



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 57429
UTLÄGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti rekisteröity 11 08 1980
Patentmodellat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 220/20, 212/06,
218/08, 222/16, G 03 C 1/68

(21) Patentihakemus — Patentansöknings 271/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 02.02.72
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 02.02.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 05.08.72
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkalsun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.04.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 04.02.71

USA(US) 112797

(71) Dynachem Corporation, 13000 East Firestone Boulevard, Santa Fe Springs, California 90670, USA(US)

(72) Richard Edmund Beaupre, West Barrington, Rhode Island, Michael Nicholas Gilano, Fullerton, California, Melvin Alan Lipson, Fullerton, California, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Valopolymeroituva seos, joka käsittää additiopolymeroituvan aineen, additiopolymeroinnin initiaointijärjestelmän, termisen additiopolymeroinnin inhibiittorin ja polymeerisen sideaineen - Fotopolymeriserbar komposition innefattande ett additionspolymeriserbart material, ett initiatorsystem för additionspolymerisationen, en inhibitor för termisk additionspolymerisation och ett polymert bindemedel

Tämä keksintö koskee uutta ja parannettua valopolymeroituva seosta. Tarkemmin sanoen keksintö koskee valoherkkää seosta, joka voidaan helposti kehittää alkaalisen vesiliuoksen avulla, jolloin saadaan tuote, joka on käyttökelpoinen painatuslevyissä ja valosuo-
jauksissa. Nämä valmisteet ovat erityisen hyödyllisiä painettujen piirien valmistuksessa, koska niistä valmistetut vastukset eivät läpäise tavanomaisia galvanoimisliuoksia.

Halu valmistaa valoherkkiä seoksia, jotka voidaan kehittää tarvitsematta lainkaan tavanomaisia orgaanisia liuottimia, on jo kauan tiedostettu. Orgaaniset liuottimet ovat kallista, vaarallisia myrkyllisyytensä ja herkän syttyvyytensä vuoksi, ja ne saastuttavat ilmaa ja vettä.

Tällaisten vesipitoisten seosten edut havaittiin niinkin kauan aikaa sitten, kuin 1956 US-patentissa n:o 2 760 863; kuitenkin mitään määrättyjä valmisteita ei esitetty, ja voidaan otaksua, että patentin hakija ei kyennyt löytämään tyydyttävää valmistetta. Muita viittauksia tällaisiin vesiliukoisiin valmisteisiin esitetään US-patenteissa n:ot 2 927 022 ja 2 893 868. Olivatpa näissä patenteissa esitettyjen valmisteiden ansiot mitkä tahansa, ilmenee, että tällaiset valmisteet, siinä määrin kuin niitä voidaan kehittää alkaalisten

vesiliuosten avulla olivat joko riittämättömän liukenemattomia valotetuista osistaan tai joutuivat tavanomaisten galvanomis- ja syövytysliuosten vaurioittamiksi, kun valosuojausta käytettiin painettuun piiriin.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan valopolymeroituvia seoksia, jotka voidaan kehittää alkaalisilla vesiliuoksilla ja joiden valotetut kohdat kestävät erinomaisesti alkaalisia liuoksia mukaanlukien alkaaliset syövytysaineet ja alkaaliset galvanomisliuokset, joita usein tavataan painettujen piirien ja kemiallisesti työstettyjen osien valmistuksessa.

Keksintö kohdistuu näin ollen valopolymeroituvaan seokseen, joka käsittää (A) additiopolymeroituvan aineen, (B) additiopolymeroinnin valoinitoidun initiointijärjestelmän, joka toimii vapaita radikaaleja kehittämällä, (C) termisen additiopolymeroinnin inhibiittorin ja (D) polymeerisen sideaineen, ja keksintö on tunnettu siitä, että additiopolymeroituvan aineen (A) muodostaa pääasiassa 10-60 paino-osaa yhtä tai useampaa moniarvoisen alkoholin ja akryylihapon esterää, jonka kiehumapiste on yli 100°C:n ilmakehän paineessa ja joka sisältää vähintään kaksi pääteasemassa olevaa eteeniryhmää, että valoinitoidun initiointijärjestelmän (B) määrä on 0,001-10 paino-osaa, että termisen additiopolymeroinnin inhibiittorin (C) määrä on 0,001-5 paino-osaa, ja että polymeerisen sideaineen (D) muodostaa 40-90 paino-osaa etukäteen valmistettua styreenin tai vinyylasetaatin ja alfa-beta-tyydyttämättömän, 3-15 hiiliatomisen karboksyyliyhdistyksen sisältävän monomeerin kopolymeeria, jolloin styreenin tai vinyylasetaatin ja karboksyyliyhdistyksen sisältävän monomeerin määrien suhde on sellainen, että sideaine on liukoinen trinitratiumfosfaatin 2 %:seen vesiliuokseen.

