

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760797 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760797

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 25.03.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 25.03.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 27.09.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

26.03.1975 GB 7512676

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Imperial Chemical Industries Ltd, Imperial Chemical House, Millbank London SW1, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Benson, Brian Charles, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Dixon, David Rodney, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Yhdisteitä

Föreningar

Imperial Chemical Industries Limited, Imperial Chemical House, Millbank,
Lontoo SW1P 3JF, Englanti

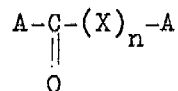
nimitys!

Yhdisteitä - Föreningar

miel
SE 100 000
pat 100 000
Tämän keksinnön kohteena ovat säteilypolymeroituvat kompositiot.
Belgialainen patentti no: 820,404 kuvaa valopolymeroituvia kompositioita, jotka käsittävät (a) veteen liukenevan tai veteen dispergoituvan polymeerin tai sekapolymeerin, tai polymeeri- tai sekapolymeeriseoksen, jossa yksi tai useampi komponenteista on veteen liukeneva tai dispergoituva; (b) additiopolymeroituvan monomeerin, joka on liukoinen tai yhdistettävissä (a):n liuotin- tai dispergoimisväliaineeseen; ja (c) valoinitiaattorin, joka kykenee panemaan alulle monomeerin polymeroitumisen, jolloin säteily tekee komposition veteen liukenemattomaksi.

Belgialainen patentti no: 789,950 kuvaa etyleenittydyttymättömän materiaalin valopolymerointia, jossa käytetään valoinitiaattoria, joka käsittää

(i) ainakin yhden valoherkistimen, jolla on kaava



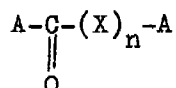
jossa X on $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{CR}_1\text{R}_2$ tai $>\text{CR}_3\text{OR}_4$; $\text{R}_1 - \text{R}_4$, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vetyjä tai hiilivetyryhmiä; n on 0 tai 1, ja ryhmät A, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat hiilivety- tai substituoituja

hiilivetyryhmiä, ryhmien A ollessa aromaattisia tai substituoituja aromaattisia ryhmiä, kun n on 1 ja X on $\text{>CR}_1\text{R}_2$ ja kun n on 0, ja

(ii) ainakin yhden pelkistimen, joka pystyy pelkistämään valoherkistimen tämän ollessa valon aktivoima. 15. edellä

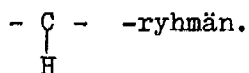
Ny on havaittu, että saattaa olla eduksi käyttää patentin no: 820,404 valopolymeroituvasa kompositiossa polymeerinä tai sekapolymeerinä sellaista seosta, joka pystyy toimimaan myös patentin no: 789,950 pelkistimenä yhdessä viimeksi mainitun patenttijulkaisun valoinitiaattorin kanssa.

Täten tämä keksintö käsittää valopolymeroituvan komposition, johon sisältyy (a) veteen liukeneva tai veteen dispergoituva polymeeri tai sekapolymeeri, tai polymeeri- tai sekapolymeeriseos, jossa yksi tai useampi komponenteista on vesiliukoinen tai veteen dispergoituva (b) additiopolymeroituva monomeeri, joka liukenee tai on yhdistettävissä (a):n liuottimeen tai dispergoimisväliaineeseen; ja (c) ainakin yksi valoherkistin, jolla on kaava



jossa X on $\text{C}=\text{O}$, $\text{>CR}_1\text{R}_2$ tai $\text{>CR}_3\text{OR}_4$, $\text{R}_1 - \text{R}_4$, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vetyjä tai hiilivetyryhmiä, n on 0 tai 1, ja ryhmät A, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat hiilivety- tai substituoituja hiilivetyryhmiä, ryhmien A ollessa aromaattisia tai substituoituja aromaattisia ryhmiä, kun n on 1 ja X on $\text{>CR}_1\text{R}_2$ ja kun n on 0, joka polymeerikomponentti (a) pystyy pelkistämään valoherkistimen (a) tämän ollessa aktivoituneena saaden aikaan seoksen komponenttien (a) ja (b) ainakin osittaisen additiopolymeroinnin.

Polymeerikomponentti (a) käsittää edullisesti kaavan $\text{B}-\underset{\text{B}}{\text{M}}-\text{M}$ mukaisen pelkistimen, jossa M on alkuaineitten periodijärjestelmän ryhmän Vb alkuaine, ja jossa ainakin yhden B-yksikön hiiliatomi, on osana polymeerisen komponentin (a) polymeeriketjua, ja ainakin yksi muu B-yksikkö on vety, hiilivety, substituoitu hiilivety, tai kaksi B-yksikköä muodostavat yhdessä alkuaineen M kanssa rengassysteemin, ja milloin alkuaine M on liittynyt suoraan aromaattiseen ryhmään, ainakin yksi muista B-ryhmistä käsittää M:ään liittyneen



Polymeerinen komponentti (a) on edullisesti poly-(N-vinyylipyrrolidoni)- tai mahdollisesti vinyylasetaatikomponentti.

Polymeerin pelkistinkomponentilla pitäisi olla sellainen pelkistys-potentiaali, että se siinä konsentraatiossa, jossa se sisältyy kompositioon, pystyy pelkistämään valoherkistimen valoherkistimen ollessa aktivoituneena, mutta ei kuitenkaan pysty pelkistämään valoherkistintä kun viimeainittu ei ole säteilyn aktivoima. Pelksityskomponentilla ei saisi olla juuri

lainkaan hidastavaa vaikutusta polymerointiin siinä konsentraatiossa, jossa se on mukana valopolymeroituvassa kompositiossa.

