



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134233**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> G 03 C 1/70, G 03 F 7/08

(21) Patensøknad nr. 2093/71

(22) Inngitt 03.06.71

(23) Løpedag 03.06.71

(41) Alment tilgjengelig fra 07.12.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.05.76

(30) Prioritet begjært 04.06.70, Forbundsrepublikken Tyskland,  
nr. 20 27 467

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fotopolymeriserbar kopieringsmasse som  
inneholder en fotoinitiator av akridin- eller  
fenazintypen.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Brüningstrasse 45,  
D-6230 Frankfurt (Main) 80,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner  
SIGRID BAUER, Hahm/Ts.,  
KURT-WALTER KLÜPGEL, Wiesbaden-Sonnenberg,  
RAIMUND JOSEF FAUST, Wiesbaden-Biebrich,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner  
BRD off. skrift nr. 1944750 (39b<sup>4</sup> 1/16)  
US patent nr. 2980535 (96-35,1)  
I.A. Schröter, Kunststoffe, Bd. 41, p. 291-294 (1951)



# Utlegningsskrift nr. 134 233

Int. Cl. G 03 C 1/70

G 03 F 7/08

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

## Rettelse

I utlegningsskriftet er adressen til 1. oppfinner og navnet til 2. oppfinner feil angitt.  
Adressen skal være Hahn/Ts., navnet skal være KLÜPFEL.

093/71

3.6-1976

134233

Foreliggende oppfinnelse angår en hittil ukjent fotopolymeriserbar kopieringsmasse som foreligger i flytende form eller som fast sjikt på en bærer, og som vesentlige bestanddeler inneholder minst et bindemiddel, minst en etylenumettet polymeriserbar forbindelse og minst en fotoinitiator.

Kjente fotoinitiatorer for fotopolymerisering av umettede forbindelser er f.eks. hydrazon, femleddede nitrogenholdige heterocykler, merkaptoforbindelser, pyrylium-henholdsvis tiopyrylium-salter, flerkjernede kinoner, synergistiske blandinger av forskjellige ketoner med hverandre og fargestoff/redoxsystemer.

En mangel ved flertallet av disse forbindelser består deri at de kun egner seg for ganske bestemte lysømfendtlige sjikt. Deres forholdsmessige lave aktivitet rekker i de fleste tilfeller akkurat til fotokryssbinding av høymolekylære umettede bindemidler, f.eks. av polyvinylcinamat eller det i US-patent nr. 3.427.161 beskrevne akrylerte epoksyharpiks, mens de vanligvis ikke er egnet til lyspolymerisering av lavmolekylære vinylforbindelser.

Andre fotoinitiatorer, f.eks. nevnt i nederlandsk patent søknad nr. 67.15856, trenger til økning av lysømfendtligheten tilsetning av egnede fargestoffsensibilisatorer. Det samme gjelder de i tysk publisert søknad nr. 1.495.973 nevnte hydrazoner, som dessuten er ustabile og derfor ikke egner seg til fremstilling av lagringsdyktige sjikt.

Atter andre, f.eks. flerkjernede kinoner, bevirker ved lyspolymeriseringen kun en relativt lav kryssbindingsgrad, slik at en differensiering mellom bilde og ikke-bildesteder først lykkes ved anvendelse av større initiatormengder.

Det i US-patent nr. 3.097.096 beskrevne fargestoff/redoxsystem er kun egnet for oppløsninger eller i kombinasjon med

134233

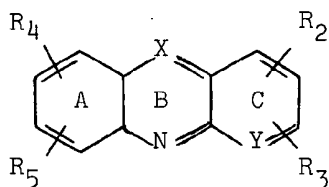
2

vannoppløselige kolloider som bindemiddel. De ved belysningen oppstående plaster (gallerter) egner seg dog ikke til fremstilling av ytelsesdyktige trykkformer, da deres kryssbindingstetthet er for liten og deres overflate for hydrofil.

Det er nå funnet en hittil ukjent gruppe aktive fotoinitiatorer, hvis startreaktivitet overskrider de til de hittil kjente i spektralområdet 300 - 450  $\mu$ , spesielt også i nærvær av oksygen.

En ytterligere fordel ved de anvendte fotoinitiatorer i henhold til foreliggende oppfinnelse er å sjalte ut den ved varme katalyserte addisjonspolymerisering av akrylforbindelsen og dermed å fremstille lagringsdyktige kopieringssjikt.

I henhold til foreliggende oppfinnelse blir det foreslått en fotopolymeriserbar kopieringsmasse som minst inneholder et bindemiddel, minst en etylenumettet polymeriserbar forbindelse og minst en fotoinitiator, og som er karakterisert ved at den som fotoinitiator inneholder en forbindelse av akridin- eller fenazintypen med den generelle formel:



(I)

der X, Y,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  og  $R_5$  har den i kravet angitte betydning.

Kopieringsmassen i henhold til foreliggende oppfinnelse kan i handelen foreligge i form av en oppløsning eller en dispersjon, f.eks. som såkalt kopieringslakk, som av forbrukeren selv påføres en individuell bærer, f.eks. til etsing av formdeler, til fremstilling av kopierte koplinger, av sjabloner, skilt, silke-trykkformer og lignende og som etter tørking belyses og fremkalles til billedmessig fordelt sjikt.

Kopieringsmassen kan spesielt også bringes i handelen som lysømførlig kopieringsmateriale i form av et fast fotopolymeriserbart sjikt som befinner seg på en bærer, til fremstilling av trykkformer, relieffbilder, etsereserver, sjabloner, matriser, silkedukformer, fargeprøvingsfolier, enkeltkopier og lignende. En viktig anvendelse er fremfor alt fremstillingen av lagringsdyktige forsensibiliserte trykkplater til plan-, høy- og dyptrykk.