Keksinnön mukaisessa seoksessa käytettäväksi sopivia eteenisesti tyydyttämättömiä yhdisteitä esitetään US-patentissa n:o 2 760 863. Yhdisteet ovat mieluummin ei-kaasumaisia 20°C:ssa ja normaalipaineessa, sisältävät mieluummin 2 tai useampia eteenisiä pääteyhdistyksiä ja toimivat kestopuovista polymeerisideainetta pehmittävästi. Sopivia yhdisteitä, joita voidaan käyttää yksin tai yhdessä, ovat alkyleeni- tai polyalkyleeniglykoliakrylaatti, joka on valmistettu 2-15 hiiliatomia sisältävistä alkyleeniglykoleista, tai 1-10 eetterisidosta sisältävistä polyalkyleenieetteriglykoleista.

Seuraavat tyypilliset yhdisteet valaisevat edelleen näitä yhdisteitä: etyleenidiakrylaatti, dietyleeniglykolidiakrylaatti, glyserolidiakrylaatti, glyserolitriakrylaatti, etyleenidimetakrylaatti; 1,3-propyleenidimetakrylaatti, 1,2,4-butaanitriolitrimet-

akrylaatti, 1,4-bentseenidiolidimetakrylaatti, pentaerytritoli-tetrametakrylaatti, 1-3-propaanidiolidiakrylaatti, 1,5-pentaani-diolidimetakrylaatti ja molekyyllipainoltaan 200-500 olevien poly-eteeniglykolin bis-akrylaatit tai metakrylaatit.

Suositteluvia monomeerisia yhdisteitä ovat kaksi- tai use-ampiarvoiset monomeerit, mutta myös yksiarvoisia monomeereja voi-daan käyttää. Lisätyn monomeerin määrä vaihtelee kulloinkin käy-tetyn kestopuovipolymeerin mukaan.

Toinen komonomeeri voi olla yhden tai useampia tyydyttä-mättömiä karboksyyliiryhmiä sisältävä monomeeri, jossa on 3-15, mutta mieluummin 3-6 hiiliatomia. Suositeltavimmat yhdisteet ovat akryylihappo ja metakryylihappo. Muut hapot, joita voidaan käyt-tää, ovat kanelihappo, krotonihappo, sorbiinihappo, itakonihappo, propionihappo, maleiinihappo ja fumaarihappo tai vastaavat puoli-esterit tai mikäli mahdollista vastaavat anhydridit.

Styreeni- tai vinylylikomponentin suhde happamaan komonomee-riin valitaan siten, että kopolymeeri liukenee alkaaliseen vesiliuok-

seen. Jos styreeni- tai vinyylimonomeerin määrä on liian suuri, valottamaton osa ei ole riittävän liukeneva; toisaalta jos styreeni- tai vinyylimonomeerin määrä on liian alhainen, valotettu osa on tahmea, paisunut tai se liukenee alkaaliseen vesiliuokseen. Käytännön kriteeriona voidaan sanoa, että sideainekopolymerin tulee olla sellainen, että sen 40 %:sen liuoksen viskositeetti ketoneissa ja alkoholeissa on 100-50000 cP.

Tyypillisiä komonomeerisuhteita ovat 70:30-85:15 styreeni-akryylihapolle tai -metakryylihapolle; 35:65-70:30 styreeni-monobutyylimaleaatille ja 70:30-95:5 vinyylisetaatti-krotonihapolle. Sideainekopolymerin polymeroitumisaste on sellainen, että sideaine muodostaa ei-tahmean, jatkuvan kalvon valotuksen ja kehityksen jälkeen. Laajasti ottaen molekyylipaino on välillä 1000-500 000. Kopolymerisuhteiden ja polymeroitumisasteen alueet kulloinkin käytetyille sideaineille voidaan helposti todeta testaamalla edustavien polymerien liukenevuus laimeaan alkaaliseen liuokseen. Tämä koskee molekyylipainoa, joka on n. 1000-500 000.

Kuten esitettiin tämän keksinnön piiriin kuuluva suoja kestää tavallisia galvanois- ja syövytysliuoksia. Hämmästyttävintä on, että se kestää kuparipyrofosfaattia, jota käytetään kuvioinnin galvanoinnissa ja joka on äärimmäisen alkaalinen. Muita liuoksia, jotka jättävät suojan muuttumattomaksi, ovat ferrikloridi, ammoniumpersulfaatti ja kromi-rikkihappo.