Aikaisemmin mainittu alkuaineitten periodijärjestelmän taulukko on julkaistu teoksessa "Advanced Inorganic Chemistry", toinen painos; F.A. Cotton ja G.Wilkinson, (Interscience 1966) ja alkuaine M voi olla esimerkiksi fosfori tai edullisesti typpi. Haluttaessa M voi olla arseeni tai antimoni ja milloin tässä selityksessä viitataan pelkistyskomponenttien erikoisesimerkkeihin, joissa M on typpi, pyritään myös aina, milloin mahdollista, ottamaan mukaan vastaavia esimerkkejä, joissa M on fosfori, arseeni tai antimoni.

Pelkistyskomponentti voi olla primaarinen, sekundaarinen tai tertiäärinen; tarkoittaen sitä, että rakenteessa B-M-B voi kaksi, yksi tai ei yhtään yksikköä B olla vetyatomeja. Esimerkiksi pelkistyskomponentti voi olla johdettu primaarisesta, sekundaarisesta tai tertiäärisestä amiinista tai fosfiinista.

Yksi tai useampia ryhmistä B voi olla hiilivety ja hiilivetyryhmä voi olla esimerkiksi alkyyli, sykloalkyyli tai alkaryyli. Edullisesti yksi tai useampia B ryhmistä on alkyyli-ryhmä jossa on 1 - 10 hiiliatomia.

Esimerkkejä sopivista pelkistyskomponenteista, joissa yksi tai useampi B-yksikkö on hiilivety, ovat komponentit, jotka voidaan ajatella johdetuksi propyyliamiinista, n-butyliamiinista, pentyyliamiinista, heksyyliamiinista, dimetyyliamiinista, dietyyliamiinista, dipropyyliamiinista, di-n-butyliamiinista, dipentyyliamiinista, trimetyyliamiinista, trietyyliamiinista, tripropyyliamiinista, tri-n-butyliamiinista, tripentyyliamiinista, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatista ja pitkäketjuisista rasvahappo-amiineista, esim. $C_{18}H_{37}NMe_2$.

Näin pelkistyskomponentti liitetään kätevästi polymeeriin sekapolymeroinnilla. Sopivia pelkistinkomonomereja, joissa yksi tai useampi yksiköistä B on hiilivety, ovat esimerkiksi metakryylihapon seuraavat esterit:

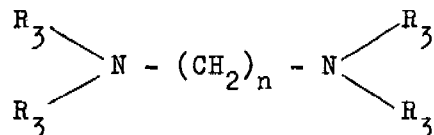
- 2-aminoetyyli
- 3-amino-2-hydroksipropyyli
- 2-aminopropyyli
- 4-aminobutyli
- 5-aminopentyyli
- 6-aminobentsyyli
- N-metyyliaminoetyyli
- 2-N-etyyliaminoetyyli
- 3-N-propyyliaminopropyyli
- N-metyyliaminometyyli
- 4-N-butyliaminobutyli
- 5-N-pentyyliaminopentyyli

N,N-dimetyyliaminometyyli
 2-N,N-dimetyyliaminoetyyli
 3-N,N-dipropyyliaminobutyyli
 4-N,N-dibutyyliaminobutyyli
 N,N-dipentyyliaminopentyyli

Aromaattisia ryhmiä sisältävistä pelkistinkomponenteista ovat esimerkkejä ovat sellaiset, jotka voidaan ajatella johdetuiksi N,N'-dimetyyli-aniliinista, N-metyylidifenyyliamiinista, p-(N,N-dimetyyliamino)styreenistä, 2-anilinoetyylimetakrylaattista, 2-p-metoksianilinoetyylimetakrylaattista, 2-anilino-1-metyylietyyliakrylaattista.

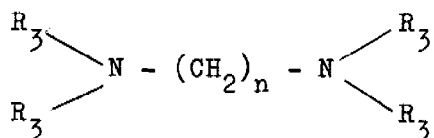
Yksi tai useampi B-yksiköistä voi olla substituoitu hiilivetyryhmä ja etenkin hiilivetyryhmässä voi olla substituentti rakennetta $-R_2 - M \begin{matrix} \nearrow R_3 \\ \searrow R_3 \end{matrix}$, jossa M on alkuaineitten periodijärjestelmän ryhmän Vb alkuaineina ja yksikkö R_2 on esimerkiksi alkeeniketju ja yksiköt R_3 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vetyatomeja tai hiilivetyryhmiä, edullisesti alkyyli-(varsinkin C_1-C_4)-ryhmiä.

