

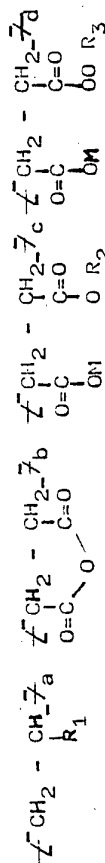
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(44) 27.04.88

(72) Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Steinert, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Plaschnick, Dieter, Dipl.-Chem.; Weigt, Wilfried, Dipl.-Chem., DD

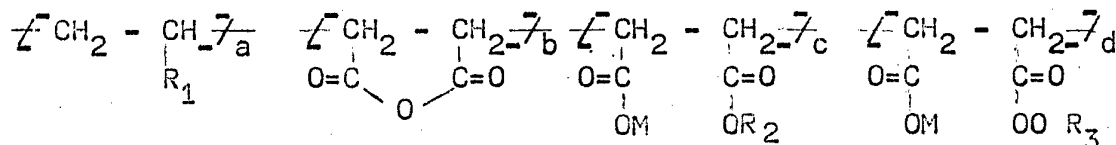
(54) Lichtvernetzbare Zusammensetzung

Die neue Zusammensetzung zeichnet sich durch eine verbesserte Haftung auf den Trägermaterialien sowie durch eine erhöhte Empfindlichkeit aus. Strukturformel



Erfindungsanspruch:

Lichtvernetzbare Zusammensetzung, bestehend aus mindestens einem Fotoinitiator, einer ethylenisch ungesättigten Verbindung und einem Bindemittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens ein Bindemittel der allgemeinen Strukturformel



R₁ = H, CH₃, C₄H₉, Aryl, subst. Aryl

R₂ = Alkyl mit 1–8 C-Atomen

R₃ = aliphatische, cyclische, aromatische Alkylgruppe

M = H, einwertiges Kation

a, d = 100 bis 2000

b, c = 0 bis 2000

enthalten ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine mit Licht vernetzbare Zusammensetzung zur Herstellung von Reliefbildern für Informationsaufzeichnungsmaterialien, gedruckten Schaltungen, Überzügen oder Druckplatten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, lichtvernetzbare Zusammensetzungen für die Herstellung von Überzügen, Informationsaufzeichnungsmaterialien, Druckfarben, gedruckten Schaltungen oder Druckplatten zu verwenden. Solche Zusammensetzungen enthalten als Hauptkomponenten meist einen Initiator, mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung oder eine kationisch polymerisierbare Verbindung sowie ein Bindemittel.

Zusätzlich können Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Weichmacher und Pigmente enthalten sein. Bei Bestrahlung mit Licht zerfällt der Initiator und bildet Radikale (Z. Chem. 23 [1983] S. 197) oder Kationen (J. Radiat. Cur. 4 [1977] S. 2), die die ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder die kationisch polymerisierbaren Verbindungen in polymere Netzwerke überführen. Erfolgt eine Entwicklung der belichteten Zusammensetzung mit organischen Lösungsmitteln oder wäßrigen Lösungen, so werden unter Ausnutzung der Löslichkeitsänderung die nichtvernetzten Bereiche herausgelöst und man erhält ein negativ arbeitendes System. Es sind weitere Verfahren bekannt, die eine durch Bestrahlung verursachte Änderung der Klebrigkeit, der Adhäsion sowie der Brechzahl ausnutzen (Chimia 34 [1980] S. 190).