Fotoinitiatorene som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse er kjent som forbindelser, og beskrevet i f.eks. "The Ring Index", 2. opplag, utgitt av American Chemical Society, Washington. Det RRI-nummer (RRI = Revised Ring Index) som er tilordnet hvert kondensert heterocyklisk system er angitt i sammenstillingen i tabell 1 til identifisering. Ringstrukturen til forbindelsene som benyttes i eksemplene er anført i de vedlagte formeltegninger.

Det heterocykliske grunnskjellet av akridin- eller fenazintypen som består av tre lineært kondenserte aromatiske ringer kan inneholde opptil tre substituenten og opptil ytterligere to kondenserte benzenringer. Som substituenten kommer i betraktning halogenatomer som fluor, klor, brom og jod, primære, sekundære og tertiære aminogrupeer, acylerte aminogrupeer, alkylrester med fra en til fem karbonatomer, alkoksyrester med fra 1 til 5 karbonatomer, arylrester med fra 6 til 10 karbonatomer, aryloksyrester med fra 6 til 10 karbonatomer, aralkyl- og aralkenylrester med fra 7 til 12 karbonatomer.

Som halogenatom foretrekkes klor og brom, som alkylrester metyl-, etyl- og isopropylrester, som alkoksyrester metoksy- og etoksyrester, som arylrester usubstituerte eller med hydroksey-, alkoksy- eller alkylgrupeer substituerte fenylrester, som aryloksyrester usubstituerte eller med hydroksey-, alkoksy- eller alkylgrupeer substituerte fenoksyrester, som aralkyl- og aralkenylrester, benzyl- og styrylrester. De sekundære og tertiære aminogrupeer kan være substituert med lavere alkylrester med fra 1-4 karbonatomer eller med arylrester, fortrinnsvis fenylrester. Acylrestene i acylaminogruppen kan være avledet fra alifatiske eller aromatiske karboksy- eller sulfonsyrer, foretrukket er rester av lavere alifatiske og aromatiske karboksyrer, slik som acetyl-, propionyl- og benzoylrester.

Kopieringsmassen i henhold til foreliggende oppfinnelse inneholder som vesentlige bestanddeler bindemiddel, flytende og/eller faste polymeriserbare organiske forbindelser og fotoinitiatorer av den her beskrevne type. Initiatorene anvendes vanligvis i en konsentrasjon på 0,01 til 10%, beregnet på vekten av den anvendte monomer.

134233

Som monomer egner seg f.eks. handelsvanlige akryl- og metakrylsyreestere såvel som også diglyserindiakrylat, guajakolglyseringeterdiakrylat, neopentylglykoldiakrylat, 2,2-dimetylol-butanol(3)-diakrylat og akrylater henholdsvis metakrylater av hydroksylgruppeholdige polyestere av typen "Desmophens". Den slags og ytterligere monomere som er egnet til anvendelse i fotopolymersjiktene i henhold til foreliggende oppfinnelse er f.eks. beskrevet i US-patent nr. 2.760.863 og 3.060.023.

Den fotopolymeriserbare kopieringsmasse kan inneholde et eller flere bindemidler på i og for seg kjent måte, f.eks. i oppløsningsmidler løseligepolyamider, polyvinylacetater, polymetylmetakrylater, polyvinylbutyraller, umettede polyestere, i alkalioppløselige eller svell- henholdsvis myknebære styren/maleinsyreanhydrid blandingspolymerisater, maleinatharpikser, terpenfenolharpikser og flere. Da fremkallingen hyppig gjennomføres med vandig alkaliske fremkallere, anvendes det fortrinnsvis bindemidler som er oppløselige i alkali eller som blir myke i vandige alkalier. Eksempler for slike bindemidler er blandingspolymerisater av styren og maleinsyreanhydrid og av metylmetakrylat og metakrylsyre samt maleinatharpikser.

Kopieringsmassen kan videre være tilsatt fargestoff, pigmenter, polymeriseringsinhibitorer, fargedannere og hydrogendonatorer. Disse tilsetninger bør imidlertid fortrinnsvis ikke absorbere vesentlige mengder av det aktiniske lys som er nødvendige til initieringsprosessen. Som hydrogendonatorer er på i og for seg kjent måte f.eks. substanser med alifatiske eterbindinger egnet. Eventuelt kan denne funksjon også overtas av bindemidlet eller av den polymeriserbare substans, slik at man kan gi avkall på ekstra hydrogendonatorer.

Kopieringsmassen finner foretrukket anvendelse ved fremstillingen av høytrykkformer, relieffbilder, offsettrykkformer, bimetall- og trimetalltrykkformer, kopierte koplinger, silke-trykksjabloner og trykkformer for offsettrykk uten raster.

Hvis kopieringsmassen oppbevares i flytende form som såkalt kopieringslakk og først skal påføres underlaget, f.eks. en silkestrykkbærer, en lederplate eller lignende oppløses eller dispergeres sjiktbestanddelene i et egnet oppløsningsmiddel henholdsvis oppløsningsmiddelblanding umiddelbart før anvendelsen.

Som oppløsningsmidler er alkoholer, ketoner, estere, etere, amider, hydrokarboner og lignende egnet. Fremfor alt anvendes partialeter av flerverdige alkoholer, spesielt av glykolene.

Oppløsningen henholdsvis dispersjonen kan, ved fremstillingen av trykkplater osv., med fordel påføres en egnet bærer umiddelbart etter fremstillingen, og oppbevares som lys-ømfølsom kopieringsmateriale og bringes i handelen. Herved kan man anvende de samme eller lignende oppløsningsmidler som ved fremstilling av kopieringslakken. Påføringen skjer f.eks. ved støping, sprøyting, dypping eller lignende.

Som sjiktbærer egner seg f.eks. sink, kobber, aluminium, stål, polyester henholdsvis acetatfolie, "perlon"-gas og lignende, hvis overflate hvis nødvendig kan underkastes en forbehandling.