Esimerkkejä pelkistyskomponenteista rakennetta $B \overset{B}{\mid} M - B$, joissa ainakin yksi yksiköistä B on substituoitu hiilivetyryhmä, ovat johdannaiset, jotka voidaan ajatella johdetuiksi rakenteista



n on ainakin kokonaisluku kaksi ja ryhmät R_3 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vetyatomeja tai hiilivety-, varsinkin alkyyli-ryhmiä. Esim. pelkistyskomponentti voidaan ajatella johdetuksi etyleenidiamiinista, trimetyylidiamiinista, tetrametyylidiamiinista, pentametyylidiamiinista tai heksametyylidiamiinista, tai N-hiilivetyjohdannaisista, varsinkin niitten N-alkyylijohdannaisista. Esimerkkejä tällaisista kopolymeroituvista monomeereistä ovat seuraavat metakryylihapon esterit:

1,3-bis-(dimetyyliamino)isopropyli
 1,3-bis-(dietyyliamino)isopropyli
 N-(dietyyliaminoetyyli)-N-metyyliaminometyyli
 Muita sopivia pelkistyskomponentteja ovat kaavan



mukaisista yhdisteistä johdetut pelkistyskomponentit, joissa yksi tai useampi vetyatomeista $\text{-CH}_2\text{-}$ yksikössä on substituoitu $\text{-N} \begin{smallmatrix} \text{R}^5 \\ \text{R}^5 \end{smallmatrix}$ -ryhmällä, etenkin -NH_2 -ryhmällä.

Esimerkkejä pelkistyskomponenteista, joissa alkuaine M muodostaa osan rengassysteemiä, ovat sellaiset, joiden voidaan katsoa olevan johdettuja piperidiinistä ja piperidiinin N-hiilivety-, etenkin N-alkyyli-piperidiini-johdannaisista, esimerkiksi 1,3-bis-(di-piperidiinimetyyli-isopropyyli-metakrylaattista).

Muita pelkistyskomponentteja ovat ne komponentit, jotka voidaan katsoa johdetuiksi triallyyliamiinista, $(\text{allyyli})_2\text{-N-CH}_2\text{-}$  $\text{-CH}_2\text{-N-(allyyli)}_2$:sta, allyylitioureasta, o-tolyylitioureasta, aromaattisten sulfiinihappojen liu-
koisista suoloista, kuten S-bentsyyli-isotiouronium-, p-tolueenisulfinaatti- ja natriumdietyyliditiofosfaattisuoloista.

Pelkistyskomponentin sisällyttäminen komposition polymeerikomponenttiin tai keksinnön mukainen tällaisen pelkistyskomponentin sisältävän polymeerikomponentin valmistus voi tapahtua polymeerinvalmistuksesta tunnetulla tekniikalla, eikä tuottane vaikeuksia asiantuntijalle. Sopiviin valmistusmenetelmiin kuuluu komposition polymeerikomponentin sekapolymerointi sellaisen materiaalin kanssa, joka käsittää pelkistyskomponentin ja on sekapolymeroitava mainitun polymeerikomponentin kanssa.

Erikoisen sopiva menetelmä pelkistyskomponentin liittämiseksi on vapaa radikaalisekapolymerointi käyttäen esim. (met)akryylihapon aminoalkoholiestereitä.

Pelkistyskomponentti voidaan myös liittää saattamalla jo valmiina oleva polymeeri, esim. polyvinyylialkoholi, reagoimaan aminoaldehydin kanssa. Happofunktioita sisältäviä monomeereja ei voida käyttää.

Voidaan myös käyttää polykondensaatiotekniikkaa, milloin se sopii.

Pelkistyskomponenttipitoisuus kompositiossa voi sopivasti vaihdella rajoissa 0,001 % - 50 % additiopolymeroituvan tai etyleenityydyttymättömän materiaalin painosta kompositiossa, vaikkakin haluttaessa voidaan käyttää nämä rajat ylittäviäkin pitoisuuksia. Edullisesti pelkistyskomponenttipitoisuus on rajoissa 1 % - 10 % komposition etyleeni-tyydyttämättömän materiaalin painosta.

Yhden tai useamman B-ryhmistä pelkistyskomponentissa $\text{B} \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{B} \end{smallmatrix}$ ollessa aromaattinen on suositeltavaa käyttää pelkistyskomponenttipitoisuutta valopolymeroituvassa kompositiossa rajoissa 0,01 % - 0,5 % komposition etyleenityydyttymättömän materiaalin painosta.

Tyypillisiin vesiliukoisiin polymeereihin kuuluu hydroksietyyli-selloosa, polyvinyyli-pyridiini, sulfonoitu polystyreeni ja osittain hydrolysoitu polyvinyyliasetatti.

Komponentti (a) käsittää vesiliukoisen polymeerin joko yksinään tai seoksena tai sekapolymeroituna yhden useamman vähämmässä määrin vesiliu-

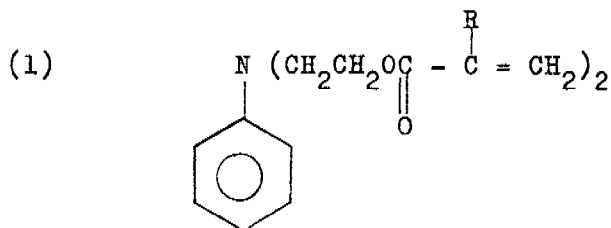
koisen polymeerin tai monomeerin kanssa (tarkoituksen mukaisesti), joista esimerkkejä ovat polyakrylaatit, polyalkyyliakrylaatit (esim. polymetyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti), polyalkyylietakrylaatti (esim. polymetyylietakrylaatti, laurylietakrylaatti), dialkyylimaleaatit (esim. di-iso-oktyylimaleaatti, di-butyylimaleaatti, dietyylimaleaatti).