Bei der Ausnutzung der Löslichkeitsänderung beeinflusst die Art des Bindemittels signifikant die Eigenschaften der Zusammensetzung und deren Entwicklung. Das Bindemittel muß eine restlose Entfernbareit der nichtbelichteten Bereiche ermöglichen, eine gute Haftung auf die Trägermaterialien besitzen, eine gute Verträglichkeit mit den Monomeren zeigen sowie klebfreie Schichten ergeben. Hydrophobe Bindemittel, wie beispielsweise Polystyren, Butadienpolymerisate, Polymethylmethacrylate, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyester, Polyamid oder Polyvinylacetale erfordern eine Entwicklung mit organischen Lösungsmitteln (DE-OS 2759164, US-PS 2892716, 2902710, 3912516, 4045231, 4058443, 4145222). Es ist aber vorteilhafter Systeme zu verwenden, die eine Entwicklung in wäßrigen Lösungen ermöglichen. Diese enthalten als Bindemittel meist Polyvinylalkohol, Maleinsäurehalbester-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäurecopolymerisate, Vinylacetat-Crotonsäure, Acryl- oder Methacrylsäurecopolymerisate, Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymerisate oder Cellulosederivate (DE-OS 2123702, 2205146, 2510873, 2517656, US-PS 2927022, 3804631, 4092172). Alle bekannten alkalilöslichen Bindemittel sind mit der einer Reihe von Mängeln behaftet. So zeigen Zusammensetzungen mit Acrylester-Acrylsäure-Copolymerisaten oft eine hohe Klebrigkeit, besonders wenn sie in höheren Konzentrationen flüssige Acrylsäureester als ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthalten. Dies führt bei der Herstellung von Informationsaufzeichnungsmaterialien oder Druckplatten zur Beschädigung der Schichten durch Verkleben. In Cellulosederivaten als Bindemittel sind viele der ethylenisch ungesättigten Verbindungen nur sehr begrenzt löslich und können deshalb in nur geringer Konzentration der Zusammensetzung zugegeben werden. Ein weiterer signifikanter Nachteil aller bekannten Bindemittel und Zusammensetzungen ist eine unbefriedigende Haftung auf unpolaren Unterlagen, wie beispielsweise Polyestern. Dieser Mangel führt zu Ablöseerscheinungen der belichteten Bereiche in den Entwicklungsbädern oder bei mechanischer Beanspruchung, wodurch die Detailwiedergebeeigenschaften sehr beeinträchtigt werden.

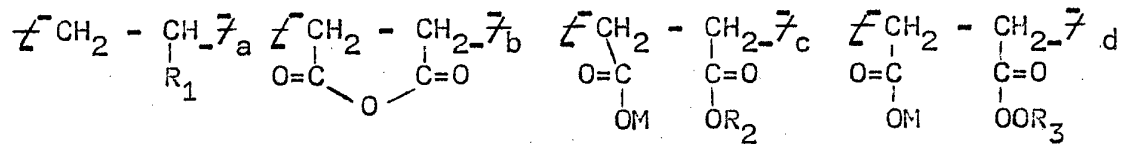
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine lichtvernetzbare Zusammensetzung, die mit wäßrig alkalischen Lösungen entwickelbar ist und eine verbesserte Haftung auf unpolaren Trägermaterialien aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine lichtvernetzbare Zusammensetzung mit einem neuen Bindemittel zu entwickeln, das eine gute Verträglichkeit mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen aufweist, klebefreie Schichten ergibt und in den alkalischen Entwicklungsbädern restlos entfernbar ist. Durch die Verwendung des neuen Bindemittels soll die Haftung auf unpolaren Trägermaterialien verbessert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die lichtvernetzbare Zusammensetzung mindestens ein Bindemittel der allgemeinen Strukturformel