Hvis nødvendig kan det påføres, mellom bærer og lys-ømfølsom sjikt, et klebende mellomlag henholdsvis et refleksbeskyttende sjikt "Lichthofschutzschicht".

Til fremstillingen av tykke fotopolymersjikt, hvis tykkelse kan utgjøre noen tiendedels millimeter, kan kopieringsmassen i henhold til foreliggende oppfinnelse knas f.eks. i en trevalsestol, også uten oppløsning i et oppløsningsmiddel, og presses hydraulisk på bærerfolien f.eks. ved 30000 - 50 000 kp i ett minutt ved 90°C.

Trykkformene, etsereservene, silketrykkformene, osv., fremstilles av de egnede stoffer på den i det praktiske liv vanlige måte, dvs. at de oppløselig forblitte ikke-billedsteder fjernes ved behandling med egnede oppløsningsmidler henholdsvis vandige alkaliske oppløsninger etter belysning under en negativ.

Følgende tabell 1 gir en rekke eksempler på initiatorer anvendt i henhold til foreliggende oppfinnelse. Strukturformlene er angitt i den vedlagte formeltegning.

134233

Tabell 1.

| Forbindelse<br>nr. | Formel<br>nr. | RRI<br>nr. | Substituenten     |       |                 |
|--------------------|---------------|------------|-------------------|-------|-----------------|
| 1 a                | 1             | 3523       | $R_1 =$ metyl     |       |                 |
| 1 b                |               |            | klor              |       |                 |
| 1 c                |               |            | styryl            |       |                 |
| 1 d                |               |            | amino             |       |                 |
| 1 e                |               |            | acetylamino       |       |                 |
| 1 f                |               |            | fenoksy           |       |                 |
| 1 g                |               |            | p-metoksy-fenoksy |       |                 |
| 1 h                |               |            | fenyl             |       |                 |
| 1 i                |               |            | p-tolyl           |       |                 |
| 1 k                |               |            | p-metoksy-fenyl   |       |                 |
| 1 l                |               |            | p-hydroksy-fenyl  |       |                 |
| 2 a                | 2             | 5144       | $R_2 =$ H         |       |                 |
| 2 b                |               |            | metyl             |       |                 |
| 3                  | 3             | 5148       | ---               |       |                 |
| 4                  | 4             | 6296       | ---               |       |                 |
| 5                  | 5             | 6298       | ---               |       |                 |
| 6                  | 6             | 6295       | ---               |       |                 |
| 7                  | 7             | 3390       | ---               |       |                 |
|                    | 8             | 5007       | $R_3$             | $R_4$ | $R_5$           |
| 8 a                |               |            | H                 | H     | H               |
| 8 b                |               |            | metyl             | metyl | H               |
| 8 c                |               |            | (H metyl)         |       | H +             |
|                    |               |            | (metyl H)         |       |                 |
| 8 d                |               |            | M                 | M     | CH <sub>3</sub> |
| 8 e                |               |            | (H metoksy)       |       | H +             |
|                    |               |            | (metoksy H)       |       |                 |
| 9 a                | 9             | 6621       | $R_6 =$ H         |       |                 |
| 9 b                | 10            |            | metoksy           |       |                 |
| 10                 | 10            | 6222       | ---               |       |                 |
| 11                 | 11            | 6223       | ---               |       |                 |
| 12                 | 12            | 6204       | ---               |       |                 |

+ Blanding av begge isomerer, sammenlign "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", bind: fenaziner, side 230 og 634.

134233

Spesielt god lysømførlighet oppnås med følgende forbindelser:

|                                                    |           |
|----------------------------------------------------|-----------|
| 9-fenyl-akridin                                    | (nr. 1 h) |
| 9-p-tolyl-akridin                                  | (nr. 1 i) |
| 9-p-metoksyfenyl-akridin                           | (nr. 1 k) |
| 9-p-hydroksyfenyl-akridin                          | (nr. 1 l) |
| $\beta$ -acetylamino-akridin                       | (nr. 1 e) |
| benz(a)akridin                                     | (nr. 2 a) |
| 10-metyl-benz(a)-akridin                           | (nr. 2 b) |
| Benz(a)fenazin                                     | (nr. 8 a) |
| 9,10-dimetyl-benz(a)fenazin                        | (nr. 8b)  |
| 9-metyl-benz(a)fenazin/10-metyl-benz(a)-fenazin    | (nr. 8 c) |
| 9-metoksy-benz(a)fenazin/10-metoksy-benz(a)fenazin | (nr. 8 e) |
| dibenz(a,c)fenazin                                 | (nr. 9 a) |
| 11-metoksy-dibenz(a,c)fenazin                      | (nr. 9 b) |
| dibenz(a,j)fenazin                                 | (nr. 10)  |
| dibenz(f,h)pyrido(2,3-b)chinoxalin                 | (nr. 12)  |

Foreliggende oppfinnelse forklares i de etterfølgende eksempler. Vektdeler og volumdelar er angitt i gram og kubikkcentimeter.

#### Eksempel 1.

Startreaktiviteten til fotoinitiatorene undersøkes i avhengighet av sammensetningen av kopieringssjiktet. Derved anvendes de i følgende tabell 2 angitte sjiktresepter.

