin,

joka sisältää happamen orgaanisen yhdisteen litiumsuolaa ja/tai amfoteerista pinta-aktiivista ainetta. Sopivista litiumsuoloista on pitkässä luettelossa mainittu mm. myös Li-bentsoaatti, Li-naftenaatti ja Li-asetyyllisalisylaatti.

5 DE-hakemusjulkaisun 2 504 130 mukaan positiivi- tai negatiivi-työskentelevien jäljennöskerrosten kehittäminen suoritetaan 35-80°C:ssa kehittimillä, joiden kiehumispiste (kp₇₆₀) on yli 80°C. Kehitin voi sisältää mm. orgaanista liuotinta, alkalisesti vaikuttavaa komponenttia, anionista tai ei-ionista pinta-aktiivista ainetta, vettä ja/tai vaahdonestoainetta, jolloin viimeainittuihin lasketaan kuuluvaksi myös 0,1-5 paino-%:n osuus bentsoehappoa.

10 DE-hakemusjulkaisussa 2 934 897 (= W0-hakemusjulkaisu 79/00593) on kuvattu negatiivi-työskentelevien jäljennöskerrosten desensibilointiliuos, joka sisältää a) 2-50 paino-% substituoitua bentsoehappoa, substituoitua bentseenisulfonihappoa tai -fosfonihappoa tai näiden happojen vastaavaa suolaa ja b) 5-60 paino-% kalvonmuodostajaa, jona on alifaattinen polyoli, sen monoesteri tai alkalisuola. Sopivina komponentteina a) mainitaan Na-bentsoaatti, 20 4-hydroksibentsoehappo tai 4-aminobentsoehapon kalium- tai natriumsuola; desensibilointiliuoksen ilmoitetaan sopivan myös mainittujen kerrosten kehittämiseen.

25 EP-hakemusjulkaisusta 0 033 232 tunnetaan negatiivi-työskentelevien jäljennöskerrosten kehitin, joka sisältää a) 20-300 g/l alifaattisen, korkeintaan 9 C-atomia sisältävän karboksyylihapon suolaa, b) ei-ionista pinta-aktiivista ainetta ja mahdollisesti c) 20-300 g/l aromaattisen karboksyylihapon suolaa; sopivaksi komponentiksi c) mainitaan bentsoehapon tai tolueenikarboksyylihapon suolat.

30 Useilla tunnetuilla kehittimillä on kuitenkin haittana suhteellisen korkea pH-arvo, jonka vaikutuksesta esimerkiksi monilla painolaattakanninmateriaaleilla oleva alumiinioksidikerros voi syöpyä, tai ne sisältävät orgaanisia liuottimia, jolloin kehitystyössä ei riittävästi tule huomioiduksi ympäristöystävällisyys. Tähän asti tunnetut alifaattisten tai aromaattisten karboksyylihappojen

suolat pystyvät tosin kehittämään jotakin jäljennöskerroksia; niitä käytettäessä esiintyy kuitenkin sideaineita sisältävien kerrosten kehityksessä ongelmia. Lisäämällä kehitysprosessiin tiettyjä pinta-aktiivisia aineita voidaan tosin kehitysprosessin kulkua auttaa, näin varsinkin käsin tai kyveteissä kehitettävien jäljennöskerrosten ollessa kyseessä, mutta näitä kehittämiä käytettäessä automattisissa kehityskoneissa esiintyy usein vaahtoamista.

Keksinnön tarkoituksena on siten esittää vesipitoinen negatiivi-työskentelevien jäljennöskerrosten kehityksessä käytettävä kehitin, jonka ei tarvitse sisältää orgaanista liuotinta ja joka sopii myös orgaanisia sideaineita sisältäville kerroksille ja jolla on vain vähäinen vaahtoamistaipumus.

Keksinnön lähtökohtana ovat tunnetut valotettujen valonherkkien, negatiivi-työskentelevien, mahdollisesti orgaanisia sideaineita sisältävien jäljennöskerrosten kehitimet, jotka perustuvat veteen ja substituoidun aromaattisen karboksyylihapon suolaan. Keksinnön mukaiselle kehitimelle on tunnusomaista, että se sisältää 5-60 paino-% vähintään yhtä aromaattisen karboksyylihapon suolaa, jossa substituentit sijaitsevat välittömästi karboksyyli-ryhmän vieressä, ja substituentteina on aminoryhmä, hydroksiryhmä ja/tai kloori tai bromi.