R₁ = H, CH₃, O C₄ H₉, Aryl, subst. Aryl

R₂ = Alkyl mit 1-8 C-Atomen

R₃ = aliphatische, cyclische, aromatische Alkylgruppe

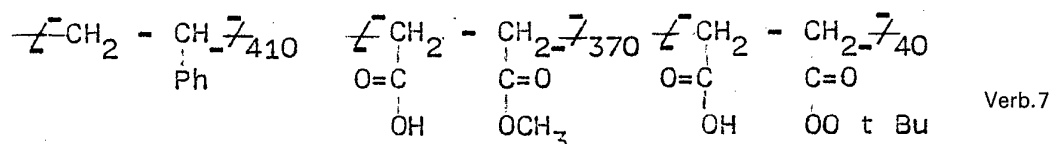
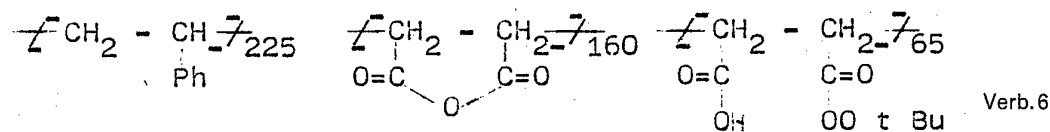
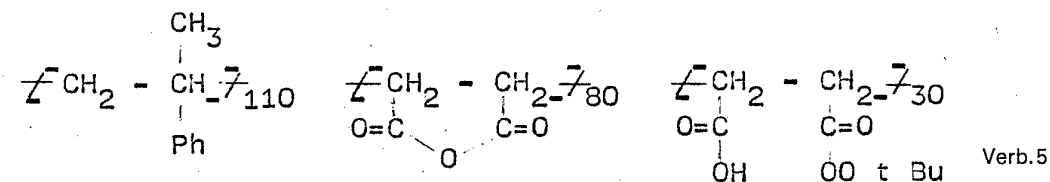
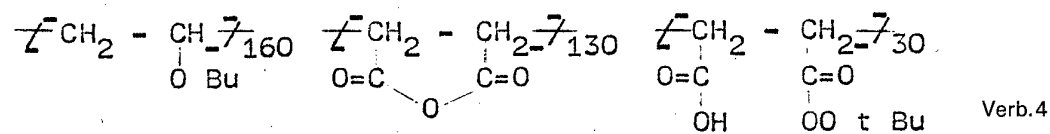
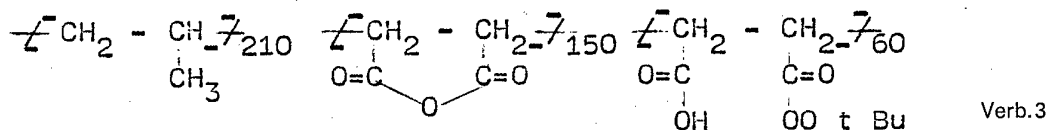
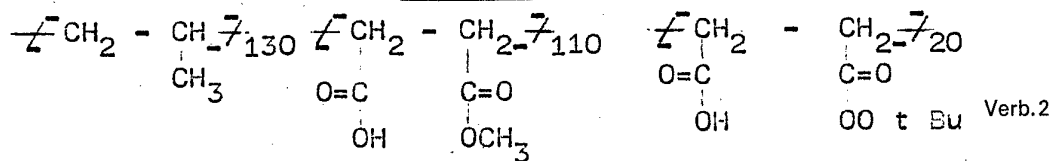
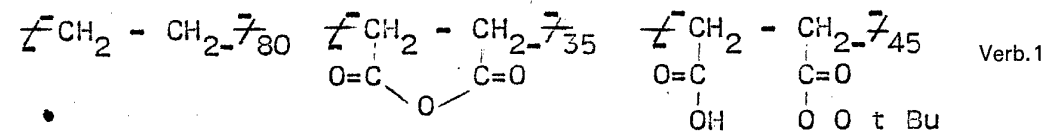
M = H, einwertiges Kation

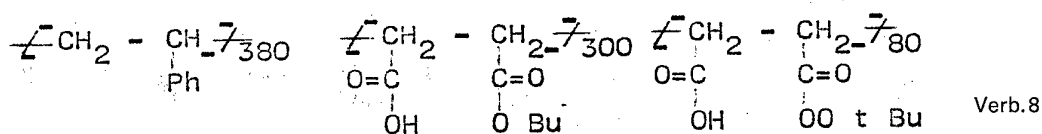
a, d = 100 bis 2000

b, c = 0 bis 2000

enthält.

Beispiele für Bindemittel der allgemeinen Struktur sind Mischpolymerisate folgender Zusammensetzung





Die Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels kann durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten mit Hydroperoxiden, wie sie in J. Polymer Sci. Part C, 1967, S. 57 beschrieben sind, erfolgen.

Vorzugsweise wird das neue Bindemittel im Gemisch mit anderen alkalilöslichen Bindemitteln, wie beispielsweise Acryl- und Methacrylsäuremischpolymerisate, Copolymerisate von Maleinsäurehalbester mit Styren oder Olefinen oder carboxylhaltige Oligomere des alpha-Methylstyrens (DD-PS 155361) eingesetzt. Als ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält die Zusammensetzung vorzugsweise polyfunktionelle Acryl- oder Methacrylsäureester. Beispiele dafür sind Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiemethacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat oder Pentaerythrittetraacyrat. Weiterhin können als vernetzbare ethylenisch ungesättigte Verbindung auch Präpolymere enthalten sein, wie beispielsweise ungesättigte Polyester, flüssiges Polybutadien, Diallylphthalatpräpolymere oder Urethanacrylate (DE-OS 2121253, 2458959, US-PS 4101326).