Tabell 2.

| Komponenter                   |    | Resept |        |        |        |
|-------------------------------|----|--------|--------|--------|--------|
|                               |    | R-I    | R-II   | R-III  | R-IV   |
| "Lytron 822"                  | 1) | 1,4 g  |        |        |        |
| "Alresat 618 C"               | 2) |        | 1,4 g  |        |        |
| Blandingspolymerisat A        | 3) |        |        |        | 1,4 g  |
| Blandingspolymerisat B        | 4) |        |        | 1,4 g  |        |
| TMETA                         | 5) |        |        | 1,4 g  |        |
| TMPTA                         | 6) | 1,3 g  | 0,8 g  |        | 2,0 g  |
| 1,6-di-hydroksy-etoksy-heksan |    | 0,2 g  |        | 0,2 g  | 0,4 g  |
| Initiator                     |    | 0,05 g | 0,05 g | 0,05 g | 0,05 g |
| Etylenglykolmonometyleter     |    |        |        |        | 23 g   |
| Etylenglykolmonoetyleter      |    | 17g    |        | 13 g   |        |
| Metyletylketon                |    |        | 9,5 g  |        |        |

13'233

Forklaring til de anvendte handelsnavn henholdsvis forkortelser (1-6):

- |                            |                                                                                                                                                       |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) "Lytron 822"            | Styren/maleinsyreanhydrid-blandingspolymerisat med en midlere molekylvekt på 10.000, et syretall på 190 og en mykningstemperatur på omkring 190°C.    |
| 2) "Alresat 618 C":        | Maleinatharpiks med et syretall på omkring 165 og et smelteintervall på fra 120 - 130°C.                                                              |
| 3) Blandingspolymerisat A: | Polymerisat av metylmetakrylat og N-(p-tolylsulfonyl)-karbaminsyre-( $\beta$ -akryloyloksy)-etylerester i vektforholdet 60:40, med et syretall på 60. |
| 4) Blandingspolymerisat B: | Polymerisat av metylmetakrylat og metakrylsyre med en midlere molekylvekt på 40.000 og et syretall på fra 90-115.                                     |
| 5) TMTEA:                  | 1,1,1-trimetylol-etan-triakrylat, fremstilt ved forestring av trimetyloletan med akrylsyre.                                                           |
| 6) TMPTA:                  | 1,1,1-trimetylol-propan-triakrylat, TMETA og TMPTA inneholder til stabilisering 0,02 - 0,2% inhibitor, f.eks. hydrokinon.                             |

Besjiktningsopløsningen blir fremstilt ved oppløsning av komponentene i det angitte oppløsningsmiddel og befridd for eventuelle gelandeler ved filtrering. Deretter blir det påført elektrolytisk rugjort samt anodisk herdet 0,3 mm tykt aluminium hvis oksydsjikt utgjør 3 g/m<sup>2</sup> ved påslynging, og de på denne måte oppnådde plater tørkes ved 100°C 2 minutter i tørkeskap. Vekten av det tørre sjikt utgjør 5 g/m<sup>2</sup>.

Sjiktene belyses med en 5 kilowatt xenon-punktlyslampe COP XP 5000, i en avstand av 80 cm mellom lampe og vakuumkopieringsrammen, i ett minutt under en 21-trinns halvtone-gråkile hvis tykkelsesomgang utgjør 0,05 - 3,05, med tykkelsesinkremitter på 0,15. Herigjennom blir den relative lysømførlighet bestemt.

Platene blir bestrøket med en fremkaller i 30 sekunder til 1 minutt for å fjerne ikkebilledstedene, og hvor nevnte fremkaller består av 15 vektdeler natriummetasilikat-nonahydrat, 3 vektdeler polyglykol 6000, 0,6 vektdeler levulinsyre og 0,3 vektdeler strontiumhydroksydoktahydrat i 1000 vektdeler vann hvoretter

platene spyles av med vann, deretter fikseres med 1%-ig fosforsyre og til slutt farges inn med sort fettsyre.

Forarbeider man kopieringssjiktene som her beskrevet, så gir de helt svertede trinn på gråkilen et mål for startreaktiviteten til de undersøkte forbindelser.

I tabellene 3 til 12 er antallet av maksimalt svertede kiletrinn uten hensyn til overgangstrinn med partiell gråtoning angitt. Lysømfintligheten til to ved siden av hverandre liggende kiletrinn skiller seg fra hverandre ved faktoren 2. Kiletrinnet 0 tilsvarer den optiske tetthet 0,05 (Egenabsorpsjon av filmmateriale).

Startreaktiviteten blir i de følgende forsøk 1 - 52 målt under anvendelse av reseptene R-I til R-IV i forbindelse med et beskyttelsesjikt som ikke er gjennomtrengelig for oksygen. I denne hensikt blir de som ovenfor beskrevet fremstilte kopieringssjikt utstyrt med et overtrekk av polyvinylalkohol (sjikttykkelse 1 - 2  $\mu$ ).

Tabell 3.

Resept: R - I

| Forsøk nr. | Forbindelse nr. | Kiletrinn | Forsøk nr. | Forbindelse nr. | Kiletrinn |
|------------|-----------------|-----------|------------|-----------------|-----------|
| 1          | 8b              | 11        | 11         | 1 b             | 7         |
| 2          | 8c              | 10        | 12         | 1 e             | 7         |
| 3          | 8 e             | 10        | 13         | 1 l             | 7         |
| 4          | 12              | 9         | 14         | 2 b             | 7         |
| 5          | 8 a             | 8         | 15         | 5               | 7         |
| 6          | 8 d             | 8         | 16         | 9 a             | 7         |
| 7          | 9 b             | 8         | 17         | 1 k             | 6         |
| 8          | 10              | 8         | 18         | 2 a             | 6         |
| 9          | 1 h             | 8         | 19         | 4               | 5         |
| 10         | 1 i             | 8         | 20         | 11              | 5         |

Sammenligningsvis får man under disse betingelser intet bilde med de kjente initiatorer N-fenyl-tioakridon, 1,3,5-triace-tylbenzen, 2-merkaptobenzthiazol og 4,5-di-(p-anisyl)-2-fenyl-oksazol, med 2,4,6-tri(p-anisyl)-tiopyryliumperklorat og 2,4-di-(p-anisyl)-6-fenyl-pyryliumperklorat får man kiletrinn 0, med 2-etyl-antrakinon får man kiletrinn 4.