Valmisteissa käytetyt valoinitiaattorit ovat mieluummin niitä, jotka ovat aktivoitavissa valokemiallisella valolla ja ovat termisesti inaktiivisia 185°C:ssa tai sen alapuolella. Näitä ovat substituoidut tai substituomattomat polynukleaariset kinonit, 9,10-antrakinoni, 1-klooriantrakinoni, 2-klooriantrakinoni, 2-metyyli-antrakinoni, 2-etyyli-antrakinoni; 2-tert.-butyyli-antrakinoni, okta-metyyli-antrakinoni, 1,4-naftokinoni; 9,10-fenantreenikinoni, 1,2-bensantrakinoni, 2,3-bensantrakinoni, 2-metyyli-1,4-naftokinoni, 2,3-dikloorinaftokinoni, 1,4-dimetyyli-antrakinoni, 2,3-dimetyyli-antrakinoni, 2-fenyyli-antrakinoni, 2,3-difenyyli-antrakinoni, antrakinoni-alfa-sulfonihapon natriumsuola, 3-kloori-2-metyyli-antrakinoni, reteenikinoni, 7,8,9,10-tetrahydronaftaseenikinoni ja 1,2,3,4-tetrahydrobensantraseeni-7,12-dioni.

Seuraavat valoinitiaattorit, joita on kuvattu US-patentissa n:o 2 760 363 ja joista jotkut saattavat olla termisesti aktiivisia niinkin alhaisissa lämpötiloissa kuin 85°C:ssa, ovat myös käyttökelpoisia: ketaldonyylin lähiyhdisteet kuten diasetyyli- ja bensiiliyhdisteet, alfa-ketaldonyylialkoholit, kuten bensoiini ja pivaloiini,

asyloiniieetterit, esim. bensoiininimetyyli- ja -etyyliieetterit, ja alfa-hiilivetysubstituoidut aromaattiset asyloinit kuten alfa-metyyliibensoiini, alfa-allyyliibensoiini ja alfa-fenyyliibensoiini.

Hopeapersulfaatti on myös käyttökelpoinen vapaita radikaaleja synnyttävänä initiaattorina, joka on aktivoitavissa valokemiallisella säteilyllä. Tietyt aromaattiset ketonit, esim. bensofenoni ja 4,4'-bis-dialkyyliaminobensofenonit ovat myös hyödyllisiä.

Termisen polymeroinnin inhibiittoreita on myös läsnä suositeltavissa valmisteissa. Näitä ovat p-metoksifenoli, hydrokinoni ja alkyyli- ja aryyli-substituoidut hydrokinonit ja kinonit, tert.-butyylikatekoli, pyrogalloli, kupariresinaatti, naftyyliamiinit, beta-naftoli, kuprokloridi, 2,6-di-tert.-butyyli-p-kresoli, 2,2-metyleenibis-(4-etyyli-6-t-butyylifenoli), fenotiatsiini, pyridiini, nitrobenseeni, dinitrobenseeni, p-tolukinoni, kloraniili, aryyli-fosfiitit ja aryylialkyylifosfiitit.

Haluttaessa valmisteet voivat sisältää väriaineita ja pigmenttejä. Sopivat väriaineet ovat sekoittuvia valoherkkien valmisteiden kanssa, eivätkä häiritse merkittävästi valmisteen valoherkkyyttä. Seuraavat tyypilliset yhdisteet ovat valaisevia: Fuchsine (C.I. 42510), Auramine Base (C.I. 4100B), Calcocid Green S (C.I. 44090), Para Magenta (C.I. 42500), Tryparosan (C.I. 42505), New Magenta (C.I. 42520), Acid Violet RRH (C.I. 42425), Red Violet 5 RS (C.I. 42690), Nile Blue 2 B (C.I. 51185), New Methylene Blue GG (C.I. 51195), C.I. Basic Blue 20 (C.I. 42585), Iodone Green (C.I. 42556), Night Green B (C.I. 42115), C.I. Direct Yellow 9 (C.I. 19540), C.I. Acid Yellow 17 (C.I. 18965), C.I. Acid Yellow 29 (C.I. 18900), Tartrazine (C.I. 19140), Supramine Yellow G (C.I. 19300), Buffalo Black 10B (C.I. 27790), Naphthalene Black 12R (C.I. 20350), Fast Black L (C.I. 51215), Ethyl Violet (C.I. 42600), Pontacyl Wool Blue BL (C.I. 50315), Pontacyl Wood Blue GL (C.I. 52320), (Luvut saatu Color Index-hakemiston toisesta painoksesta).

