



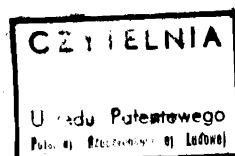
Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 28.11.75 (P. 185068)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 06.06.77

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978



Int. Cl.<sup>2</sup> C08G 63/18

**Twórcy wynalazku:** Zbigniew Brzozowski, Jędrzej Kielkiewicz, Marek Komosa, Bogusław Józwiak

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

### Sposób otrzymywania warstwowość promieniujących poliestrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliestrów, które w wyniku działania czynników fizycznych będących źródłem energii, np. promieniowania ultrafioletowego, ulegają reakcji sieciowania, dzięki czemu stają się one nierozpuszczalne. Stosując przykładowo naświetlanie warstw z takich poliestrów naniesionych na podłoża metalowe przez odpowiednią maskę, a następnie prowadząc proces wywołania w rozpuszczalniku, uzyskuje się kopie obrazu z maski.

Otrzymałą kopię mającą odsłonięte miejsca powierzchni podłoża, można poddać dalszym procesom, jak np. trawienie, w wyniku czego otrzymuje się obwody drukowane, lub naparowanie w próżni w wyniku czego otrzymuje się obwody scalone lub elementy optyczne itp. Same te kopie, bez dodatkowej obróbki, służą jako matryce w offsetowej technice druku płaskiego. Poliester taki posiada dużą masę cząsteczkową i tworzy elastyczne, niełamliwe folie o bardzo dobrych własnościach mechanicznych, termicznych i dielektrycznych. Folia te, w wyniku działania na nie promieniowaniem, np. słonecznym, stają się nierozpuszczalne nawet w rozpuszczalnikach, z których zostały wylane, a ich własności mechaniczne ulegają wyraźnej poprawie.

Dotychczas polimery zdolne do sieciowania otrzymuje się na drodze polikondensacji bisfenoli z kwasami dwukarboksylowymi lub ich pochodnymi w procesie jednoetapowym. Polimery takie mają jednak zbyt małą masę cząsteczkową, co powo-

2

duje, że wykonane z nich folie są mało elastyczne, mają niedostateczną przyczepność do podłoża a ich własności mechaniczne są niewystarczające. Ponadto, ze względu na zbyt regularną strukturę polimery te trudno rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Aby uzyskać polimery zdolne do sieciowania o dużej masie cząsteczkowej, stosuje się też w praktyce proces dwuetapowy, polegający na otrzymywaniu polimeru, który nie ulega sieciowaniu a dopiero w drugim etapie poprzez modyfikacje chemiczne np. przez działanie chlorku cynamonoilu, na uprzednio otrzymany polialkohol winylowy, otrzymuje się właściwy polimer o dużej masie cząsteczkowej.

15 Okazało się jednak, że można uzyskać w procesie jednoetapowym poliester o dużej masie cząsteczkowej i jednocześnie wykazujący dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach, a więc nadający się do wytwarzania z niego elastycznych folii, który wykazuje też dużą czułość na działanie promieniowania i wysoką zdolność rozdzielczą. Poliester taki otrzymuje się w ten sposób, że mieszaninę bisfenoli nieświatłoczułych z bisfenolami światłoczułymi, w której ich wzajemny stosunek wynosi 99:1—20:80, poddaje się reakcji z mieszaniną chlorków tereftalilu i izoftalilu.

Sposób według wynalazku polega więc na reakcji polikondensacji, korzystnie na granicy faz, przy czym fazę wodną stanowi alkaliczny roztwór bis (hydroksyarylo)alkanu o ogólnym wzorze 1, w któ-

rym Ar oznacza pierścień benzenowy, naftalenowy lub antracenowy, ewentualnie jedno lub wielokrotnie podstawiony atomami chlorowca, i/lub rodnikiem alkilowym, i/lub rodnikiem arylowym, i/lub allilowym i/lub metoksyłowym, Z oznacza dwuwartościowy rodnik  $-CRR_1-$ , w którym R i  $R_1$  mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, i/lub rodnik alkilowy i/lub chloroalkilowy lub atom tlenu, lub grupę  $-SO_2$ , oraz bisfenoli o ogólnym wzorze 2 w którym X i Y oznaczają atom wodoru i/lub grupę alkilową i/lub grupę metoksyłową i/lub atom chlorowca a  $R_2$  oznacza ugrupowanie o wzorze 3 lub ugrupowanie o wzorze 4.