134233

Tabell 4.

| Forsøk nr. | Forbindelse nr. | Kiletrinn, oppnådd med |      |
|------------|-----------------|------------------------|------|
|            |                 | R-II                   | R-IV |
| 21         | 1 e             | 3                      | 5    |
| 22         | 1 k             | 5                      | 7    |
| 23         | 1 h             | 5                      | 7    |
| 24         | 1 i             | 5                      | 7    |
| 25         | 8 a             | 4                      | 6    |
| 26         | 8 c             | 5                      | 6    |
| 27         | 8 e             | 5                      | 7    |
| 28         | 9 a             | 4                      | 5    |

Tabell 5.

Det anvendes resept R-III, som i alle tilfelle tilsettes 0,02 gram supranolblå GL (C.I. 50335) til farging av sjiktene.

| Forsøk nr. | Forbindelse nr. | Kiletrinn | Forsøk nr. | Forbindelse nr. | Kiletrinn |
|------------|-----------------|-----------|------------|-----------------|-----------|
| 29         | 1 i             | 12        | 41         | 1 b             | 8         |
| 30         | 1 h             | 11        | 42         | 4               | 8         |
| 31         | 8 b             | 11        | 43         | 1 e             | 7         |
| 32         | 8 e             | 11        | 44         | 1 c             | 6         |
| 33         | 1 k             | 10        | 45         | 1 d             | 6         |
| 34         | 2 b             | 10        | 46         | 3               | 6         |
| 35         | 8 c             | 10        | 47         | 9 b             | 6         |
| 36         | 1 f             | 9         | 48         | 1 a             | 5         |
| 37         | 1 l             | 9         | 49         | 1 g             | 5         |
| 38         | 2 a             | 9         | 50         | 6               | 5         |
| 39         | 8 a             | 9         | 51         | 5               | 4         |
| 40         | 12              | 9         | 52         | 8 d             | 4         |

Sammenligningsvis oppnår man med de kjente initiatorer N-fenyl-tiokridon ett, med benzoinmetyleter to og med Michlers keton henholdsvis 9,10-fenantrenkinon tre kiletrinn. Tiopyrylium-salter og pyrylium-salter viser seg å være inaktive.

I de følgende forsøk blir startreaktiviteten målt ved tilgang på oksygen, idet man gir avkall på det ovenfor beskrevne barrieresjikt av polyvinylalkohol.

Tabell 6.

Resept: R-I

| Forsøk nr. | Starter nr. | Kile-trinn | Forsøk nr. | Starter nr. | Kile-trinn |
|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|
| 53         | 8 a         | 5          | 61         | 1 k         | 1          |
| 54         | 12          | 4          | 62         | 2 a         | 1          |
| 55         | 8 b         | 3          | 63         | 2 b         | 1          |
| 56         | 8 c         | 3          | 64         | 9 a         | 1          |
| 57         | 8 e         | 3          | 65         | 8 d         | 0          |
| 58         | 1 i         | 3          | 66         | 9 b         | 0          |
| 59         | 1 e         | 3          | 67         | 1 b         | 0          |
| 60         | 1 h         | 2          | 68         | 1 l         | 0          |
|            |             |            | 69         | 5           | 0          |

De ovenfor nevnte kjente initiatorer gir under de beskrevne betingelser intet billede.

Tabell 7.

Det anvendes resept R-III, som til farging av sjiktene i alle tilfelle tilsettes 0,02 gram "Supranolblå GL".

| Forsøk nr. | Starter nr. | Kile-trinn | Forsøk nr. | Starter nr. | Kile-trinn |
|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|
| 70         | 1 h         | 7          | 80         | 1 f         | 2          |
| 71         | 1 i         | 4          | 81         | 8 c         | 2          |
| 72         | 1 k         | 4          | 82         | 1 a         | 1          |
| 73         | 1 l         | 4          | 83         | 8 a         | 1          |
| 74         | 2 a         | 4          | 84         | 8 b         | 1          |
| 75         | 2 b         | 4          | 85         | 8 e         | 1          |
| 76         | 1 e         | 3          | 86         | 5           | 0          |
| 77         | 4           | 3          | 87         | 7           | 0          |
| 78         | 1 b         | 2          | 88         | 12          | 0          |
| 79         | 1 c         | 2          |            |             |            |

De ovenfor nevnte kjente initiatorer gir under de nevnte betingelser intet billede.

De under forsøksnumrene 70 og 74 beskrevne kopieringsmaterialer belyses under et negativforbillede 1 minutt med den ovenfor angitte lyskilde i vakuumkopieringsramme, bestrykes med den beskrevne fremkaller 1 minutt for å fjerne ikkebilledstedene, spyles av med vann, fikseres deretter med 1%-ig fosforsyre og

# 13'233

gummieres med vandig gummiarabicumopløsning til konservering.

De på den måte oppnådde trykkformer gir ved offset-trykking på en Dualith-trykkemaskin minst 100.000 tilfredsstillende trykk.

## Eksempel 2.

En besiktningsopløsning fremstilles av  
1,0 gram av en polyester, "Desmophen 850", hvis frie OH-grupper er forestret med metakrylsyre,  
0,4 gram diglyseroldiakrylat,  
1,4 vektdeler blandingspolymerisat B(sammenlign eksempel 1),  
0,1 vektdel initiator,  
0,2 vektdeler 1,6-di-hydroksyetoksy-heksan,  
0,02 vektdeler supranolblå GL (C.I. 50335) og  
15,0 vektdeler etylenglykolmonoetyleter,

og påføres elektrolytisk rugjort 0,1 mm tykt aluminium "Rotablatt" ved påslyngning til en tykkelse på omkring 5 gram pr. kvadratmeter. Sjiktet tørkes 2 minutter ved 100°C i tørkeskap. Forarbeidningen følger som i eksempel 1, hvorved man oppnådde følgende resultater:

Tabell 8.

| Forsøk nr. | Starter nr. | Kiletrinn |
|------------|-------------|-----------|
| 89         | 1 h         | 7         |
| 90         | 8 c         | 6         |
| 91         | 8 e         | 6         |
| 92         | 12          | 5         |
| 93         | 8 a         | 3         |

Sammenligningsvis oppnådde man med benzoinmetyleter og N-fenyl-tioakridon intet billede under disse betingelser, ved fenantrenkinon og Michers keton kan man kjenne igjen et "ådebillede".