Komponentin (a) aineksen tai ainesten valinta suoritetaan sitä vaatimusta silmällä pitäen, että tällainen aines pitäisi voida pestä pois materiaalikalvolta käyttämällä vesipitoista nestettä, mieluummin vettä, toisin sanoen sen pitää olla vesiliukoista tai veteen dispergoituvaa. Myös kompositio on edullisesti liukeneva alkoholiin tai muuhun sopivaan liuottimeen kalvonmuodostuksen helpottamiseksi.

Parhaana pidetty komponentti (a) on poly(N-vinyylipyrrolidoni), joko yksinään tai seoksena polyvinyylisasetaatin kanssa, tai N-vinyylipyrrolidoniin ja vinyylisasetaatin sekapolymeeri. Poly(N-vinyylipyrrolidoni) ja N-vinyylipyrrolidoniin ja vinyylisasetaatin sekapolymeeri liukenevat sekä veteen että alempiin alkoholeihin (esim. metanoli ja etanoli), ja tämä on havaittu edulliseksi, koska keksinnön komposition muodostuminen kalvoksi liuoksesta tapahtuu parhaiten käyttäen jotakin alempaa alkoholia (esim. C₄:ään saakka). Komponenttien substituoituja johdannaisia voidaan tietenkin tilanteen mukaan käyttää.

Komponentti (a) sisältyy tavallisesti komposition määränä, joka muodostaa painosta 50 % - 95 %, vesiliukoisen polymeerin edullisesti ollessa 30 - 70 % (a):n kokonaispainosta.

Edullisesti, vaikka ei välttämättä, käytetään veteen liukenemattomia monomeeria. On tietenkin toivottavaa, että monomeeri on erittäin hyvin yhdistettävissä polymeerisiin ja komposition muihin komponentteihin, sekä pystyy polymeroitumaan ainakin yhden (a):n komponentin kanssa muodostaen veteen liukenemattoman tuotteen. Monomeeri käsittää mieluummin ainakin kaksi konjugoimatonta etyleenikaksoissidosta, ja on edullisesti ketjun päässä tyydyttämätön. Esimerkkeinä sopivista monomeereista mainittakoon.



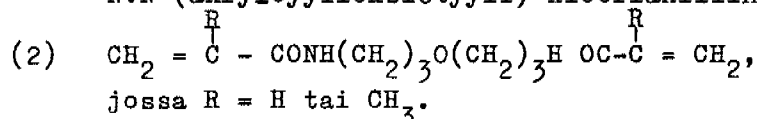
jossa R = H tai CH₃; jossa bentseenirenkaassa voi olla yksi tai useampia substituentteja, jotka voivat olla samoja tai erilaisia; näitä ovat alkyyli-ryhmät 4-hiiliatomisiin saakka, -COOH, halogeeni, -COOR₁, jossa R₁ on

alempi (esim. 4 hiiliatomiin asti) alkyyliryhmä, $-\text{SO}_2 \text{NR}_2 \text{R}_3$ tai $-\text{CONR}_4 \text{R}_5$ jolloin R_2 , R_3 , R_4 ja R_5 kukin merkitsevät vetyä tai alempaa alkyyliryhmää.

Esim. N:N-bis(α -akryloyylioksietyyli)aniliini

N:N-bis(α -metakryloyylioksietyyli)-m-toluidiini

N:N-(akryloyylioksietyyli)-kloorianiliini



Esim. 1,2-(γ -akryyliamidopropoksi)etaani

1,2-(γ -metakryyliamidopropoksi)etaani

(3) Akrylaatit,

esim. allyylimetakrylaatti

etyleeniglykolidimetakrylaatti

trimetylolipropaanitriakrylaatti

trimetylolipropaanitrimetakrylaatti

pentaerytritolitetra-akrylaatti

pentaerytritolimonoahydroksitriakrylaatti

(4) vinyyliuretaanit,

esim. di(4-isosyanaattiofenyyli)metaanin, polypropyleeniglykolin ja 2-hydroksietyylimetakrylaatin reaktiotuote moolisuhteessa 2:1:2.

Tolyleenidi-isosyanaatin, pentaerytritoli/propyleenioksidiaadduktin ja 2-hydroksietyylimetakrylaatin reaktiotuote moolisuhteessa 4:1:4;

(5) Allyylimonomeerit

esim. triallyylisyaaniuraatti.

Monomeerin osuus kompositiossa vaihtelee laajoissa rajoissa, mutta on tavallisesti 5 % - 50 %, mieluummin 10 - 25 % komposition painosta.

On huomattava, vaikka tämä ei ole edullista, että komponentti (b) voisi olla oligomeeri, ts. lyhyt polymeeriketju, jossa on korkeintaan 8, ainakin 5, toistuvaa monomeerista yksikköä.

Polymeerin pelkistyskomponentin pitäisi luonnollisesti olla sellainen, joka ei vaikuta haitallisesti polymeerin vesiliukoisuus- tai vesi-dispergoitavuusominaisuuksiin, ja se valitaan tätä silmällä pitäen.

Tämän keksinnön mukaan käytetty valonherkistin voi olla mikä tahansa sopiva yhdiste. Erikoisesti keksinnön mukaan suositellaan käytettäväksi belgialaisessa patentissa no: 789,950 esitettyä valonherkistintä mainituissa suhteissa.