Valopolymeroituvia osia valotetaan valokemiallisen säteilylähteen avulla. Tämä voi tapahtua puolisävykuvan tai kuultokuvamenetelmän, esim. negatiivisen tai positiivisen menetelmän, kaavion tai peitelevyn avulla. Valotus voi tapahtua myös jatkusävyisen negatiivisen tai positiivisen kuvan avulla. Valotus voi tapahtua kosketus- tai projisoimismenetelmällä, joko käyttäen peitelevyä valopolymeroituvan kerroksen päällä tai ilman sitä tai käyttäen peitelevyä projektorissa. Nämä menettelyt ovat alaan perehtyneille erittäin tuttuja.

Koska vapaita radikaaleja synnyttävillä additiopolymeroinnin initiaattoreilla, jotka ovat aktivoitavissa valokemiallisella

säteilyllä, on yleensä maksimiherkkyytensä ultraviolettialueella, säteilylähteen tulee lähettää tehokas määrä tätä säteilyä. Sekä pistemäiset että hajasäteilylähteet ovat tehokkaita. Tällaisia lähteitä ovat hiilikaaret, elohopeahöyrykaaret, fluoresoivat lamput, joissa on ultraviolettisäteilyä emittoivia valoaaineita, argonhehkulamput, elektroniset salamavalokyksiköt, ja valokuvausvalonheittimet. Näistä ovat elohopeahöyrylamput, erityisesti auringonvalolamput sopivimpia. Tietyissä olosuhteissa voi olla edullista valottaa näkyvällä valolla käyttäen valoinitiaattoria, joka on herkkä spektrin näkyvälle osalle, esim. 9,10-fenantreenikinonia. Tällaisissa tapauksissa säteilylähteen tulee lähettää tehokas määrä näkyvää säteilyä. Monet yllä luetelluista säteilylähteistä tuottavat vaaditun määrän näkyvää valoa.

Valopolymeroituvat valmisteet voidaan valotuksen jälkeen kehittää esim. pommittamalla niitä sumutinsuuttimilla, harjaamalla niitä upotettuina sekoitetussa nesteessä tai pesemällä ne halutuiksi kuiviksi emästen vesiliuoksilla, esim. vesiliukoisten emästen vesiliuoksilla, joiden väkevyydet vaihtelevat yleensä välillä 0,01-10 paino-%.

Sopivia kehitykseen käytettäviä emäksiä ovat alkalimetallihydroksidit, esim. litium-, natrium- ja kaliumhydroksidi, emäksisesti reagoivat heikkojen happojen alkalimetallisuolat, esim. litium-, natrium- ja kaliumkarbonaatit ja -bikarbonaatit, amiinit, joiden emäsionisoitumisvakio on suurempi kuin $n. 1 \times 10^{-6}$ esim. primääriset amiinit, kuten bensyyli-, butyyli- ja allyyliamiinit, sekundääriset amiinit, kuten dimetyyliamiini ja bensyylimetyyliamiini, tertiääriset amiinit, esim. trimetyyliamiini ja trietyyliamiini, primääriset, sekundääriset ja tertiääriset hydroksiamiinit, esim. propanoli-, dietanoli- ja trietanoliamiinit ja 2-amino-2-hydroksimetyyli-1,3-propaanidioli, sykliset amiinit, esim. morfoliini, piperidiini, piperatsiini ja pyridiini; polyamiinit kuten hydratsiini, etyleeni- ja heksametyleeniamiinit, yllämainittujen amiinien vesiliukoiset emäksiset suolat, esim. karbonaatit ja bikarbonaatit; ammoniumhydroksidi ja tetrasubstituoidut ammoniumhydroksidit, esim. tetrametyyli-, tetraetyyli-, trimetyyllibensyyli- ja trimetyyllifenyylimmoniumhydroksidit, sulfoniumhydroksidit esim. trimetyyli-, dietyylimetyyli-, dimetyyllibensyyლისulfoniumhydroksidit ja niiden emäksiset, liukenevat suolat, esim. karbonaatit, bikarbonaatit ja sulfidit; alkalimetallifosfaatit ja pyrofosfaatit, esim. natrium- ja kaliumtrifosfaatit ja natrium- ja kaliumpyrofosfaatit, tetrasubstituoitu (mieluummin kokonaan alkyyliryhmillä) fosfonium-, arsonium-, ja stiboniumhydroksidi,

esim. tetrametyylifosfoniumhydroksidi.

Valopolymeroidut valmisteet voidaan yleensä poistaa upotamalla ne kuumennettuihin vahvojen alkalien liuoksiin tai haluttaessa patentoituihin pesuseoksiin, jotka tunnetaan alalla hyvin.