## Eksempel 3.

En besiktningsløsning fremstilles av  
1,4 vektdeler "Lytron 822" (sammenlign eksempel 1)  
1,3 vektdeler av den i eksempel 2 anvendte modifiserte polyester,  
0,2 vektdeler 1,6-di-hydroksyetoksy-heksan,

0,1 vektdeler benz(a)fenazin (nr. 8 a),  
 0,02 vektdeler sudanblå II (C.I. Solvent Blue 35),  
 17,0 vektdeler etylenglykolmonoetyleter,  
 og påføres elektrolytisk rugjort 0,1 mm tykt aluminium ved påslynging som beskrevet i eksempel 2. Belysning, fremkalling og bedømmelse skjer som i eksempel 1. Det ble oppnådd 4 kiletrinn.

#### Eksempel 4.

En besjiktningssoppløsning fremstilles av  
 1,4 vektdeler av den med akrylsyre forestrede men ellers  
 samme modifiserte ester som i eksempel 2,  
 1,4 vektdeler av et metylmetakrylat/metakrylsyre-  
 blandingspolymerisat med en midlere molekylvekt på  
 60.000 og  
 et syretall på 93,7,  
 0,1 vektdel 9-fenyl-akridin (nr. 1 h),  
 0,2 vektdeler 1,6-di-hydroksyetoksy-heksan,  
 0,02 vektdeler "Supranolblå GL" (C.I. 50335) og  
 13,0 vektdeler etylenglykolmonoetyleter,

og påføres elektrolytisk rugjort og anodisk herdet 0,3 mm tykt aluminium ved påslyngning som beskrevet i eksempel 1, og tørket.

Belysning, fremkalling og bedømmelse skjer som i eksempel 1. Antallet maksimalt svertede kiletrinn utgjør 5.

Anvender man i stedet for den ovenfor beskrevne akrylsyreester den tilsvarende med metakrylsyre modifiserte polyester, så forhøyer antallet kiletrinn seg til 7.

Ved anvendelse av 1,4 vektdeler av en annen med metakrylsyre forestret hydroksylgruppeholdig polyester, "Desmophen TO", i stedet for den tilsvarende polymeriserbare forbindelse, utgjør antall kiletrinn 3.

Med de kjente initiatorer N-fenyl-tioakridon, benzo-inmetyleter, 2-merkaptobenzotiazol, Michelers keton/xanton (1:1), 2-tert-butyl-antrakinson, 4,5-di-(p-anisyl)-2-fenyl-oksazol og 2,4,6-tri-(p-anisyl)-tiopyryliumperklorat lar det seg ikke fremstille kopieringssjikt etter de ovenfor beskrevne resepter med tilsvarende høy lysømfintlighet.

#### Eksempel 5.

En besjiktningssoppløsning tilsvarende R-I fra eksempel 1, dog med 0,1 gram initiator, blir slynget på en 125  $\mu$  tykt,

## 134233

biaksialt strukket polyesterfolie som er utstyrt med et klebende sjikt i henhold til tysk utlegningsskrift 1.228.414, og tørket.

Deretter belyses den 1 minutt med en 8 kilowatt xenon-punktlyslampe, "BIKOP", i en avstand av 75 cm under en trinnkile, og fremkalles som i eksempel 1.

Følgende tabell gjengir startreaktiviteten til forskjellige initiatorer:

Tabell 9.

| Forsøk nr. | Starter nr. | Kile-trinn | Forsøk nr. | Starter nr.        | Kile-trinn |
|------------|-------------|------------|------------|--------------------|------------|
| 94         | 8 c         | 7          | 100        | 1 e                | 4          |
| 95         | 8 a         | 5          | 101        | 12                 | 3          |
| 96         | 8 b         | 5          | 102        | 2 a                | 3          |
| 97         | 8 e         | 5          | 103        | 3                  | 2          |
| 98         | 1 h         | 5          | 104        | 4                  | 1          |
| 99         | 1 i         | 5          | 105        | 2-etyl-antrakinson | 0          |

Det ovenfor beskrevne kopieringsmateriale kan anvendes til fremstilling av enkeltkopier.

Eksempel 6.

Det tilberedes en besjiktningssoppløsning av 1,4 vektdeler av et terpenfenolharpiks, "Alresen 500 R", med et syretall på 60-70 og et mykningsintervall på fra 117-130°C, 1,0 vektdeler trimetyloletantriakrylat, 0,02 vektdeler sudanblå II, 0,05 vektdeler initiator og 8,0 vektdeler metyletylketon, og påføres en rensset entrinns sinketseplate ved påslyngning og tørkes.

Deretter belyses det 1 minutt med den i eksempel 5 angitte lyskilde under en trinnkile, og fremkallingen skjer som i eksempel 1.

De relative lysømførligheter ved forskjellige startere er som følger:

Tabell 10.

| Forsøk nr. | Starter nr.            | Kiletrinn |
|------------|------------------------|-----------|
| 106        | 2 a                    | 7         |
| 107        | 1 i                    | 7         |
| 108        | 1 h                    | 6         |
| 109        | 2-etyl-antra-<br>kinon | 4         |

Følgende tabell gjengir de relative lysømførligheter ved anvendelse av den i eksempel 1 beskrevne resept R-III:

Tabell 11.

| Forsøk nr. | Starter nr. | Kiletrinn |
|------------|-------------|-----------|
| 110        | 1 h         | 8         |
| 111        | 1 i         | 7         |
| 112        | 1 k         | 7         |
| 113        | 2 a         | 7         |
| 114        | 1 e         | 4         |

Til fremstilling av høytrykkformer etses de frilagte sinkoverflater i 5 minutter ved romtemperatur med 6%-ig saltsyre.