Yleensä ryhmät A valonherkistimessä ovat alifaattisia tai aromaattisia, ja on ymmärrettävä, että ryhmät A voivat olla samoja tai erilaisia, mikä tarkoittaa, että esimerkiksi rakennetta I olevassa valonherkistimessä molemmat A-ryhmät voivat olla aromaattisia tai molemmat ryhmät voivat olla

Ks. huom. edellä

alifaattisia, tai toinen A-ryhmistä voi olla aromaattinen ja toinen alifaattinen, edellyttäen, että kun n on 1 ja X on $>CR_1R_2$ ja kun n on 0, molemmat A-ryhmistä ovat aromaattisia. Kuitenkin valonherkistimen valmistuksessa molemmat A-ryhmät ovat edullisesti samoja.

Termin alifaattiset ryhmät piiriin kuuluviksi käsitetään sykloalifaattiset ryhmät sekä ne alifaattiset ryhmät, joissa on aromaattisia substituentteja kuten alkaryyliryhmät. Samaten termin aromaattiset ryhmät piiriin luetaan ne ryhmät, joissa on alkyylisubstituentteja kuten aralkyyliryhmät.

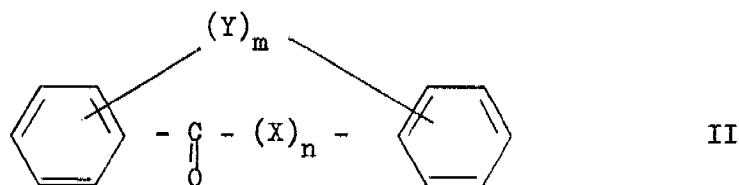
Aromaattinen ryhmä voi olla bentseenirakenteinen aromaattinen ryhmä, esim. fenyyliiryhmä, tai se voi olla ei-bentseenirakenteinen syklinen ryhmä, jolla on bentseenirakenteisen aromaattisen ryhmän ominaisuuksia.

A-ryhmissä, etenkin niitten ollessa aromaattisia, voi olla muitakin substituenttiryhmiä kuin hiilivetyryhmiä, esim. halogeeni- tai alkoksiryhmiä, edellyttäen, ettei sisältävää substituenttiryhmiä valonherkistintä, ole mukana valopolymeroituvasa kompositiossa sellaisena pitoisuutena, että se aiheuttaa kompositiossa olevan etyleenittydyttymättömän materiaalin polymeroitumisen huomattavaa estymistä.

Rakennetta I olevassa valonherkistimessä ryhmä X on edullisesti $>C=O$ tai $>CR_3OR_4$, jossa R_3 ja R_4 ovat edellä esitetyt.

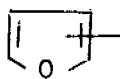
Ryhmät R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 voivat merkitä vetyä tai hiilivetyryhmiä, esim. alkyylia. Edullisesti ryhmät $R_1 - R_4$ merkitsevät vetyä.

Rakenteen I mukaisessa valonherkistimessä A-ryhmiä voivat lisäksi olla liittyneinä suoran sidoksen, tai kaksivalenssisen ryhmän, esim. kaksivalenssisen hiilivetyryhmän avulla, siis ryhmän $-C(X)_n-$ välityksellä kulkevan sidoksen lisäksi A-ryhmät voivat olla vielä yhdistyneinä muodostaen syklisten rengassysteemin. Esim. A-ryhmien ollessa aromaattisia valonherkistimellä voi olla rakenne



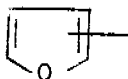
jossa X ja n ovat samoja kuin edellä, Y on $>CH_2$, tai sen hiilivetyjohdannainen, ja m on 0, 1 tai 2. Y -ryhmä on edullisesti aromaattisissa ryhmissä ortoasemassa ryhmän $-C(X)_n-$ suhteen.

A-ryhmät voivat muodostaa yhdessä kondensoidun aromaattisen rengassysteemin.

Etyleenityydyttymättömän materiaalin polymeroitumisnopeuden vuoksi erikoisen edullisia valoherkistimiä ovat α -diketonit, joilla on kaava I, jossa X on $>C=O$ ja n on 1. Yleensä säteily pystyy aktivoimaan α -diketonit spektrin näkyvässä osassa, esim. aktivoiminen voi tapahtua valolla, jonka aaltopituus on suurempi kuin 400 m μ , esim. aaltopituusrajoissa 400 m μ - 500 m μ , vaikka voidaan myös käyttää ultraviolettisäteilyä tai yhdessä ultraviolettijä näkyvävaloista säteilyä. Sopiviin α -diketonivaloherkistimiin kuuluu biasetyyli, jossa molemmat A-ryhmät ovat metyyli, bentsiili, jossa molemmat A-ryhmät ovat fenyyli, α -diketonit, joissa molemmat A-ryhmät ovat kondensoituja aromaattisia yhdisteitä, esim. α -naftiili ja β -naftiili, sekä α -diketonit, joissa A-ryhmät ovat aralkyyliryhmiä, esim. p-toliili. Esimerkkinä sopivasta α -diketonivaloherkistimestä, jossa A-ryhmät ovat ei-bentseeni aromaatteja, mainittakoon furiili, jossa A-ryhmät ovat rakennetta 

esim. 2:2'-furiili. α -diketonivaloherkistimessä A-ryhmissä voi olla ei-hiilivetyryhmiä, esim. valoherkistin voi olla p,p'-dialkoksibentsiili, tai p,p'-dihalobentsiili, esim. p,p'-diklooribentsiili tai p-nitrobentsiili.

Rakennetta I olevassa valoherkistimessä n voi olla nolla, jossa tapauksessa A-ryhmät ovat aromaattisia tai substituoituja aromaattisia. Esimerkki sellaisesta valoherkistimestä on bentsofenoni, jossa molemmat A-ryhmät ovat fenyylejä.

