



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.04.1970 (P. 139907)

Pierwszeństwo: 10.04.1969 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 22.04.1976

MKP G03c 1/70

Int. Cl.²
G03C 1/70

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka
Republika Demokratyczna)

Lakier fotopolimeryzujący

1

Przedmiotem wynalazku jest fotopolimeryzujący lakier, zawierający w zasadzie mieszane estry polialkoholu winylowego z kwasem cynamonowym i kwasem nitrobenzoesowym, do wytwarzania materiałów fotochemicznych, form drukarskich i innych, ze znacznie podwyższoną światłoczułością.

Lakiery fotopolimeryzujące, których podstawowym składnikiem są estry polialkoholu winylowego, które zawierają w grupach acylowych nienasycone etylenowo wiązania podwójne —C=C— , są już od dawna znane. Znajdują się one w handlu między innymi w postaci lakieru Kodak-Photo-Resists i dają się uczulać szczególnie przez dodanie aromatycznych związków nitrowych, przez nitrowanie grupy acylowej zawierającej etylenowo nienasycone wiązanie podwójne, za pomocą licznych barwników z grupy cyjanin, pochodnych trójfenyloketanu i antracenu, jak również chinonów, jak metyloantrachinon i dwuaminodwufenyloketony, jak keton Michler'a. Ostatnio okazało się także, że polimery wielkocząsteczkowe, które zawierają w ugrupowaniach aromatycznych związane grupy nitrowe, można sieciować również wówczas, jeśli nie zawierają etylenowo nienasyconych wiązań podwójnych —C=C— . Także te substancje można w większym lub mniejszym stopniu uczulać za pomocą wyżej wymienionych sensybilizatorów.

Lakiery fotopolimeryzujące, których podstawowym składnikiem są mieszane estry polialkoholu winylowego albo kopolimery winylowe z kwasem

2

cynamonowym i z nitrowanym kwasem aromatycznym, jak opisano w opisie patentowym NRD nr 59.237, zachowują się niespodziewanie inaczej niż układy, które zawierają wyłącznie etylenowo nienasycone wiązania podwójne albo tylko grupy nitrowe związane z ugrupowaniami aromatycznymi. W szczególności nie wymagają one dodatku stabilizatora i odznaczają się szczególnie dobrą trwałością podczas magazynowania, wysoką zdolnością rozdzielczą i dobrą odpornością na trawienie. Poza tym jedne z wyżej wymienionych sensybilizatorów okazują się całkowicie nieskuteczne, zaś inne, jak szczególnie często stosowany w praktyce keton Michler'a, doprowadzają nawet do znacznego przedłużenia czasu ekspozycji z jednoczesnym podwyższeniem ostrości konturów i zdolności rozdzielczej. Z tego wynika, że lakiery według opisu patentowego NRD nr 59.237 działają według mechanizmu, który różni się zarówno od mechanizmu lakierów z polialkolem winylowym i kwasem cynamonowym lub lakierów z kwasem nitrocynamonowym, jak również od polimerów według opisu patentowego NRD nr 64.656, zawierających grupy nitrowe. Jednoczesna obecność w cząsteczce kwasu cynamonowego i rodników nitroacylowych nie stanowi zatem oczywiście kombinacji dwóch monomerów w postaci kopolimeru, lecz przedstawia zasadniczo odmienny układ fotopolimeryzujący.

Zadaniem wynalazku jest znalezienie sensybilizatorów, które umożliwiają znaczne skrócenie cza-

3

su ekspozycji i przesunięcie absorpcji do długofalowego zakresu w układzie fotopolimeryzującym, utworzonym z mieszanych estrów polialkoholu winylowego z kwasem cynamonowym i nitrowanych kwasów aromatycznych, bez pogorszenia charakterystycznych dla tego układu pozytywnych właściwości, zwłaszcza trwałości podczas magazynowania i zdolności rozdzielczej.