Keksinnön kuvaamiseksi tarkemmin kiinnitetään huomiota seuraaviin esimerkkeihin.

Esimerkki I

Seuraavalla liuoksella päällystettiin 0,025 mm (1/1000") paksu polyesterikalvo ja se kuivattiin ilmassa. Valoherkän kerroksen paksuus kuivana oli myös n. 0,025 mm. Kuivattu kerros peitettiin taas 0,025 mm paksulla polyetyleenikalvolla.

Kopolymeeria, jossa on 37 % styreeniä ja 63 % monobutyylimaleaattia, keskimääräinen molekyylinpaine 20000, ammoniumsuolan 10 %:sen vesiliuoksen viskositeetti = 150 cP	67,0 g
Trimetylolipropaanin triakrylaattia	22,0 g
Tetraetyleeniglykolin diakrylaattia	11,0 g
Bentsofenonia	2,3 g
4,4'-bis-(dimetyyliamino)-bentsofenonia	0,3 g
2,2'-metyyleeni-bis-(4-etyyli-6-tert.-butyyli-fenolia)	0,1 g
Metyyliviolettia	0,07 g
Bentsotriatsolia	0,20 g
Metyylietyyliketonia	140,0 g

Palanen kuparilla päällystettyä epoksi-lasikuitulevyä puhdistettiin hankaamalla sitä hiovalla puhdistusaineella, pyyhkimällä ja huuhtomalla perusteellisesti vedessä. Se kastettiin sitten 20 sekunnin ajaksi laimeaan kloorivetyhappoliuokseen (2 tilavuusosaa vettä ja 1 tilavuusosa väkevää kloorivetyhappoa), sen jälkeen se huuhdottiin vedellä ja kuivattiin sitten paineilmalla.

Päällimmäinen polyetyleenikalvo poistettiin osasta kerrostettua valopolymeroituvaa valmistetta. Paljastettu suojakerros polyesteritukikalvoineen laminoitiin puhtaalle kuparille siten, että valopolymeroituvan kerroksen pinta joutui kosketukseen kuparipinnan kanssa. Laminointi suoritettiin kumilla päällystettyjen rullien avulla käyttäen 120°C lämpötilaa ja 210 g/cm² painetta kosketuskohdassa nopeuden ollessa 2 ft/min. Saatua valoherkkää kuparipäällysteistä levyä, jota polyesterikalvo sellaisenaan suojaasi, voitiin tarpeen vaatiessa säilyttää myöhempää käyttöä varten. Itse asiassa sitä valotettiin valolla, joka kulki voimakkaasti sävytetyn kuulto-

kuvan läpi, jolloin johtava kuviointi näkyi läpikuultavina alueina himmeällä pohjalla. Valotus suoritettiin asettamalla valoherkkä kuparipäällysteinen levy (polyesterikalvon ollessa yhä kiinni) ja kuulokuva valokopioimiskehukseen. Valotus kesti 45 sekuntia 400 W:n, 50 A:n elohopeahöyrylampulla 30 cm:n etäisyydeltä. Polyetyleenitereftalaattia oleva tukikalvo irroitettiin ja valotettu suojakerros kehitettiin sekoittamalla levyä 3 1/2 minuuttia kaukalossa, joka sisälsi 2 % natriumkarbonaattia vedessä, ja huuhtomalla sitten vedellä. Saatu levy sisälsi valotuskuultokuvan kirkkaiden alueiden aiheuttaman värjäytyneen suojakuvioinnin.

Levy syövytettiin nyt väkevyydeltään 45° Baumea olevalla ferrikloridiliuoksella, jonka jälkeen se huuhdottiin ja kuivattiin. Suojauksesta poistettiin jäljelle jäänyt kupari upottamalla se 2 minuutiksi natriumhydroksidin 3 %:n vesiliuokseen 70°C:ssa. Tuloksena oli korkealuokkainen painetun piirin levy.

Esimerkki II

Seuraavalla liuoksella päällystettiin 0,025 mm paksu polyesterikalvo ja sen annettiin kuivua ympäristön olosuhteissa 30 minuutin ajan.