Lisäksi ovat sopivia valoherkistimiä ne rakennetta I olevat, joissa n on 1 ja X on $>CR_3OR_4$. Esim. valoherkistin voi olla bentsoiini, jossa R_3 ja R_4 ja molemmat A-ryhmät merkitsevät fenyyliä, alkylibentsoiinia, jossa R_3 on vety ja R_4 on alkyyli, esim. metyyli, α -naftoiini ja β -naftoiini, joissa molemmat A-ryhmät ovat kondensoituja aromaatteja, p,p'-dialkoksibentsoiini, esim. p,p'-dimetoksibentsoiini ja p,p'-dihalobentsoiini, esim. p,p'-diklooribentsoiini, jolloin A-ryhmissä on ei-hiilivetyryhmiä, ja furoiini, jossa A-ryhmät ovat ei-bentseeniaromaatteja rakennetta 

esim. 2,2'-furoiini.

Valoherkistimessä A-ryhmiä voi yhdistää suora sidos tai kaksivalenssinen hiilivetyryhmä, jolloin muodostuu syklinen rengassysteemi. Esim. A-ryhmien ollessa alifaattisia valoherkistin voi olla kamferikinonia.

Siinä tapauksessa, että loherkistin on rakennetta II, ovat sopivia valoherkistimiä fluorenoni, jossa n ja m ovat molemmat nolla ja aromaattiset A-ryhmät ovat liittyneet suoralla orto-sidoksella ryhmään $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(X)_n-$,

sekä fenantrakinoni, jossa X on $>C=O$, n on 1 ja m on 0, jolloin aromaattiset A-ryhmät liittyvät suoralla orto-sidoksella ryhmään $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(X)_n-$.

Valoherkistin voi olla asenafteenikinsonia, jossa A-ryhmät rakenteessa I muodostavat yhdessä kondensoidun aromaattisen rengassysteemin.

Valoherkistintä voi olla valopolymerisoituva kompositiossa esimerkiksi pitoisuuksina 0,001 % - 10 % etyleenityydyttämättömän materiaalin painosta kompositiossa, vaikka nämä rajat ylittäviäkin pitoisuuksia saatetaan pitää edullisina.

Menetelmällä, jossa valoherkistin sekoitetaan etyleenityydyttymättömään materiaaliin, voi olla merkitystä onnistumisen kannalta tai halutun valoherkistin- ja siinä olevan pelkistinpitoisuuden saavuttamiseen.

Niinpä ellei valoherkistin liukene riittävästi etyleenityydyttymättömään materiaaliin tai jos jompikumpi niistä liukenee heikosti, on havaittu, että valoherkistimen liukenemista voidaan auttaa lisäämällä etyleenityydyttymättömään materiaaliin pieni määrä ohennusainetta, johon valoherkistin liukenee ja joka sekoittuu etyleenityydyttymättömään materiaaliin.

Valoherkistin voidaan tarkoituksenmukaisesti viedä etyleenityydyttymättömään materiaaliin liuotettuna tällaiseen ohennusaineeseen.

Keksinnön lisäsuoritusmuodon mukaan siinä esitetään menetelmä polymerisen materiaalin valmistamiseksi, jossa valopolymeroitava kompositio säteilytetään tässä kuvatulla tavalla säteilyllä, jonka aaltopituus on sellainen, että valoherkistin pystyy absorboimaan sen siten, että se aktivoituu.

Säteily voi olla näkyvää valoa tai ultraviolettisäteilyä tai säteilyä, jonka spektriin kuuluu sekä aaltopituudeltaan näkyvää että ultraviolettisäteilyä. Säteily voi aaltopituudeltaan vaihdella sopivasti 230 mμ - 600 mμ:n rajoissa. Auringonvaloa voidaan käyttää säteilylähteenä, vaikka käytettävän säteilyn aaltopituus määräytyykin kompositiossa kulloinkin olevan valoherkistimen mukaan, koska säteilyn on oltava aaltopituudeltaan sellaista, että valoherkistin absorboi sen siten, että se aktivoituu. Sopiva aaltopituus valitaan yksinkertaisesti kokeilemalla, esim. mittamalla valoherkistimen elektroninen absorptiospektri.

Yleensä etyleenityydyttymättömän materiaalin polymerointi jatkuu helposti ympäristön lämpötilassa, kun kompositiota on säteilytetty sellaisella säteilyllä, jonka aaltopituus aktivoi valoherkistimen. Polymerointinopeutta voidaan kuitenkin yleensä lisätä suorittamalla polymerointi ympäristön lämpötilaa korkeammassa lämpötilassa.

Keksintö käsittää valopolymeroituvia kompositioita, jotka voidaan kehittää (ts. poistaa valottumattomat alueet) käsittelemällä niitä vedellä tai vesipitoisella nesteellä, ja kompositioita voidaan käyttää esimerkiksi valmistettaessa päällystettyjä levymateriaaleja, joiden pinnalla on kerros

kompositiota. Tällaisia levymateriaaleja voidaan käyttää esimerkiksi paino-levyinä. Muita kompositioiden käyttötapoja ovat valonkestävät sovellutukset. (photo-resist applications).