Eräässä keksinnön mukaisessa edullisessa kehitimessä on 10-30 paino-% mainittuja suoloja. Sopivia suoloja ovat esimerkiksi monokarboksyylihappojen, varsinkin 2-hydroksibentsoehapon (=salisyylihappon), 2-aminobentsoehapon (=antraniilihappon), 2-klooribentsoehapon, 2,6-dihydroksibentsoehapon ja 2-hydroksinaftaleeni-3-karboksyylihapon suolat. Kationeina tulevat kysymykseen mahdollisimman vesiliukoisten suolojen kationit, varsinkin Na^+ -, NH_4^+ - tai K^+ -kationi, mutta myös orgaanisten amiinien, kuten etanoliamiinien tai etyleenidiamiinin kationit.

Muina komponentteina keksinnön mukainen vesipitoinen kehitin voi sisältää myös ei-ionisia ja varsinkin anio-

nisia pinta-aktiivisia aineita 0,01-10 paino-% ja apuai-
 neita, kuten kompleksinmuodostajia (sekvestrointiaine)
 tai vaahdonestoaineita, vaikkeivät nämä periaatteessa
 olekaan keksinnön mukaisen kehittimen kehitysvaikutuksen
 5 kannalta välttämättömiä. Sopivia pinta-aktiivisia aineita,
 jotka voivat osittain toimia kehitysprosessin tasalaatui-
 suutta ja nopeutta edistävinä aineina, ovat varsinkin sel-
 laisten rikkihappomonoalkyyliesterien, joiden alkyyli-ryhmis-
 sä on 7-14 C-atomia, alkali- ja ammoniumsuolat. Kompleksin-
 10 muodostajina, jotka voivat esimerkiksi estää vedessä olevien
 mahdollisten useampi-arvoisten kationien (esim. Ca^{2+}) haital-
 lisen vaikutuksen ("kalkkisaippuan" muodostus) substituoi-
 tujen aromaattisten karboksyylihappojen suoloihin, voidaan
 mainita varsinkin fosfaatit (esim. polyfosfaatit), mutta
 15 myös muita kompleksinmuodostajia, kuten sitruunahappoa
 tai etyleenidiamiinitetraetikkahappoa voidaan käyttää. Kek-
 sinnön mukaisen kehittimen pH on yleensä 7-13, edullisesti
 7-11. pH-arvon säätämiseksi seoksessa, joka jo sisältää
 substituoitujen aromaattisten karboksyylihappojen suoloja
 20 ja/tai seoksessa, joka sisältää happoa, joka on muutettava
 vastaavaan suolamuotoon, voidaan käyttää monia erilaisia
 emäksisesti reagoivia yhdisteitä, joita ovat varsinkin
 alkalihydroksidien, etanoliamiinien, etyleenidiamiinin,
 alkalifosfaattien tai -polyfosfaattien vesiliuokset.

25 Keksinnön kohteena on lisäksi negatiivi-työskente-
 levän jäljennöskerroksen kehitysmenetelmä, jossa menetel-
 mässä valotettua, mahdollisesti orgaanista sideainetta
 sisältävää jäljennöskerrosta käsitellään vettä ja subs-
 tituidun aromaattisen karboksyylihapon suolaa perusainei-
 30 na sisältävällä kehittimellä. Keksinnön mukaiselle menetel-
 mälle on siten tunnusomaista, että jäljennöskerrosta käsi-
 tellään vesipitoisella kehittimellä, joka sisältää edellä
 esitettetyjä suoloja. Keksinnön mukaista menetelmää käy-
 tetään varsinkin sellaisten jäljennöskerrosten kehittämi-
 35 seen, jotka sisältävät polymeerista orgaanista sideainetta,
 jossa on asetaali-, anhydridi-, amidi- (varsinkin ureylee-

ni-) ja/tai karboksyyli-ryhmiä tai valonherkkänä yhdisteenä diatsoniumsuola-polykondensaatiotuotetta. Tällaisia mainittuja sideaineita ovat esimerkiksi styreenin ja maleiinihappoanhydridin sekapolymeerit, polyvinyylilibutyraalit, polyvinyyliformaalit, polymeeristen polyhydroksiyhdisteiden ja sulfonyyli-isosyanaattien reaktiotuotteet, metyyylimetakrylaatin ja metakryylihapon sekapolymeerit tai ureahartsit.