Parallelt med dette blir det i forsøk 113 oppnådde kopieringsmateriale utstyrt med et overtrekk av polyvinylalkohol (1-2 %), belyst omtrent 105 sekunder slik som i eksempel 1 under et negativforbilde, fremkalt som i eksempel 1 og deretter etset med 6%-ig salpetersyre under tilsetning av flankebeskyttelsesmidler ved 27°C i 30 minutter i en entrinns etsemaskin.

Den på denne måte fremkomne trykkeform egner seg for kvalitetsboktrykk.

#### Eksempel 7.

Kobberoverflaten på en kobberaluminiumbimetallplate som er befridd for konserveringen gjøres rød ved gnidning med slemmekritt, gjøres fettfri med trikloretylen, befris for oksydsjiktet ved dypping i 1,5%-ig salpetersyre i 30 sekunder og forbehandles til slutt i 1 minutt med en oppløsning av 48 ml destillert vann + 8 ml av en kromatopløsning "KENVERT nr. 31".

De i henhold til eksempel 1 tilberedte besjiktningsopløsninger R-I henholdsvis R-III blir slynget på de preparerte overflater og deretter tørket. Belysningen skjer som i eksempel 5,

## 134233

fremkallingen og bedømmelsen som i eksempel 1.

Lysømførligheten, som i nærvær av oksygen henholdsvis ved anvendelse av et oksygen ugjennomtrengelig overtrekk lot seg bestemme som i eksempel 6, vises i nedenfor stående tabell:

Tabell 12.

| Forsøk<br>nr. | Starter<br>nr.                | Resept:<br>med<br>PVA-ovretrekk | R-I<br>uten | Resept:<br>med<br>PVA-ovretrekk | R-III<br>uten |
|---------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|---------------|
| 115           | 8a                            | 9                               | 5           |                                 |               |
| 116           | 8c                            | 10                              | 6           | 11                              | 5             |
| 117           | 8e                            | 11                              | 6           |                                 |               |
| 118           | 8b                            | 10                              | 5           |                                 |               |
| 119           | 12                            | 6                               | 2           |                                 |               |
| 120           | 1i                            | 9                               | 5           | 14                              | 9             |
| 121           | 1g                            |                                 |             | 13                              | 5             |
| 122           | 1h                            |                                 |             | 13                              | 6             |
| 123           | 2b                            |                                 |             | 12                              | 4             |
| 124           | 2a                            |                                 |             | 11                              | 9             |
| 125           | Michlers<br>keton             | 6                               | 0           | -                               | -             |
| 126           | 2-etyl-<br>antra-<br>kinon    | 3                               | 1           | 9                               | 0             |
| 127           | 2-merkapt-<br>benztia-<br>sol |                                 |             | intet billede                   |               |

Til fremstilling av en bimetall-offsettrykkplate blir det frilagte kobber etter fremkallingen etset vekk med en handelsvåhlig jern-III-kloridetser, ("400 Series" ALC Etch, type LS 402) i løpet av 2,5 - 3 minutter, deretter bestrøket med 1%-ig fosforsyre og deretter farget inn med fettfarge.

Eksempel 8.

En besjiktningssoppløsning fremstilles av  
 1,4 vektdeler av den i eksempel 2 angitte modifiserte polyester,  
 1,4 vektdeler blandingspolymerisat B (sammenlign eksempel 1),  
 0,05 vektdeler 9-fenyl-akridin (nr. 1 h),  
 0,2 vektdeler 1,6-di-hydroksyetoksy-heksan,

0,02 vektdeler supranolblå GL og  
8,0 vektdeler metyletylketon,

og påføres en monofil perlonvevnad som har 120 tråder pr. cm, og tørkes. Det belyses i 3 minutter under et positivforbilde som i eksempel 1, og fremkalt i 5 minutter som der beskrevet. Den på denne måte oppnådde sjablon kan anvendes til silketrykk. Den utmerker seg ved høy slitastjefasthet og fremragende konturskarphet.

I stedet for kunststoffvevnaden kan det anvendes silke, metallvevnad, glassfiber osv.

#### Eksempel 9.

Til fremstilling av fargeprøvefolier blir det tilberedt 4 besiktningsoppløsninger tilsvarende resept R-I fra eksempel 1 med 0,05 gram benz(a)fenazin (nr. 8 a) som initiator, og hver av disse ble tilsatt et av de nedenfor anførte fargestoff:

- a) gulfolie: 0,04 gram fettgul 3 G (C.I. 12700)
- b) rødfolie: 0,02 gram "Zaponektrød BE" (C.I. 12715)  
og 0,02 gram "Zaponektrød BB" (C.I.  
Solvent Red 71),
- c) blåfolie: 0,02 gram "Zaponektblå HFL" (C.I. 74350)
- d) sortfolie: 0,04 gram fettsort HB (C.I. 26150).

Disse oppløsninger slynges på 180  $\mu$  tykke, biaksialt strukkede polyesterfolier og tørkes ved 100°C i to minutter. Deretter blir sjiktene utstyrt med et 1-2  $\mu$  tykt overtrekk av polyvinylalkohol og belyst som i eksempel 1 under de tilsvarende sølvfilmutsnitt (blåfolie 1 minutt, rødfolie 2 minutter, gul- og sortfolie hver 5 minutter). Fremkallingen skjer som i eksempel 1.

Ved å legge fargeprøvefoliene over hverandre oppstår et fargetro duplikat tilsvarende originalen.