Związek o wzorze ogólnym 1 zawiera w cząsteczce dwa pierścienie aryłowe połączone ze sobą poprzez ugrupowanie Z ale mogą być również połączone ze sobą bezpośrednio bez ugrupowania Z. Fazę organiczną stanowi mieszanina chlorków tereftalilu i izoftalilu, korzystnie w stosunku molowym 4:1—1:2 w rozpuszczalniku organicznym, np. w chlorku metylenu. Stężenie składników w fazie wodnej wynosi 0,03—0,35 mol/litr. Stężenie składników w fazie organicznej wynosi 0,03—0,6 mol/litr.

Jako katalizator reakcji polikondensacji stosuje się sól amoniową lub fosfoniową lub sulfoniową w ilości 0,5—10% wagowych w stosunku do ilości bisfenoli. W przypadku prowadzenia reakcji w rozpuszczalniku, w którym umieszcza się wszystkie reagenty, jako katalizator stosuje się aminy III-rzędowe, korzystnie trójetyloaminę, w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości bisfenoli. Graniczne liczby lepkościowe otrzymanych poliestrów wyznaczone przez ekstrapolację zależności lepkości zredukowanej w funkcji stężenia do stężenia równego zero, w 1,1,2,2-czterochloroetanie, w temperaturze 25°C, wynosi 1,3—1,8. Aby uzyskać warstwy, otrzymany polimer rozpuszcza się w mieszaninie chlorku metylenu, chloroformu i 1,1,2,2-czterochloroetanie. W mieszaninie tej chlorek metylenu stanowi co najmniej 60% objętościowych. Stężenie polimerów w tej mieszaninie wynosi 0,1—20% wagowych w zależności od pożądanej grubości warstwy. Roztwór poliestru nanosi się na podłoża metalowe lub półprzewodnikowe albo przez zanurzenie albo polewanie albo na zasadzie wirowania.

Celem uzyskania na podłożu obrazu, w wyniku procesu sieciowania poliestru, naniesioną na to podłożo warstwę naświetla się promieniami ultrafioletowymi a następnie prowadzi proces wywoływania w 1,1,2,2-czterochloroetanie lub promieniowaniem światła widzialnego, jeśli do roztworu poliestru uprzednio doda się odpowiednie sensybilizatory, np. różnie podstawione aromatyczne ketony, korzystnie barwniki. Otrzymana w ten sposób poliestrowa warstwa wykazuje bardzo dużą czułość na promieniowanie ultrafioletowe i wysoką zdolność rozdzielczą. Aby zaś uzyskać folię, otrzymany polimer rozpuszcza się w chloroformie lub chlorku metylenu lub mieszaninie tych rozpuszczalników. Stężenie polimeru wynosi 1—30% wagowych w zależności od pożądanej grubości folii. Foleie otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie do zerwania 570—590 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu względnym

20—30% a także bardzo dobrą przyczepność do podłoża metalowych.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

5     Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło wlewa się roztwór 12 g wodorotlenku sodowego (0,3 mola) w 450 ml wody i dodaje 16,416 g 2,2-bis (p-hydroksyfenylo) propanu (0,072 mola) i 4,788 g bis (p-hydroksybenzylideno) acetonu (0,018 mola). Po całkowitym rozpuszczeniu roztwór 2,52 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego w 315 ml wody wlewa się do reaktora. Zawartość reaktora intensywnie się miesza wkraplając w ciągu 0,5 godziny roztwór 12,18 g chlorku tereftalilu (0,06 mola) i 6,09 g chlorku izoftalilu (0,03 mola) w 225 ml chlorku metylenu. Po wkropleniu mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie przez 2 godziny utrzymując temperaturę 20°C. Następnie dodaje się 900 ml chlorku metylenu i miesza się przez 0,5