Tämän keksinnön toisena aspektina on alusta, jonka päälle on muodostettu edellä kuvattu valopolymeeroituva kompositiokerros. Tämä alusta on edullisesti levy, jolle kompositiokerros on muodostettu ainakin yhdelle pinnalle. Tällaisen levytyötteen erikoissovellutus on kohopainolevyjen tuotannossa, joita levyjä sopivan valmistuksen jälkeen voidaan käyttää sekä suorapainamiseen tai offset-kohopainamiseen, fleksopainamiseen, tai muottilaattana kuten belgialaisessa patentissa no: 820,404 selitetään täydellisesti, ja keksinnön toisen aspektin mukaan se käsittää kohopainolaattojen valmistusmenetelmän valottamalla selektiivisesti kompositiota keksinnön mukaan soveliaalla säteilyllä, esimerkiksi negatiivin läpi, ja kehittämällä valotettu kompositio (esimerkiksi substraatin päällä olevan levyn muodossa).

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

Esimerkki I

Polymeerin valmistus

Seos, joka koostui vinyylasetaatista (100 g), vinyylipyrrolidonista (100 g), dimetyyliaminoetyylimetakrylaatista (4 g) ja atsobisisobutyronitriilistä (2 g) lisättiin teolliseen denaturoituun spriihin (160 g) jota keitettiin palautustislatten. Seosta keitettiin palautustislatten tyyppikassussa yhteensä 14 tunnin ajan. Saatiin tulokseksi viskoosinen oljenvärinen liuos.

Polymeerin käsittävän painolaatan valmistus

Yllä mainittu liuos (100 g) sekoitettiin eteeniglykolidimetakrylaattiin (11 g), bentsyyliin (1,65 g) ja dimetyyli-ftalaattiin (5,5 g). Seos levitettiin teräslevylle ja kuivatettiin kuumentamalla 60°C:ssa yhden tunnin ajan ja 85°C:ssa yhden tunnin ajan, jolloin tuloksena oli 0,5 mm paksu pinnoite.

Kuivattua laattaa valotettiin negatiivin läpi ultraviolettisäteilyllä 5 minuuttia ja sitten pestiin 4 minuuttia vesisuihkulla kohopainokuvan saamiseksi. Kun laatta oli kuivattu 105°C:ssa 10 minuuttia, se sopi käytettäväksi kohopainolaattana. Laatta oli melko joustava, ja valmistuksen jälkeen se voitiin muovata läpimitaltaan $\varnothing$ 4 cm olevan sylinterin ympärille.

Esimerkki 2

167 osaa 60 %:sta kopoly(vinyylasetaatii/vinyylipyrrolidoni)liuosta, joka oli valmistettu polymeroimalla seos, jossa oli samat painomäärät vinyylipyrrolidonia ja vinyylasetaatia teollisessa denaturoidussa spriissä, sekoitettiin 20 osaan etyleeniglykolidimetakrylaattia. 10 osaan dimetyyli-ftalaattia, 2 osaan dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 2 osaan bentsyy-

liä. Osa tästä liuksesta käytettiin esimerkissä 1 kuvatun painolaatan valmistukseen. Valotuksen ja pesun jälkeen laatta halkeili, kun se muovattiin läpimitaltaan 4 cm:n sylinterin ympärille.

Esimerkit 3 - 11

Laatat valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla käyttäen erilaisia valoinitiaattoreita eri pitoisuuksina seuraavassa peruskompositiossa:

Vinyylipyrrolidoni:vinyyliasetaatti: dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti- polymeeri (50:50:2)	100 osaa
eteeniglykolidimetakrylaatti	20 "
Cereclor - 50LV	10 "

Kuivat laatat valotettiin ultraviolettisäteilyllä "By Chrome"-rasterilla varjostetun negatiivin läpi. Ilmoitetut valotusajat tarvittiin, jotta 5 % pisteistä säilyi laatalle esimerkissä 1 kuvaillun valmistuksen jälkeen.

<u>Esimerkki</u>	<u>Valoinitiaattori</u>	<u>Valoinitiaattoripitoisuus (osia)</u>	<u>Valotusaika(min)</u>
3	t-butyylisantrakinoni	0,01	6
4	"	0,1	6
5	"	0,75	8
6	"	1,0	10
7	fluorifenoni	1,01	>12
8	"	0,1	5
9	"	0,5	5
10	"	1,0	5
11	bentsofenoni	3,0	5
12	Laatta valmistettiin käyttämällä vinyylipyrrolidoni:vinyyliasetaattisekapolymeeriä (50:50) esimerkin 11 komposition sekapolymeerin asemesta. 12 minuutin valotus havaittiin välttämättömäksi, jotta säilytettiin 5 % pisteistä.		

Esimerkit 13 - 17

Laatat valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, mutta käyttäen polymeeriä, jonka kompositiossa oli pelkistintä erilaisina määrinä.

vinyylipyrrolidoni:vinyyliasetaatti: dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti (50:50:erilaisia)	100 osaa
etyleeniglykolidimetakrylaatti	20 "
Cereclor -50 LV	10 "
t-butyylisantrakinoni	0,75 "

<u>Esimerkki</u>	<u>Dimetyyliaminoetyylimetakry- laattipitoisuus osia</u>	<u>Valotusaika (min.)</u>
13	0	12
14	2,0	8
15	5,0	10
16	7,5	12
17	10,0	15

Laatat valotettiin ultraviolettisäteilyllä "By Chrome"-rasterilla varjostetun negatiivin läpi ja ilmoitettu valotusaika tarvittiin, jotta 5 % pisteistä säilyi laatalta valmistuksen jälkeen.