Keksinnön mukaiset kehittimet soveltuvat myös polymeerisia orgaanisia sideaineita sisältävien negatiivityöskentelevien jäljennöskerrosten kehittämiseen puhtaasti ilman kuvan syöpymistä tai siirtymistä. Lisäksi niitä käytettäessä ei esiinny esim. orgaanisten liuottimien tislauksesta johtuvia suurempia ympäristöongelmia ja keksinnön mukaisia kehittämiä voidaan käyttää ilman suurempaa vaahdonmuodostusta myös automaattisissa käsittelykoneissa. Kehittämiä voidaan myös käyttää jo pH-arvoissa lähellä neutraalipistettä.

Kehitettävä jäljennöskerros on varsinkin osana (valonherkkä kerros) offset-painolaattaa tai kanninmateriaalille saatettua resistiä (fotoresist-kerros). Kanninmateriaaleina tulevat kysymykseen esimerkiksi sinkkiin, kromiin, magnesiumiin, kupariin, messinkiin, teräkseen, piihin, alumiiniin tai näiden metallien yhdistelmiin perustuvat tai myös muoviin paperiin tai niihin verrattaviin aineksiin perustuvat materiaalit. Nämä voidaan varustaa sopivalla jäljennöskerroksella ilman mitään erityistä modifioivaa esikäsittelyä: on kuitenkin edullista suorittaa päällystys vasta pinnan modifioinnin jälkeen, kuten mekaanisen, kemiallisen tai sähkökemiallisen karheutuksen jälkeen, hapetuksen ja/tai hydrofilointiaineella käsittelyn jälkeen (varsinkin offset-painolevyjen kantimien ollessa kyseessä).

Erityisen sopivia alusta-aineita offset-painolaattoille ovat alumiiniset tai alumiiniseöksestä valmistetut. Tällaisia ovat esimerkiksi:

- 35 - "Puhdas alumiini" (DIN-Werkstoff nro 3.0255), joka sisältää $\geq$ 99,5 % Al ja seuraavia sallittuja epäpuhtauksia yhteensä 0,5 %); 0,3 % Si, 0,4 % Fe, 0,03 % Ti, 0,02 %

Cu, 0,07 % Zn ja 0,03 % muita, tai

- "Al-seos 3003" vastaa määritelmää DIN-Werkstoff nro 3.0515), joka sisältää $\geq 98,5$ % Al ja seosaineina 0-0,3 % Mg ja 0,8-1,5 % Mn sekä sallittuina epäpuhtauksina 0,5 % Si, 0,5 % Fe 0,2 % Ti, 0,2 % Zn, 0,1 % Cu ja 0,15 % muita.

Painolaattojen alumiinikantimien materiaalit karheutetaan usein ennen valonherkän kerroksen muodostamista mekaanisesti (esim. harjaamalla ja/tai hionta-ainekäsittelyllä), kemiallisesti (esim. syövyttämällä) tai sähkökemiallisesti (esim. vaihtovirtakäsittelyllä HCl- tai HNO₃-vesiliuoksessa. Karheutetun pinnan keskimääräinisen karheussyvyys R_z on tällöin noin 1-15 μ m, varsinkin 4-8 μ m.

Karheussyvyys on määriteltä lokakuussa 1970 julkaistussa DIN 4768 normissa, jossa se määritellään viiden toisiinsa rajoittuvan yksittäisen mittausviivan kohdalla mitatun yksittäisen karheutussyvyiden aritmeettiseksi keskiarvoksi.