Kopolymeeria, jossa on 75 % styreeniä ja 25 % metakryylihappoa ja jonka 40 %:sen metyylietyyliketoniliuoksen viskositeetti on 10360 cP	11,0 g
Trimetylolipropaanin triakrylaattia	4,66 g
Tetraetyleeniglykolin diakrylaattia	2,33 g
Bentsofenonia	0,75 g
4,4'-bis-(dimetyyliamino)-bentsofenonia	0,10 g
2,2'-metyyleeni-bis-(4-etyyli-6-tert.-butyyliifenonia)	0,3 g
Metyyliiviolettiä	0,2 g
Bentsotriatsolia	0,07 g
Metyylietyyliketonia	30,0 g

Valoherkän kerroksen paksuus kuivana oli n. 0,035 mm. Päällystetty materiaali laminoitiin sitten puhdistetun kuparipäällysteisen levyn pinnalle kuten esimerkissä I. Valotus suoritettiin kuulotolevyn läpi, joka sisälsi tunnetun suuruisen himmeän kuvioinnin, esimerkissä I kuvatulla valotusyksiköllä, ja se kesti 1 1/2 min. Polyesteritukikalvo revittiin irti ja valotettu suojakerros kehitettiin sekoittamalla levyä 2 min kaukalossa, joka sisälsi trinatriumfosfaatin 2 %:sta vesiliuosta, jonka jälkeen se huuhdottiin vedellä.

Valotetun kuparin pinta puhdistettiin kehityksen jälkeen edelleen upottamalla levy 20 %:n ammoniumpersulfaattikylpyyn 30 sekunniksi, pesemällä runsaalla vedellä, kastamalla 30 sekunniksi

20 %:seen kloorivetyhapon vesiliuokseen, huuhtomalla vedellä ja kuivaamalla sitten levy paineilmalla. Tätä puhdistettua levyä galvanoitiin sitten 45 minuutin ajan virrantiheydellä, $3,2 \text{ A/dm}^2$ kupari-pyrofosfaattia sisältävässä galvanointikylvyssä 55°C :ssa.

Esimerkki III

Kuparilla päällystetty pala epoksi-lasikuitulevyä puhdistettiin kuten esimerkissä I esitettiin. Puhdistettu, kuivattu levy tehtiin valoherkäksi antamalla seuraavan liuoksen valua levyn pinnan yli:

Kopolymeeria, jossa on 37 % styreeniä ja 63 % monobutyylimaleaattia, keskimääräinen molekyylipaino 20000, ammoniumsuolan 10 %:sen vesiliuoksen viskositeetti = 150 cP	40,0 g
Pentaerytritolin tetra-akrylaattia	23,0 g
Bentsofenonia	1,5 g
4,4'-bis-(dimetyyliamino)-bentsofenonia	0,2 g
2,2'-metyleeni-bis-(4-etyyli-6-tert.-butyyli-fenolia)	0,6 g
Metyyliiviolettia	0,4 g
Metyylietyyliketonia	100,0 g
Bentsotriatsolia	0,15 g

Ylimääräistä liuosta valutetaan levyltä huoneenlämpötilassa 2 minuuttia. Päällyste kuivattiin edelleen kuumentamalla sitä kiertoilmaunissa 60°C :ssa 5 minuuttia.

Jäähdytyksen jälkeen päällystettyä levyä valotettiin kuten esimerkissä I esitettiin. Suojaus kehitettiin sekoittamalla levyä trinatriumfosfaatin 2 %:ssa vesiliuoksessa 1 minuutin ajan ja huuhtelemalla sitten vedellä. Levy syövytettiin nyt ferrikloridissa kuten esimerkissä I esitettiin. Syövytyksen jälkeen valotettu suoja pestiin sitä peittävästä kuparista upottamalla levy natriumhydroksidin 3 %:n vesiliuokseen 50°C :ssa 2 minuutin ajaksi. Tuloksena on korkealuokkainen painetun piirin levy.

Esimerkki IV

Seuraavalla liuoksella päällystettiin 0,025 mm paksu polyesterikalvo ja kuivattiin se ilmassa.

Kopolymeeria, jossa on 95 % vinyyliasetaattia ja 5 % krotonihappoa, keskimääräinen molekyylipaino 90000, 8,6 %:n etyylialkoholiliuoksen viskositeetti välillä 13-18 cP	70,0 g
Pentaerytritolin tetra-akrylaattia	30,0 g
Bentsofenonia	2,3 g

4,4'-bis-(dimetyyliamino)- bents ofenonia	0,3 g
2,2'-metyyleeni-bis-(4-etyyli-6-tert.-butyyli-fenolia)	0,1 g
Metyyliviolettia	0,07 g
Bentsotriatsolia	0,20 g
Metyylietyyliketonia	150,0 g

Valoherkän kerroksen paksuus kuivana oli n. 0,025 mm. Valmistettiin kuparipäällysteinen levy, suojakerros laminoitiin sen päälle ja saatua valmistetta valotettiin tarkalleen samoin kuin esimerkissä I. Tukikalvo revittiin pois ja valotettu suojakerros kehitettiin sekoittamalla levyä 2 minuuttia kaukalossa, joka sisälsi 2 %:sta trinitriumfosfaattia, ja huuhtomalla sitten vedellä.