Esimerkki 18

Valmistettiin laatta esimerkin 1 mukaisesti mutta korvaamalla etyleeni-glykolidimetakrylaatti polyetyleeniglykolidimetakrylaatilla (Sartomer 210 - saatavissa Sartomer Resins, Inc:lta). Valmistettu laatta osoittautui hyvin taipuisaksi, ja se voitiin muovata läpimitaltaan 4 cm olevan sylinterin ympäri.

Esimerkki 19

Valmistettiin laatta käyttäen esimerkissä 1 esitettyä polymeeriä.

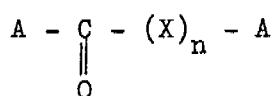
Kompositio oli seuraava:

polymeeri	100 osaa
etyleeniglykolidimetakrylaatti	20 "
di-isobutylyliftalaatti	20 "
fluorenoni	1 osa

Laatta valotettiin ultraviolettisäteilyllä 5 minuuttia negatiivin läpi. Polymeerin valottumattomat alueet poistettiin pesemällä vesisuihkulla 4 minuuttia. Kuivumisen jälkeen laattaa käytettiin rotaatiosanomalehti-painokoneessa. 300,000 kappaleen painamisen jälkeen vedokset olivat yhä hyvälaatuisia.

Patenttivaatimukset:

1. Valopolymeroituva kompositio, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) vesiliukoisen tai veteen dispergoituvan polymeerin tai sekapolymeerin, tai polymeeri- tai sekapolymeeriseoksen, jossa yksi tai useampi komponenteista on vesiliukoinen tai veteen dispergoituva, (b) additiopolymeroituvan monomeerin, joka liukenee kohdassa (a) käytettyyn liuottimeen tai dispersioväliaineeseen; tai on yhteensopiva niiden kanssa ja (c) ainakin yhden valoherkistimen, jolla on kaava



*lisa laaja ja epäselvä,
korkonjohdava*

jossa X on C=O, $>\text{CR}_1\text{R}_2$ tai $>\text{CR}_3\text{OR}_4$, $\text{R}_1 - \text{R}_4$, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat vetyjä tai hiilivetyryhmiä, n on 0 tai 1 ja A-ryhmät, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat hiilivety- tai substituoituja hiilivetyryhmiä, jolloin A-ryhmät ovat aromaattisia tai substituoituja aromaattisia ryhmiä, kun n on 1 ja X on $>\text{CR}_1\text{R}_2$ ja kun n on 0, joka polymeerikomponentti (a) pystyy pelkistämään valoherkistimen (c) tämän ollessa aktivoituneena suorittamaan ainakin osittain kompositiion komponenttien (a) ja (b) additiopolymeroinnin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kompositio, t u n n e t t u siitä, että komponentti (a) käsittää kaavan $\text{B}-\underset{\text{B}}{\underset{|}{\text{M}}}-\text{B}$ mukaisen pelkistyskomponentin

jossa M on ryhmään Vb kuuluva alkuaine, ja jossa ainakin yksi B-yksikkö sisältää polymeerisen komponentin (a) polymeeriketjun osan olevan hiiliatomin ja ainakin yksi muu B-yksikkö on vety, hiilivety, substituoitu hiilivety, tai kaksi B-yksikkö muodostaa yhdessä M:n kanssa rengasjärjestelmän.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kompositio, t u n n e t t u siitä, että komponentti (a) on poly-(N-vinyylipyrrolidoni).

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen kompositio, t u n n e t t u siitä, että pelkistyskomponenttia on 0,001 - 50 paino-% kompositiossa olevan additiopolymeroituvan tai etyleenityydyttymättömän materiaalin painosta.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen kompositio, t u n n e t t u siitä, että valoinitiaattori on α -diketoni.

6. Laatta, t u n n e t t u siitä, että se käsittää alustan yhdistetynä jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiseen kompositioon.

7. Menetelmä kohopainolaatan valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen kompositiokerros saatetaan polymeroivan säteilyn vaikutukseen ja kompositio kehitetään.

*epäselvä
ei
+ väärä
12.10.74*

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kompositio olennaisesti edellä kuvatu-
vatun mukaisena.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kompositio olennaisesti esimerkeissä
kuvatu-
mukaisena.

pos. →
vit aus chn.

$$\begin{array}{c} \text{A} - \text{C} - (\text{X})_n - \text{A} \\ \quad \quad \quad \text{"} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$

5. Komposition enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att fotoinitiatorn är ett α -diketon.

6. Plåt, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar ett underlag i förening med en komposition enligt något av föregående patentkrav.

7. Förfarande för framställning av en reliefplåt, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar utsättande av ett skikt av kompositionen enligt något av patentkraven 1-5 för polymerisationsbestrålning och framkallande av kompositionen.

8. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen är såsom här tidigare beskrivits.

9. Komposition enligt patentkravet 1 och väsentligen såsom beskrivits i något av exemplen.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien 913 965 (108 f), 1055 197 (108 f)
~~1055~~

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige 390 518 (G03 C 1/68), 376 431 (108 K 5/07)

Saksa - BRD - Tyskland 225 1048 (108 f 1/74), 252 8358 (108 F 4/00)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 3 759 807 (108 d 1/00), 3 887 450 (108 f 1/18)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkittä hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Reijo Korki

Allekirjoitus