Edullisesti käytetyn sähkökemiallisen karheusmenetelmän jälkeen suoritetaan mahdollisesti lisäkäsittelynä alumiinin anodinhapetus, jolla esimerkiksi kanninmateriaalin irroitus- ja kiinnipito-ominaisuuksia saadaan parannettua. Anodihapetukseen voidaan käyttää tavanomaisia elektrolyyttejä, kuten H₂SO₄, H₃PO₄, H₂C₂O₄, amidosulfonihappoa, sulfomeripihkahappoa, sulfosalisyylihappoa tai niiden seoksia. Viitteenä voidaan mainita esimerkiksi seuraaviin standardimenetelmiin, joissa käytetään rikkihappoa sisältäviä vesipitoisia elektrolyyttejä alumiinin anodihapetukseen (esim. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Francke Verlag - Bern, 1948, sivut 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen, G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, sivulta 395 eteenpäin ja sivut 518-519; W. Hübner jx C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3.painos, sivulta 137 eteenpäin):

- Tasavirta-rikkihappomenetelmä, jossa hapetus suoritetaan anodisesti vesipitoisessa elektrolyytissä, joka sisältää tavallisesti noin 230 g H_2SO_4 1 litras-
sa liuosta. 10-22°C:ssa virrantiheydellä
5 0,5-2,5 A/dm² 10-60 minuutin aikana. Vesipitoisen elektrolyytin rikkihappokonsentraatio voidaan tällöin alentaa 8-10 paino-%:iin H_2SO_4 (noin 100 g H_2SO_4 /l) tai myös korottaa 30 paino-%:iin (365 g H_2SO_4 /l) ja suuremmaksi.
- 10 - "Kova-anodisointi" suoritetaan H_2SO_4 -vesielektrolyytissä, jonka konsentraatio on 166 g H_2SO_4 /l (eli noin 230 g H_2SO_4 /l, lämpötilassa 0-5°C virrantiheydellä 2-3 A/dm² kasvavalla jännitteellä, joka on aluksi noin 25-30 V ja käsittelyn lopussa noin
15 40-100 V, käsittelyajan ollessa 30-200 min.
- Edellä mainittujen anodihapetusmenetelmien lisäksi voidaan painolaattakanninmateriaalin anodihapetukseen käyttää myös seuraavia menetelmiä: alumiinin anodihapetus vesipitoisessa H_2SO_4 -elektrolyytissä, jonka Al^{3+} -ionipitoisuus
20 on säädetty suuremmaksi kuin 12 g/l (DE-hakemusjulkaisun 2 811 396 mukainen menetelmä. DE-hakemusjulkaisu 2 811 396 = US-patenttijulkaisu 4 211 619 ja anodihapetus vesipitoisessa H_2SO_4 :ää Al^{3+} -ioneja ja H_3PO_4 :aa sisältävässä elektrolyytissä (DE-hakemusjulkaisun 2 836 803 mukainen menetelmä).
- 25 Anodihapetukseenkäytetään edullisesti tasavirtaa, mutta voidaan käyttää myös vaihtovirtaa tai näiden virtalajien yhdistelmää (esim. tasavirtaa, ja sen päälle syötettyä vaihtovirtaa). Alumiinioksidin kerrospaino on suuruusluokkaa 1-10 g/m², mikä vastaa kerrospaksuutta noin 0,3-3,0 μm.
- 30 Alumiinisen painolaattakanninmateriaalin anodihapetusvaiheen jälkeen voidaan suorittaa yksi tai useampia jälkikäsittelyjä. Jälkikäsittelynä on varsinkin alumiinioksidikerroksen hydrofiiliseksi tekevä kemiallinen tai sähkökemiallinen käsittely, esimerkiksi kastamalla materiaali
35 polyvinyyli-*fosfonihapon* vesiliuokseen DE-patenttijulkaisun 1 621 478 (=GB-patenttijulkaisu 1 230 447) mukaisesti, alka-

lisilikaatin vesiliuokseen DE-kuulutusjulkaisun 1 471 707 (= US-patenttijulkaisu 3 181 461) mukaisesti tai sähkökemiallisesti käsittelemällä (anodisoimalla) alkalisilikaattivesiliuoksessa DE-hakemusjulkaisun 2 532 669 (= US-patenttijulkaisu 3 902 976 mukaisesti. Näiden jälkikäsitteilyjen tarkoituksena on varsinkin alumiinioksidikerroksen moniin käyttötarkoituksiin jo riittävän hyhrofiilisyyden parantaminen siten, että tämän kerroksen muut tunnetut ominaisuudet jäävät kuitenkin jäljelle.