Als Initiator enthält die Zusammensetzung Verbindungen, die bei Bestrahlung mit Licht Radikale bilden und eine radikalische Polymerisation initiieren können. Beispiel dafür sind Ketone wie Benzophenon, Michlers Keton, Acetophenon, Chinone wie 9,10-Anthrachinon, Phenanthrachinon, 2-tert. Butylanthrachinon, 1,4-Naphthochinon, Benzoinether wie Benzoinisobutylether, Benzoinethylether oder Benzoinisopropylether. Es ist weiterhin möglich, als Initiatoren Redoxsysteme u. a. einzusetzen. Um eine hohe Lagerstabilität zu gewährleisten, werden zur Unterdrückung der thermischen Polymerisation der Zusammensetzung 0,01 bis 0,1 Gew.-% eines Stabilisators, wie beispielsweise Phenol, Hydrochinon oder 2,6-Di-tert.-butylkresol zugesetzt. Danach Anwendung können weiterhin Pigmente oder Farbstoffe enthalten sein. Für die Herstellung von hochempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien oder Druckplatten ist es erforderlich, störenden Luftsauerstoff von den lichtempfindlichen Schichten fernzuhalten. Dies kann in bekannter Weise durch Fotokonditionierung, Zugabe von sauerstoffbindenden Additiven oder durch das Aufbringen einer löslichen oder abziehbaren Deckschicht erfolgen.

Die erfindungsgemäße lichtvernetzbare Zusammensetzung enthält vorzugsweise

- 30–85 Gew.-% Bindemittel
- 10–60 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Verbindungen
- 3–25 Gew.-% Initiator
- 0,01–0,1 Gew.-% Stabilisator

Es können als Lösungsmittel u. a. Ketone, Alkohole, Formamide bzw. deren Gemische enthalten sein. Die Entwicklung erfolgt in 0,1 bis 2%igen wäßrigen Lösungen von Alkalihydroxiden, Carbonaten oder Phosphaten. Bei der Entwicklung von pigmenthaltigen Schichten wird vorzugsweise ein Netzmittel der Entwicklerlösung zugesetzt. Für die Herstellung von mechanisch sehr beanspruchten Schichten ist es vorteilhaft, nach der Entwicklung die Schichten bei 50 bis 100°C thermisch nachzubehandeln.

Die erfindungsgemäße lichtvernetzbare Zusammensetzung zeichnet sich durch eine verbesserte Haftung und gute mechanische Festigkeit aus. Sie ermöglicht eine Verbesserung der Detailwiedergabe bei der Herstellung von Reliefbildern. Durch die verbesserte Haftung ist es weiterhin möglich, die Belichtungsdauer zu reduzieren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Auf einer entsprechend US-PS 3573918 substrierten 100 µm starken Polyethylenphthalat-Unterlage (PETP) werden folgende Zusammensetzungen entsprechend Tabelle 1 gegossen, 20 min bei 50°C getrocknet und im Abstand von 25 cm mit einer 250-W-Quecksilberhochdrucklampe 15 s durch ein Punktraster belichtet. Die belichteten Schichten werden in einer Lösung aus 940 ml Wasser, 60 ml Isopropanol und 1 g Natriumhydroxid 2 min entwickelt und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Rasterpunktqualität wird durch mikroskopische Betrachtung der Schichten vorgenommen.

Tabelle 1

Bestandteile		Zusammensetzungen			
		A	B	C	D
Aceton	(ml)	75	75	75	75
Methylethylketon	(ml)	25	25	25	25
Benzoinisobutylether		0,9	0,9	0,9	0,9
Trimethylolpropantriacyrat	(ml)	3	3	3	3
2,6-Di-tert.-butylkresol	(g)	0,05	0,05	0,05	0,05
Verbindung 1	(g)	—	2	—	—
Verbindung 7	(g)	—	—	2	7
Vergleichsbindemittel 1	(g)	7	5	5	—

Vergleichsbindemittel 1: Mischpolymerisat der Zusammensetzung Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Acrylsäure (50:28:22) mit einem mittleren Molekulargewicht von 64000

Die entwickelte Schicht der Zusammensetzung A zeigt infolge mangelnder Haftung auf der Unterlage unregelmäßige Rasterpunkte mit teils unsymmetrischer Form. Die Schichten mit den Zusammensetzungen B, C und D zeigen gleichmäßig verteilte symmetrische Rasterpunkte.