godziny. Mieszaninę zakwasza się 5% roztworem kwasu solnego do wartości pH=1. Zawartość reaktora przenosi się do rozdzielacza i po rozwarstwieniu warstwę organiczną przemywa się wodą do pH=7. Obojętną fazę organiczną wkrapla się do 3000 ml metanolu energicznie mieszając. Wytrącone kłaczkę o barwie jasnożółtej sący się i przemywa w 500 ml metanolu. Otrzymany poliestr suszy się dobę w temperaturze 20°C i w ciągu 4 godzin w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C. Graniczna liczba lepkościowa w 1,1,2,2-czterochloroetanie w temperaturze 25°C wynosi 1,76. Otrzymany poliestr w postaci roztworu nanosi się metodą wirowania na płytkę krzemową pokrytą tlenkiem krzemu. Roztwór ten zawiera 0,3 g poliestru w 25 ml chlorku metylenu i 15 ml 1,1,2,2-czterochloroetanu. Szybkość wirowania wynosi 3000 obr./min., a czas wirowania 17 sekund.

Płytkę z naniesioną warstwą promienioczułą grubości 1 mikrometra suszy się w temperaturze 50°C w ciągu 20 minut. Po tym czasie płytkę naświetla się lampą rtęciową typu HBO 200 W/2 przez maskę przedstawiającą japoński test rozdzielczości № 6. Czas wywoływania w 1,1,2,2-czterochloroetanie wynosi 30 sekund, czas naświetlania po którym powstaje obraz wynosi 5 sekund, zdolność rozdzielcza rzędu 1-2 mikrometrów.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że używa się 13,68 g 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)propanu (0,06 mola) i 7,98 g bis(p-hydroksybenzylideno)acetonu (0,03 mola). Graniczna liczba lepkościowa w 1,1,2,2-czterochloroetanie wynosi 1,61. Czas ekspozycji wynosi 2 sekundy przy czasie wywoływania 30 sekund. Zdolność rozdzielcza rzędu 1-2 mikrometrów. Wykonane folie z tego poliestru mają wytrzymałość na zerwanie 590 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu względnym 30%. Folie te poddane działaniu światła słonecznego po 8 dniach stają się nierozpuszczalne, a ich wytrzymałość na zerwanie wzrasta do 800 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu 2%.

Dodatek sensybilizatora, którym jest 1,2-benzantron w ilości 10% wagowych zwiększa czułość tego poliestru na działanie światła widzialnego i wzrost wytrzymałości na zerwanie następuje szybciej.

Przykład III. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną wlewa się roztwór 16,416 g 2,2-bis(p-hydroksyfenilo)propanu (0,072 mola) i 4,788 g bis(p-hydroksybenzylideno)acetonu (0,018 mola) w 400 ml 1,2-dwuchloroetanu. Roztwór ten ogrzewa się do temperatury 80°C. Po całkowitym rozpuszczeniu do reaktora wlewa się roztwór 9,09 g trójetyloaminy (0,09 mola) w 250 ml 1,2-dwuchloroetanu.

Zawartość reaktora miesza się wkraplając w ciągu 0,5 godziny roztwór 12,18 g chlorku tereftalilu (0,06 mola) i 6,09 g chlorku izoftalilu (0,03 mola) w 250 ml 1,2-dwuchloroetanu. Po wkropleniu mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 6 godzin, utrzymując temperaturę 80°C. Poliester wytrąca się i suszy analogicznie jak w przykładzie I. Graniczna liczba lepkościowa w 1,1,2,2-czterochloroetanie wynosi 1,2. Wytrzymałość na zerwanie folii 510 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu względnym 20%. Czas ekspozycji 9 sekund, przy czasie wywoływania w 1,1,2,2-czterochloroetanie 30 sekund.

Przykład IV. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że używa się 22,86 g 1,1-bis(p-hydroksyfenilo)-2,2,2-trójchloroetanu (0,072 mola) i 4,788 g bis(hydroksybenzylideno)acetonu (0,018 mola). Reakcję prowadzi się w temperaturze 3—5°C. Graniczna liczba lepkościowa w 1,1,2,2-czterochloroetanie wynosi 1,38. Wytrzymałość na zerwanie folii 530 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu względnym 30%.