Levy syövytettiin nyt kuten esimerkissä I, jolloin saatiin korkealuokkainen painetun piirin levy.

Esimerkki V

Esimerkissä I kuvatulla valoherkällä liuoksella päällystettiin sinkki-, magnesium- ja kuparipainolevyt. Kun ne on kuivattu kuumassa ilmassa noin 0,025 mm kuivapaksuuteen, valoherkkä kerros päällystetään polyvinyylialkoholilla laimealla vesiliuoksella ja kuivataan uudelleen kuumalla ilmalla. Vesiliukoinen polymeeri muodostaa ohuen suojaavan estokerroksen happea vastaan. Näitä ennalta valoherkiksi tehtyjä metallilevyjä voidaan varastoida pitkiä aikoja.

Valotettaessa näitä valokemiallisella valolla sopivan valokuvausnegatiivin läpi, valottamaton valoherkkä kerros ja vesiliukoinen pintakerros voidaan kehittää samanaikaisesti, jolloin metallilevy on valmiina syövytystä varten. Valopolymeroitu kuva-alue toimii tällöin erinomaisena suojana syväsyövytysprosesseissa, joita normaalisti käytetään metallipainolevyjen valmistuksessa. Nämä tuloksena saadut levyt kestävät yleisiä syövytteitä, esim. ferrikloridia ja typpihappoa, kalvonmuodostusaineita ja rajausaineita, joita lisätään yleisesti syövytysseokseen syövytyksen geometrian säätämiseksi.

Esimerkki VI

Seurataan esimerkin V menettelyä paitsi, että suojaavana kerroksena käytetään 0,025 mm paksua polyesterikalvoa vesiliukoisen polymeerin sijasta. Valokemiallisella valolla tapahtuvan valotuksen jälkeen suojaava kerros revitään irti ennen kehitystä alkaalisessa vesiliuoksessa. Kuten esimerkissä V valopolymeroitunut kuva-alue toimii erinomaisena suojana painolevyjen syväsyövytyksessä.

Esimerkki VII

Esimerkissä I kuvatulla valoherkällä liuoksella päällystetään 0,025 mm paksu polyesterikalvo, kuivataan ilmassa ja peitetään 0,025 mm paksulla polyetyleenikalvolla. Tätä kolmikerroksista kalvoyhdistelmää voidaan varastoida arkkeina tai rullina valolta suojatuissa paikoissa rajoittamattoman pitkiä aikoja. Ennen käyttöä polyetyleenipäällyys revitään irti ja valoherkkä kerros asetetaan kosketukseen esimerkissä V kuvatun tyyppisen metallilevyn kanssa ja tuetaan takaapäin laminoinnilla. Kun levy on valotettu valokemiallisella valolla, suojaava polyesterikerros revitään irti ja kehitetään alkaalissa vesiliuoksessa. Kuten esimerkissä V valopolymeroitunut kuva-alue on erinomainen suoja painolevyjen syväsyövytyksessä.

Esimerkki VIII

Esimerkissä I kuvatulla valoherkällä liuoksella päällystetään ohuita alumiinilevyjä, joita käytetään yleisesti offset-kivipainatuksessa, esimerkeissä V, VI ja VII esitetyillä menetelmillä. Kun levyjä on valotettu valokemiallisella valolla ja kehitetty alkaalissa vesiliuoksessa valopolymeroitunut kuva-alue toimii erinomaisena mustetta imevänä alustana. Sillä on myös erinomainen hankauskestoisuus. Saatuja levyjä voidaan käyttää erinomaisin tuloksin offset-kivipainannassa.

Esimerkki IX

Esimerkissä I kuvatulla valoherkällä liuoksella päällystetään kudottu verkkomainen alusta esimerkeissä V, VI ja VII kuvatuilla menetelmillä. Kun verkko on valotettu valokemiallisella valolla ja kehitetty alkaalisella vesiliuoksella, valopolymeroitunut kuva-alue toimii erinomaisena suojana. Tämä sovellutus on osoittautunut käyttökelpoiseksi silkkiviiratyypisessä painatuksessa.