#### Eksempel 10.

En besiktningsløsning tilberedes av  
2,9 vektdeler trimetyloletantriakrylat,  
4,9 gram av et metylmetakrylat/metakrylsyreblandingspolymerisat med en midlere molekylvekt på 40.000 og et syretall på 125,

0,3 vektdeler 9-fenyl-akridin (nr. 1 h) og

10,0 vektdeler metyletylketon,

oppløsningen helles på et 0,3 mm tykt aluminiumblikk hvis renner er ombøyet i en vinkel på 90°, og oppløsningsmidlet

## 13'233

dunstes langsomt bort ved å la oppløsningen stå. Deretter tørkes det en time ved 100°C. Det 0,6 mm tykke fotopolymersjikt belyses deretter under et fotografisk negativforbilde 20 minutter med en trefase-kullbuelampe (60 A, "Brilliant") i en avstand på 110 cm, og fremkalles deretter med den i eksempel 1 beskrevne fremkaller i 15 minutter i et vuggebad.

Man oppnår et fastklebende lysegul tonet relieffbilde som etter fjerning av rennene kan benyttes til høytrykk henholdsvis "Letterset-Druck".

### Eksempel 11.

En besiktningsoppløsning blir fremstilt tilsvarende resept R-III i eksempel 1, med 0,05 gram benz(a)akridin (nr. 2 a) som initiator, og denne blir slynget på en messing/kromtrykkplate-bærer og tørket. Deretter overtrekker man kopieringssjiktet med et beskyttelsessjikt av polyvinylalkohol (1-2  $\mu$ ) og belyser i 1 minutt under et positivforbilde som i eksempel 1, og fremkaller som der beskrevet. Deretter blir det frilagte krom etset vekk i løpet av 5 minutter med en oppløsning av 17,4%  $\text{CaCl}_2$ , 35,3%  $\text{ZnCl}_2$ , 2,1%  $\text{HCl}$  og 45,2% vann, og det herdede fotopolymersjikt fjernes med metylenklorid. Deretter bestrykes med 1%-ig fosforsyre og farges inn med fettfarge. Platene er dermed trykkferdig.

### Eksempel 12.

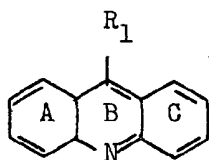
En besiktningsoppløsning fremstilles tilsvarende resept R-III med 0,05 gram 9-fenyl-akridin som initiator, og slynges på en med krom overtrukket aluminiumbærer hvis kromoverflate er vannførende, og tørkes. Deretter utstyrer man kopieringssjiktet med et 1-2  $\mu$  tykt beskyttelsessjikt av polyvinylalkohol.

Det belyses (3 minutter), fremkalles og fikseres som i eksempel 1.

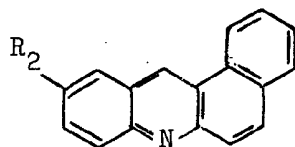
Den på denne måte oppnådde trykkform gir i offsettrykking på en handelsvanlig trykkemaskin minst 100.000 tilfredsstillende trykk.

134233

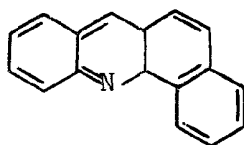
Formel 1



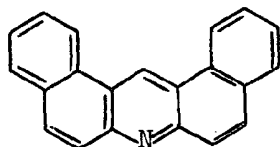
Formel 2



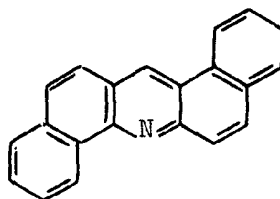
Formel 3



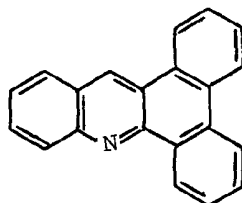
Formel 4



Formel 5

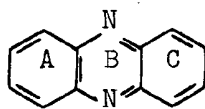


Formel 6

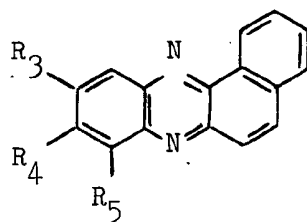


13'233

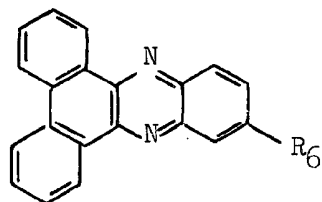
Formel 7



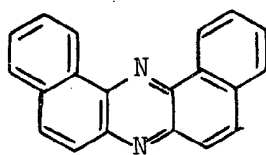
Formel 8



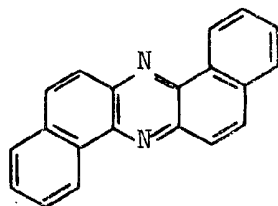
Formel 9



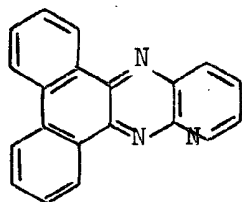
Formel 10



Formel 11

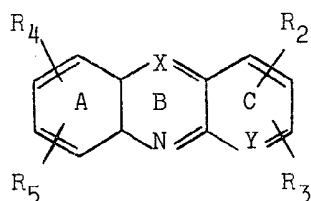


Formel 12



P a t e n t k r a v .

Fotopolymeriserbar kopieringsmasse inneholdende minst ett bindemiddel, minst en etylenumettet polymeriserbar forbindelse og minst én fotoinitiator, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den som fotoinitiator inneholder en forbindelse av akridin- eller fenazintypen med den følgende generelle formel:



(I)

der

X angir N eller C-R<sub>1</sub> og

Y angir N eller CH, hvorved Y ikke kan være N når X er C-R<sub>1</sub>,

R<sub>1</sub> er H, halogen, alkyl, aryl, aryloksy, amino, acylamino eller aralkenyl, og

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> og R<sub>5</sub> er like eller forskjellige og angir hydrogenatomer, alkylgrupper, alkoksygrupper eller kondenserte benzenringer, hvorved maksimalt to av disse rester er kondenserte benzenringer eller substituenten og minst én av restene er hydrogen, og hvorved høyst fire av restene R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> og R<sub>5</sub> er hydrogen.