Przykład V. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że używa się 16,416 g 2,2-bis(p-hydroksyfenilo)propanu (0,072 mola) i 5,868 g bis(2-metoksy-4-hydroksybenzylideno)acetonu (0,018 mola). Graniczna liczba lepkościowa w 1,1,2,2-czterochloroetanie wynosi 1,70.

Wytrzymałość na zerwanie folii wynosi 580 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu względnym 25%. Folie te poddane działaniu światła słonecznego po 9 dniach stają się nierozpuszczalne, a ich wytrzymałość na zerwanie wzrasta do 710 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu względnym 3%.

Przykład VI. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że używa się 14,544 g eteru bis(p-hydroksyfenylu) 0,072 mola, i 4,788 g bis(p-hydroksyfenilo)acetonu (0,018 mola). Graniczna liczba lepkościowa w 1,1,2,2-czterochloroetanie wynosi 1,61. Wytrzymałość folii na zerwanie 610 kG/cm<sup>2</sup> przy wydłużeniu względnym 10%.

## Zastrzeżenia patentowe

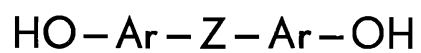
1. Sposób otrzymywania warstwowotwórczych promienioczułych poliestrów, **znamienny tym**, że mieszaninę bisfenoli nieświatłoczułych o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy, naftalenowy lub antracenowy, ewentualnie jedno lub wielokrotnie podstawiony atomami chlorowca, i/lub rodnikiem alkilowym, i/lub rodnikiem arylowym, i/lub alilowym i/lub metoksyłowym, Z oznacza dwuwartościowy rodnik -CRR<sub>1</sub>-, w którym R i R<sub>1</sub> mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, i/lub rodnik alkilowy, i/lub chloroalkilowy, lub atom tlenu, lub grupę -SO<sub>2</sub>-, przy czym znajdujące się w związku o wzorze ogólnym 1 pierścienie aryłowe mogą być połączone ze sobą bezpośrednio bez ugrupowania Z oraz bisfenol o ogólnym wzorze 2, w którym X i Y oznaczają atom wodoru i/lub grupę alkilową i/lub grupę metoksyową i/lub atom chlorowca a R<sub>2</sub> oznacza ugrupowanie o wzorze 3 lub ugrupowanie o wzorze 4, w której stosunek bisfenoli nieświatłoczułych do bisfenoli światłoczułych wynosi 99:1—20:80, poddaje się reakcji z mieszaniną chlorków tereftalilu i izoftalilu korzystnie w stosunku 4:1—1:2, a wytworzona z tego poliestru powłoka lub folia ulega sieciowaniu pod wpływem promieniowania ultrafioletowego lub promieniowania widzialnego po uprzednim dodaniu do roztworu tego poliestru sensybilizatora, który jednocześnie powoduje przyspieszenie sieciowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji prowadzi się na granicy faz lub w rozpuszczalniku.

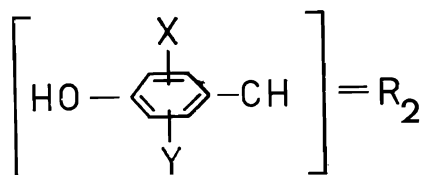
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji na granicy faz prowadzi się wobec soli amoniowych lub fosfoniowych lub sulfoniowych użytych w ilości 0,5—10% wagowych w stosunku do ilości bisfenoli.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji w rozpuszczalniku prowadzi się wobec amin trzeciorzędowych, korzystnie trójetyloaminy w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości bisfenoli.

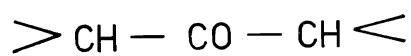
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stężenie składników w fazie wodnej wynosi 0,03—0,35 mol/litr, a stężenie składników w fazie organicznej wynosi 0,03—0,6 mol/l.



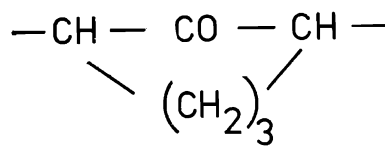
WZ0R1



WZ0R2



WZ0R3



WZ0R4