10 Negatiivi-työskenteleviksi valonherkiksi jäljennös-kerroksiksi soveltuvat periaatteessa kaikki kerrokset, joilla saadaan valottamalla ja sen jälkeen kehittämällä sekä mahdollisesti kiinnittämällä kuvanmukainen pinta, jota voidaan käyttää painamiseen ja/tai joka on alkuperä iskuvan kor-
15 kokuva. Valmistaja voi toimittaa niitä etukäteen herkistettyinä painolaattoina tai niin sanottuina kuivaresistentteinä, tai käyttäjä voi valmistaa niitä suoraan tavanomaiselle kanninmateriaalille. Valonherkkien aineiden lisäksi nämä kerrokset voivat luonnollisesti sisältää myös muita aineosia,
20 kuten esim. hartseja, vsriaineita tai pehmittimiä. Kanninmateriaalin kerrokseen voidaan varsinkin käyttää seuraavia valonherkkiä massoja tai yhdisteitä:

 Aromaattisten diatsoniumsuolojen ja aktiivisia karbonyyliryhmiä sisältävien yhdisteiden negatiivi-työskenteleviä kondensaatiotuotteita, edullisesti difenyyliamiini-
25 diatsoniumsuolojen ja formaldehydin kondensaatiotuotteita, joita on kuvattu esimerkiksi DE-patenttijulkaisuisissa 596 731, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401, 1 142 871, 1 154 123 ja US-patenttijulkaisuisissa 2 679 498 ja
30 3 050 502 ja GB-patenttijulkaisussa 712 606.

 Negatiivi-työskenteleviä aromaattisten diatsonium-yhdisteiden sekakondensaatiotuotteita, esimerkiksi sellaisia, joita on kuvattu DE-hakemusjulkaisussa 2 024 244 ja jotka sisältävät kulloinkin yksikkönä vähintään yhden
35 tyyppejä A(-D)_n ja B olevan kahdella sidoksella kondensatiokykyisestä karbonyyliyhdisteessä johdetun välijäsenen.

Symbolit määritellään seuraavasti: A on tähde, joka on johdettu vähintään kaksi aromaattista karbo- ja/tai heterosyklistä rengasta sisältävästä yhdisteestä, joka pystyy happamassa väliaineessa ainakin yhdessä asemassa kondensoitumaan aktiivisen karbonyyliyhdisteen kanssa. D on A:n aromaattiseen hiiliatomiin liittynyt diatsoniumsuolaryhmä; n on kokonaisluku 1-10 ja B on sellaisen diatsoniumryhmiä sisältämättömän yhdisteen tähde, joka pystyy happamassa väliaineessa kondensoitumaan aktiivisen karbonyyliyhdisteen kanssa ainakin yhdessä molekyylin asemassa.

Negatiivi-työskenteleviä kerroksia, jotka koostuvat fotopolymeroituvista monomeereista, fotoinitiaattoreista, sideaineista ja mahdollisista muista lisäaineista. Monomeereina on tällöin esimerkiksi akryyli- ja metakryylihappo-estereitä tai di-isosyanaattien ja useampiarvoisten alkoholi-
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995

Negatiivi-työskenteleviä kerroksia DE-hakemusjulkaisun 3 036 977 mukaan, joiden valonherkkänä yhdisteenä on diatsoniumsuola-polykondensaatiotuote tai orgaaninen atsi-
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995

Seuraavissa esimerkeissä %:it tarkoittavat paino-%:ja, jollei muuta ilmoiteta. Paino-osien ja tilavuusosien suhde on kuten grammojen suhde cm^3 :eihin.

Esimerkki 1 ja vertailuesimerkit Vi ja V 2

Sähkökemiallisesti karheutettuja anodihapetettu alumiinikannin päällystetään seuraavalla valonherkällä liuoksella:

2,25 paino-osaa styreenistä ja maleiinihappoanhydridistä koostuvaa sekapolymeeriä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 20 000 ja happoluku 180,

2,25 paino-osaa polykondensaatiotuotetta, joka on valmistettu 3-metoksidifenyyliamiini-4-diatsoniumsulfaattista (1 mol) ja 4,4'-bis-metoksimetyylidifenyylietteristä (1 mol) kondensoimalla 85-%:isessä H_3PO_4 :ssä ja saostettu mesityleenisulfonihapposuolana,

0,12 paino-osaa Viktoriareinblau FGA-väriainetta

10 0,30 paino-osaa fosforihappoa (85-%:ista)

95,08 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä.