Celem wynalazku jest osiągnięcie podwyższenia wydajności i obniżenia kosztów produkcji przy zastosowaniu lakierów opisanych w opisie patentowym NRD nr 59.237 przez skrócenie czasu ekspozycji. Według wynalazku zadanie to rozwiązano przez dodanie do lakierów tia- lub selenomonometynocyjanin, w szczególności o ogólnym wzorze przedstawionym na załączonym rysunku, w którym Y i Y' oznaczają S lub Se, X- oznacza anion nieorganiczny, np. halogenkowy, R i R' oznaczają niepodstawione rodniki alkilowe o 1—5 atomach C, oraz Ar lub Ar' oznaczają mono- lub oligocykliczne układy aromatyczne, albo korzystnie wielopierścieniowych związków nitroaromatycznych lub nitroheterocyklicznych, po 0,1—10% wagowych, obliczonych w stosunku do zawartości substancji stałej w roztworze lakieru. Jako związki nitroaromatyczne lub nitroheteroaromatyczne stosuje się pochodne nitrowe antracenu, acenaftenu, chinoliny, fluorenu, antronu, karbazolu, naftalenu, chryzenu, dwufenylu, benzimidazolu i benzoselenazolu np. 2-nitrofluorenu lub 5-nitroacenaftenu. Dodatek samych tylko związków nitroaromatycznych powoduje względnie niewielki wzrost światłoczułości, jednak po dodaniu związków nitroaromatycznych do lakieru według opisu patentowego NRD nr 59.237 zawierającego już tia- albo selenomonometynocyjaniny występuje dodatkowe podwyższenie światłoczułości. Wszystkie sensybilizatory przesuwają poza tym w silnym stopniu maksimum absorpcji roztworów lakierów w kierunku zakresu długofalowego, wskutek czego przy stosowaniu węglowych lamp łukowych występuje znaczne zmniejszenie potrzebnego czasu naświetlania.

Przykład. We wszystkich poniższych badaniach stosuje się podstawowy składnik lakieru według opisu patentowego NRD nr 59.237, zawierający mieszane estry polialkoholu winylowego z kwasem cynamonowym i kwasem nitrobenzoesowym, w postaci roztworu 8 części wagowych substancji stałej w mieszaninie 2 części objętościowych chlorobenzenu i jednej części objętościowej n-butanolu jako rozpuszczalnika. Roztwory lakieru wylewa się w znany sposób na kaszerowane miedzią płytki z tworzywa sztucznego, eksponowane pod maską metalową za pomocą wysokoprężnej lampy rtęciowej HBO 50, której światło jest kolimowane za pomocą szklanej soczewki, i wywołuje się wyżej wymienioną mieszaniną chlorobenzenu z n-butanolem. Przez porównanie czasów naświetlania, potrzebnych do powstania pierwszego reliefu o ostrych konturach, z nieuczulonym lakierem jako substancją porównawczą uzyskuje się niżej podane wskaźniki światłoczułości względnej. Wszystkie badane sensybilizatory dodaje się w ilościach wagowych po 3% w stosunku do zawartości stałej substancji w roztworze lakieru. Właściwości nie uczulonego

4

lakieru oraz działania dwóch szczególnie często stosowanych w praktyce sensybilizatorów przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Nr związku	Sensybilizator	Czułość względna
—	—	1
1	Keton Michler'a	0,8
2	Benzen	0,9

Tabela 2 przedstawia właściwości kilku zbadanych aromatycznych związków nitrowych.

Tabela 2

Nr związku	Sensybilizator	Czułość względna
3	2-nitrofluoren	3,5
4	5-nitroacenaften	3,8
5	1-nitronaftalen	2,8
6	2-nitronaftalen	2,8
7	6-nitro-2-hydroksyacetofenon	1,2
8	6-nitrochinolina	1,2
9	2,4,7-trójnitrofluorenon	3,3
10	N-acetylo-1-benzoilo-3,7-dwunitrofenazyna	5,1

W tabeli 3 podano działanie kilku tia- albo selenomonometynocyjanin.