Beispiel 2

Auf eine 100 µm starke PETP-Unterlage werden folgende Zusammensetzungen beschichtet:

Tabelle 2

Bestandteile		Zusammensetzungen			
		A	B	C	D
Aceton	(ml)	20	20	20	20
Butanol	(ml)	30	30	30	30
Methylethylketon	(ml)	50	50	50	50
2,6-Di-tert.-butylkresol	(g)	0,05	0,05	0,05	0,05
Pentaerythritetraacrylat	(g)	2	2	2	2
1,4 Butandiolacrylat	(ml)	1	1	1	1
Benzoinisopropylether	(g)	0,6	0,6	0,6	0,6
Rußdispersion (4%ig)	(ml)	25	25	25	25
Verbindung 2	(g)	—	3	3	5
Vergleichsbindemittel 1	(g)	7	4	—	—
Vergleichsbindemittel 2	(g)	—	—	4	—
Vergleichsbindemittel 3	(g)	—	—	—	2

Vergleichsbindemittel 1: Mischpolymerisat

Vergleichsbindemittel 2: Styren-Maleinsäurebutylhalbester-Copolymerisat mit einem mittleren Molekulargewicht von 89000

Vergleichsbindemittel 3: Carbonsäurehaltiges Oligomer auf der Basis von alpha-Methylstyren entsprechend DD-PS 155361

Die erhaltenen Schichten werden nach Trocknung mit einem Schutzüberzug aus 2%iger Polyvinylalkohollösung versehen, im Kontaktverfahren unter einem fotografischen Rasterstufenkeil mit einem Schwärzungsanstieg von $\sqrt{2}$ im Abstand von 25 cm mit einer Quecksilberhochdrucklampe 20s belichtet. Anschließend erfolgt analog Beispiel 1 die Entwicklung des Materials. Es werden in Abhängigkeit von der verwendeten Zusammensetzung die in Tabelle 3 zusammengefaßten fotografischen Eigenschaften erhalten. Als Maß für die Empfindlichkeit der Schichten wird die Anzahl der erkennbaren Stufen verwendet.

Tabelle 3

Schicht der Zusammensetzung	Anzahl der Stufen	Rasterpunktschärfe
A	8	mangelhaft
B	12	sehr gut
C	12	gut
D	13	gut

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 wird folgende Zusammensetzung auf eine 100 µm starke PETP-Unterlage beschichtet:

Methanol:	20 ml
Butanol:	50 ml
Methylethylketon:	30 ml
p-Methoxyphenol:	0,03 g
Trimethylolpropantri-	
acrylat:	1 ml
Ethylenglykoldiacrylat:	3 ml
Benzoinisopropylether:	0,5 g
Verbindung 6:	3 g
Bindemittel 2:	3 g

und durch eine Bildvorlage 30s belichtet. Nach der Entwicklung wird ein Reliefbild mit hoher Konturenschärfe erhalten.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 wird folgende Zusammensetzung beschichtet, belichtet und entwickelt:

Methanol:	25 ml
Aceton:	55 ml
Methylethylketon:	20 ml
p-Methoxyphenol:	0,03 g

Pentaerythritetra-	
acrylat:	2 g
Ethylenglykoldiacrylat:	2 ml
Benzophenon:	0,25 g
Michlers Keton:	0,25 g
Verbindung 4:	2 g
Bindemittel 3:	4 g

Es wird ein Reliefbild mit hoher Konturenschärfe erhalten.

Beispiel 5

Auf eine vorbehandelte Aluminiumunterlage, wie sie in bekannter Weise für Negativ-Druckplatten Anwendung findet, wird folgende Zusammensetzung aufgetragen:

Butanol:	800 ml
Aceton:	100 ml
Methylethylketon:	100 ml
p-Methoxyphenol:	0,3 g
1,4-Butandiolmethacrylat:	40 g
Pentaerythritetraacrylat:	10 g
Benzophenon:	6 g
Michlers Keton:	6 g
Verbindung 3:	25 g
Bindemittel 2:	100 g

Es wird eine 25 μ m starke Schicht erhalten, die mit einer 1 μ m starken Schutzschicht aus Polyvinylalkohol versehen wird. Nach 90s Belichtung mit seiner 2000-Watt-Quecksilberhochdrucklampe durch eine Vorlage wird nach Entwicklung analog Beispiel 1 ein Reliefbild erhalten, das Druckfarbe gut aufnimmt und sich als Druckplatte eignet. In den unbelichteten Bezirken sind keine Schichtrückstände vorhanden.