Kerroksen paino kuivana on $1,2 \text{ g/m}^2$. Valotuksen jälkeen 5 kW:n metallihalogenidilampulla 25 sekunnin ajan kehitetään seuraavalla liuoksella (pH noin 11,5):

15 30 paino-osaa Na-salisylaattia

3 paino-osaa $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$

64 paino-osaa vettä,

jolloin saadaan virheetön käytännönmukainen painolaatta.

Kun ilmoitetun Na-salisylaattimäärän sijasta käytetään

20 4-hydroksibentsoehapon tai 4-aminobentsoehapon Na-suolaa ei saada virheetöntä käytännön mukaista painolaattaa, so. kuva-alueden ja ei-kuva-alueiden differentioitumista ei esiinny.

Esimerkki 2

25 Sähkökemiallisesti karheutettu, anodihapetettu ja polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydrofilisoitu alumiinikannin päällystetään seuraavalla valonherkällä kerroksella:

50,0 paino-osaa polyvinyylibutyraalin (molekyylipaino

30 80 000, sisältää 75 % vinyylibutyraali-, 1 % vinyyliasetaatti- ja 20 % vinyylialkoholiksiä) ja propenyylisulfonyyli-isosyanaatin reaktiotuotetta (happoluku 140)

16,5 paino-osaa esimerkin 1 mukaista polykondensaatiotuotetta

1,5 paino-osaa fosforihappoa (85-%:ista)

35 2,0 paino-osaa Viktoriareinblau FGA-väriainetta

1,0 paino-osaa fenyyliatsodifenyyliamiinia

2500,0 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä.

Kerroksen paino kuivana on $1,0 \text{ g/m}^2$. Valotuksen jälkeen 5 kW:n metallihalogenidilampulla 25 sekunnin ajan kehitetään liuoksella, joka sisältää

23 paino-osaa Na-salisylaattia

5 8 paino-osaa Na-tetrapolyfosfaattia

4 paino-osaa $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

65 paino-osaa vettä

pH-arvoissa noin 10,3, jolloin saadaan virheetön, käytännön mukainen painolaatta.

10 Esimerkki 3

Menetellään samoin kuin esimerkissä 2 käyttäen kuitenkin kehittämiseen liuosta, joka sisältää

25,0 paino-osaa 2-klooribentsoehappoa

6,4 paino-osaa NaOH

15 68,6 paino-osaa vettä

pH-arvossa noin 10,9. Saadaan samoin virheetön, käytännön mukainen painolaatta.

Esimerkki 4

Menetellään sajoin kuin esimerkissä 2 käyttäen kuitenkin kehittämiseen liuosta, joka sisältää

20 25,0 paino-osaa 2-aminobentsoehappoa

7,3 osaa NaOH

67,7 paino-osaa vettä

pH-arvossa noin 10,3, jolloin saadaan samoin virheetön, käytännön mukainen painolaatta.

Esimerkki 5

Menetellään samoin kuin esimerkissä 2 käyttäen kuitenkin kehittämiseen liuosta, joka sisältää

51,0 paino-osaa salisyylihappoa

30 15,0 paino-osaa NaOH

34,0 paino-osaa vettä

ja jonka pH-arvo on säädetty 10-%:isella NaOH-vesiliuoksella arvoon 12,15, jolloin saadaan virheetön, käytännön mukainen painolaatta.

Esimerkki 6

Menetellään samoin kuin esimerkissä 2 käyttäen kuitenkin kehittämiseen liuosta, joka sisältää

12,0 paino-osaa Na-salisylaattia

5 4,0 paino-osaa Na-tetrapolyfosfaattia

3,0 paino-osaa $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

1,0 paino-osaa Na-n-oktyylisulfaattia

80,0 paino-osaa vettä

pH-arvossa 8,5, jolloin saadaan virheetön, käytännön mukainen painolaatta.

10

Esimerkki 7

Menetellään samoin kuin esimerkissä 2 käyttäen kuitenkin kehittämiseen liuosta, joka sisältää

25,0 paino-osaa salisyylihappoa

15 75,0 paino-osaa vettä

ja jonka pH on säädetty etyleenidiamiinilla arvoon noin 7,0, jolloin saadaan virheetön, käytännön mukainen painolaatta.