Patenttivaatimukset

1. Valopolymeroituva seos, joka soveltuu painolevyjen päällystämiseen ja joka käsittää (A) additiopolymeroituvan aineen, (B) additiopolymeroinnin valoinitoidun initiointijärjestelmän, joka toimii vapaita radikaaleja kehittämällä, (C) termisen additiopolymeroinnin inhibiittorin ja (D) polymeerisen sideaineen, t u n n e t t u siitä, että additiopolymeroituvan aineen (A) muodostaa pääasiassa 10-60 paino-osaa yhtä tai useampaa moniarvoisen alkoholin ja akryylihapon esterää, jonka kiehumapiste on yli 100°C:n ilmakehän paineessa ja joka sisältää vähintään kaksi pääteasemassa olevaa eteeniryhmää, että valoinitoidun initiointijärjestelmän (B) määrä on 0,001-10 paino-osaa, että termisen additiopolymeroinnin inhibiittorin (C) määrä on 0,001-5 paino-osaa, ja että polymeerisen sideaineen (D) muodostaa 40-90 paino-osaa etukäteen valmistettua styreenin tai vinyyliasetatin ja alfa-beta-tyydyttämättömän, 3-15 hiiliatomisen, karboksyyliiryhmiä sisältävän monomeerin kopolymeri, jolloin styreenin tai vinyyliasetatin ja karboksyyliiryhmiä sisältävän monomeerin määrien suhde on sellainen, että sideaine on liukoinen trinatriumfosfaatin 2 %:seen vesiliuokseen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämätön karboksyyliä sisältävä monomeeri on metakryylihappo.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämätön karboksyyliiryhmiä sisältävä monomeeri on akryylihappo.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämätön karboksyyliä sisältävä monomeeri on maleiinihappoanhydridi, maleiinihappo, maleiinihapon puoliesteri tai niiden seos.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että additiopolymeroituva yhdiste on trimetyylolipropanitriakrylaatin ja tetraetyleeniglykolidiakrylaatin seos.
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että additiopolymeroituva yhdiste on pentaerytritolin akrylaattiesterien seos.
7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että additiopolymeroituva yhdiste on pentaerytritolin akrylaattiesterien seoksen ja tetraetyleeniglykolidiakrylaatin seos.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että additiopolymerointia initioiva systeemi si-

sältää bentsofenonia, 4,4'-bis-(dimetyyliamino)-bentsofenonia tai niiden seoksia.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n - n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää korkeintaan 1 % triatsolia, esimerkiksi bentsotriatsolia, tolutriatsolia tai naftotriatsolia metallialustoihin tarttuvuuden parantamiseksi.

Patentkrav

1. Fotopolymerisarbar komposition, som lämpar sig för beläggning av klichéplåtar och som omfattar (A) ett additionspolymeriserbart material, (B) ett fotoinitierat initiatorsystem för additionspolymerisationen, som verkar genom utveckling av fria radikaler, (C) en inhibitor för termisk additionspolymerisation och (D) ett polymeriskt bindemedel, k ä n n e t e c k n a d av att det additionspolymeriserbara materialet (A) utgöres av huvudsakligen 10-60 viktdelar av en eller flera estrar av en flervärd alkohol och akrylsyra med en kokpunkt över 100°C vid atmosfärtryck och som innehåller minst två etengrupper i ändställning, att mängden av det fotoinitierade initiatorsystemet (B) är 0,001-10 viktdelar, att mängden av inhibitorn för termisk additionspolymerisation är 0,001-5 viktdelar, och att det polymera bindemedlet (D) utgöres av 40-90 viktdelar av en på förhand framställd sampolymer av styren eller vinylacetat och en alfa-beta-omättad, karboxylgrupper innehållande monomer med 3-15 kolatomer, varvid förhållandet mellan mängderna av styren eller vinylacetat och karboxylgrupper innehållande monomer är sådant, att bindemedlet är lösligt i en 2 %:ig vattenlösning av trinatriumfosfat.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den omättade karboxylhaltiga monomeren är metakrylsyra.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den omättade karboxylhaltiga monomeren är akrylsyra.

4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den omättade karboxylhaltiga monomeren är maleinsyraanhydrid, maleinsyra, en halvester av maleinsyra eller en blandning därav.

5. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att den additionspolymeriserbara föreningen är en blandning av trimetylolpropantriakrylat och tetraetylenglykoldiakrylat.

6. Komposition enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e -

t e c k n a d av att den additionspolymeriserbara föreningen är en blandad akrylsyraester av pentaerytritol.

7. Komposition enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e - t e c k n a d av att den additionspolymeriserbara föreningen är en blandning av blandade akrylsyraestrar av pentaerytritol och tetraetylenglykoldiakrylat.

8. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att det additionspolymerisationen initierande systemet innehåller bensofenon, 4,4'-bis-(dimetylamino)-bensofenon eller en blandning därav.

9. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att den därtill innehåller upp till 1 % triazol, exempelvis bensotriazol, tolutriazol eller naftotriazol, för stegring av vidhäftningen till metalliska underlag.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—