Tabela 3

Nr związku	Sensybilizator	Czułość względna
11	Jodek bis-[3-etylobenzotiazolilo-(2)]-monometynocyjaniny	3,0
12	Jodek 3,3'-dietylo-benzotiazolilo-(2)-benzoselenozolilo-(2')-monometynocyjaniny	2,8
13	Jodek bis-[3-etylo-benzoselenozolilo-(2)]-monometynocyjaniny	2,0
14	Bromek bis-[3-etylo-benzotiazolilo-(2)]-monometynocyjaniny	3,1
15	Etylosiarczan bis-[3-etylo-5-metylobenzotiazolilo-(2)]-monometynocyjaniny	2,4
16	Etylosiarczan bis-[3-etylo-5-metoksybenzotiazolilo-(2)]-monometynocyjaniny	2,0
17	Etylosiarczan bis-[3-etylo-5,6-dwumetylobenzotiazolilo-(2)]-monometynocyjaniny	1,9
18	Etylosiarczan bis-[3-etylo-6,7-benzobenzotiazolilo-(2)]-monometynocyjaniny	1,5
19	Etylosiarczan bis-[3-etylo-benzotiazolilo-(2)]-monometynocyjaniny	3,4

Tabela 4 pokazuje superproporcjonalny wzrost uczulenia w wyniku zastosowania kombinacji jednej tia- albo selenomonometynocyjaniny i jednego aromatycznego związku nitrowego.

Tabela 4

Kombinacja (Nr związków)	Czułość względna
16 i 3	6,0
17 i 3	5,0
11 i 4	17,5
19 i 3	18,0
12 i 3	11,6
19 i 4	10,0
12 i 4	7,5

Jeśli przez włączenie filtra NG 5 VEB Glasswerke Schott Jena stłumi się w znacznym stopniu promieniowanie (o większej energii) wysokoprężnej lampy rtęciowej przy maksimum 365 nm, wówczas, jak wynika z tabeli 5, względne światłoczułości w stosunku do nieuczulonego lakieru jeszcze bardziej

Tabela 5

Kombinacja (Nr związków)	Czułość względna
—	1
12 i 3	24
19 i 4	18
11 i 4	30

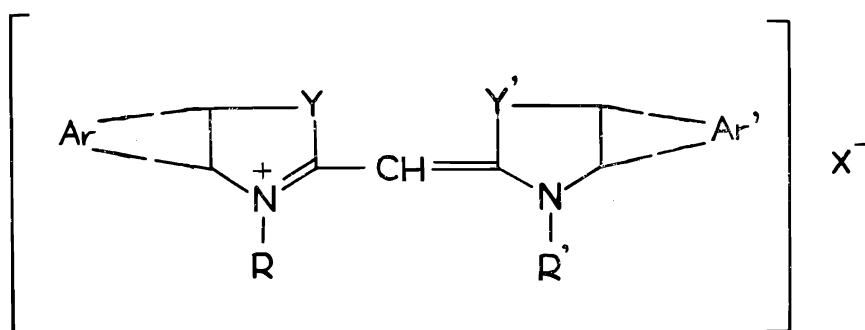
się podwyższają. Ten fakt wskazuje na przesunięcie maksimum absorpcji do zakresu długofalowego, spowodowane dodatkiem kombinacji sensybilizatorów.

5 W przypadku zastosowania węglowej lampy łukowej otrzymuje się względne czułości rzędu kilkuset do 1000 jednostek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Lakier fotopolimeryzujący, zawierający mieszane estry polialkoholu winylowego z kwasem cynamonowym i kwasem nitrobenzoesowym, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jedną tia- albo selenomonometynocyjaninę, w szczególności o ogólnym wzorze przedstawionym na załączonym rysunku, w którym Y i Y' oznaczają S lub Se, R i R' oznaczają korzystnie niepodstawiony rodnik alkiłowy o 1—5 atomach węgla, Ar i Ar' — sprzężone mono- albo oligocykliczne, ewentualnie podstawione układy aromatyczne oraz X⁻ — oznacza korzystnie nieorganiczny anion, w szczególności anion halogenkowy, i/albo co najmniej jeden korzystnie wielordzeniowy aromatyczny lub heterocykliczny związek nitrowy w ilościach po 0,1—10% wagowych, obliczonych w stosunku do zawartości substancji stałej w roztworze lakieru.

2. Lakier fotopolimeryzujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wielordzeniowe aromatyczne albo heterocykliczne związki nitrowe zawiera pochodne nitrowe antracenu, acenaftenu, chinoliny, fluorenu, antronu, karbazolu, naftalenu, chryzenu, dwufenylu, benzimidazolu i benzoselenozolu.



WZÓR