Vertailuesimerkit V 3 - V 9

20 Nämä esimerkit suoritetaan samoin kuin esimerkki 2, jolloin kuitenkin kehittämiseen käytetään liuosta, joka Na-salisylaatin sijasta sisältää 4-aminobentsoehapon Na-suolaa (V 3), 3-aminobentsoehapon Na-suolaa (V 4), 4-hydroksibentsoehapon Na-suolaa (V 5), 3-hydroksibentsoehapon Na-suolaa (V 6), 4-metoksibentsoehapon Na-suolaa (V 7), 2-metoksibentsoehapon Na-suolaa (V 8) tai bentsoehappoa (V 9). Missään näistä kokeista ei saatu virheetöntä, käytännön mukaista painolaattaa, ts. kuva-alueiden ja kuvaa sisältämättömien alueiden differentioituminen ei ollut

25

30 riittävä.

Esimerkki 8

Sähkökemiallisesti karheutettu ja anodihapetettu alumiinikannin varustetaan seuraavalla valonherkällä päällysteellä:

35 1,40 paino-osaa polyesteriä, jonka vapaat OH-ryhmät on esteröity akryylihapolla

1,40 paino-osaa metyyylimetakrylaatin ja metakryylihapon
sekapolymeerin, jonka keskimääräinen mole-
kyyllipaino on 60 000 ja happoluku 93,7

0,10 paino-osaa 9-fenyyliaakridiinia

5 0,20 paino-osaa 1,6-dihydroksietoksiheksaania

0,02 paino-osaa Supranolblau Gl-väriainetta (C.I. 50 335)

13,00 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä.

Kuivumisen jälkeen kerros valotetaan kuvan mukaisesti
ja kehitetään liuoksella, joka sisältää

10 50 paino-osaa Na-salisylaattia

50 paino-osaa vettä

ja jonka pH on säädetty 10-%:sella NaOH-vesiliuoksella ar-
voon 11,10. Saadaan virheetön, käytännön mukainen paino-
laatta.

15 Esimerkki 9

Sähkökemiallisesti karheutettu ja anodihapetettu
polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydrofiloitu
alumiinikannin varustetaan seuraavalla valonherkällä pääl-
lysteellä:

20 1,60 paino-osaa polyvinyyliformaalia

0,50 paino-osaa esimerkin 1 mukaista polykondensaatiotuotetta

0,05 paino-osaa H_3PO_4 (85-%:ista)

0,30 paino-osaa Hostapermblau-väriainetta

57,00 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä

25 30,00 paino-osaa tetrahydrofuraania

8,00 paino-osaa butyyliasetaattia.

Kuivumisen jälkeen kerros valotetaan kuvan mukai-
sesti ja kehitetään liuoksella, joka sisältää

21 paino-osaa Na-salisylaattia

30 8 paino-osaa Na-tetrapolyfosfaattia

4 paino-osaa $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$

67 paino-osaa vettä

pH-arvossa 7,45, jolloin saadaan virheetön, käytännön
mukainen painolaatta.

Esimerkki 10

Sähkökemiallisesti karheutettu, anodihapetettu ja polyvinyylifosfonihapon vesiliuoksella hydrofiloitu alumiinikannin päällystetään seuraavalla valonherkällä liuoksella:

- 5 1,0 paino-osaa esimerkin 1 mukaista polykondensaatiotuotetta
- 1,8 paino-osaa ei-plastisoitua ureahartsia (jonka viskositeetti 65-%:isena liuoksena butanoli/ksyleeni-seoksessa 20°C:ssa on noin 6000 mPas ja jonka
- 10 happoluku on alle 3)
- 0,4 paino-osaa kristalliviolettia
- 98,0 paino-osaa etyleeniglykolimonometyylietteriä.

- 15 Kuivumisen jälkeen kerrosta valotetaan kuvan mukaisesti 4 sekuntia 5 kW:n metallihalogenidilampulla ja kehitään sitten esimerkin 8 mukaisella liuoksella, jolloin saadaan virheetön, käytännön mukainen painolaatta.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen kehitin valoherkkien negatiivityöskentelevien, mahdollisesti orgaanista sideainetta sisältävien jäljennöskerrosten kehittämiseen, joiden valoherkkä aine perustuu diatsoniumsuolapolykondensaatiotuotteeseen, t u n n e t t u siitä, että kehitin veden lisäksi sisältää 5-60 paino-% ainakin yhtä sellaisen aromaattisen karboksyylihapon suolaa, jossa substituentit sijaitsevat välittömästi karboksyyli ryhmän vieressä, jolloin substituentteina on aminoryhmä, hydroksiryhmä ja/tai kloori tai bromi, ja kehitin on vapaa orgaanisista liuottimista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kehitin, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 10-30 paino-% ainakin yhtä aromaattisen karboksyylihapon suolaa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kehitin, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 2-hydroksibentsoehapon, 2-aminobentsoehapon, 2-klooribentsoehapon, 2,6-dihydroksibentsoehapon ja/tai 2-hydroksinaftaleeni-3-karboksyylihapon suolaa.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen kehitin, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,01-10 paino-% anionista pinta-aktiivista ainetta.

5. Menetelmä negatiivityöskentelevien jäljennöskerrosten kehittämiseksi, jossa menetelmässä valotettua, mahdollisesti orgaanista sideainetta sisältävää jäljennöskerrosta, jonka valoherkkä aine perustuu diatsoniumsuolapolykondensaatiotuotteeseen, käsitellään vesipitoisella kehitimellä, t u n n e t t u siitä, että kehitin veden lisäksi sisältää 5-60 paino-% ainakin yhtä sellaisen aromaattisen karboksyylihapon suolaa, jossa substituentit sijaitsevat välittömästi karboksyyli ryhmän vieressä, jolloin substituentteina on aminoryhmä, hydroksiryhmä ja/tai kloori tai bromi, ja kehitin on vapaa orgaanisista liuottimista.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäljennöskerroksella sisältää polymeeristä

orgaanista sideainetta, jossa on asetaali-, anhydridi-, amidi- ja/tai karboksyyli-ryhmiä.

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jäljennöskерros sisältää
5 valoherkkänä yhdisteenä diatsoniumsuolapolykondensaatio-
tuotetta.

Patentkrav:

1. Framkallare för exponerade, ljuskänsliga, negativt arbetande, eventuellt ett organiskt bindemedel innehållande reproduktionsskikt, på basis av vatten och ett salt av substituerade, aromatiska karbonsyror, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 5-60 vikt% av åtminstone ett salt av aromatiska karbonsyror, vilkas substituenten ligger omedelbart intill karboxylgruppen och består av en aminogrupp, en hydroxigrupp och/eller klor eller brom.
5
2. Framkallare enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 10-30 vikt% av åtminstone ett salt av de aromatiska karbonsyrorna.
10
3. Framkallare enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller ett salt av 2-hydroxibensoesyra, 2-aminobensoesyra, 2-klorbensoesyra, 2,6-dihydroxibensoesyra och/eller 2-hydroxi-naftalin-3-karbonsyra.
15
4. Framkallare enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,01 - 10 vikt% av en anjonogen tensid.
20
5. Förfarande för framkallning av negativt arbetande reproduktionsskikt, varvid det exponerade, eventuellt ett organiskt bindemedel innehållande reproduktionsskiktet behandlas med en framkallare på basis av vatten och ett salt av substituerade, aromatiska karbonsyror, k ä n n e t e c k n a t därav, att man behandlar reproduktionsskikten med en vattenhaltig framkallare, vilken innehåller 5-60 vikt% av åtminstone ett salt av aromatiska karbonsyror, vilkas substituenten ligger omedelbart intill karboxylgruppen och består av en aminogrupp, en hydroxylgrupp och/eller klor eller brom.
25
30
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att reproduktionsskiktet innehåller ett polymert, organiskt bindemedel med acetal-, anhydrid-,
35

amid- och/eller karboxylgrupper.

7. Förfarande enligt patentkravet 5 eller 6, k ä n-
n e t e c k n a t därav, att reproduktionsskiktet som
ljuskänslig förening innehåller en diazoniumsalt-polykonden-
5 sationsprodukt.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI _____

CH _____

DE H 3008 824 (G03C 1/68)

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 4147545 (G03C 5/34)
3891439 (G03C 5/34)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. skriftl. Offentliga ansökningspublikationer) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

DP

Allekirjoitus