



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2004 009 201 T2 2008.06.26

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 658 313 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2004 009 201.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2004/027296

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 781 896.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2005/021597

(86) PCT-Anmeldetag: 23.08.2004

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 10.03.2005

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 24.05.2006

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 26.09.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 26.06.2008

(51) Int Cl.⁸: C08F 2/50 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/09 (2006.01)

H05K 3/02 (2006.01)

H05K 3/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

648419 26.08.2003 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:

WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und
Rechtsanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE

(72) Erfinder:

LELENTAL, Mark, Rochester, NY 14625, US;
ANDERSON, Charles Chester, Penfield, NY 14526,
US; WANG, Yongcai, Webster, NY 14580, US

(54) Bezeichnung: FOTOSTRUKTURIERUNG VON LEITENDEN ELEKTRODENSCHICHTEN MIT ELEKTRISCH LEITENDEN POLYMER

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung strukturierter, transparenter Elektrodenanordnungen.

[0002] Im Allgemeinen betrifft die Erfindung die Strukturierung transparenter, zwei- und dreidimensionaler Dünnpfilm-Elektrodenelemente und insbesondere die Fotostrukturierung elektrisch leitender Dünnpfilmelemente mit einem Träger und einer fotostrukturierbaren, elektrisch leitenden Schicht. Insbesondere betrifft die Erfindung elektrisch leitende Schichten, die ein polymeres Bindemittel enthalten, elektrisch leitende Polymerpartikel, durch Lichteinwirkung freisetzbare, die Leitfähigkeit verbessерnde oder die Leitfähigkeit verschlechternde Leitfähigkeitsmodifikatoren, die in fotohärtbaren Mikrokapseln gekapselt sind, sowie die Verwendung solcher fotostrukturierbaren Dünnpfilmformulierungen für derartige Zwecke, wie die Bereitstellung zwei- und dreidimensionaler Elektrodenanordnungen.

[0003] Transparente, elektrisch leitende Schichten (TCL/Transparent Electrically-Conductive Lagers) aus Metalloxiden, wie Indiumzinnoxid (ITO), antimon-dotiertes Zinnoxid und Cadmiumstannat (Cadmiumzinnoxid) werden häufig in der Herstellung elektrooptischer Anzeigevorrichtungen, wie Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen (LCDs), elektrolumineszierende Anzeigevorrichtungen, Fotozellen, Halbleiterbildsensoren oder elektrochrome Fenster, verwendet.

[0004] Vorrichtungen, wie Flachbildschirme, enthalten üblicherweise ein Substrat, das mit einer Indiumzinnoxidschicht (ITO-Schicht) als transparente Elektrode versehen ist. Das Beschichten mit ITO erfolgt durch Vakuumzerstäubungsverfahren, wodurch das Substrat hohen Temperaturen von bis zu 250°C ausgesetzt wird, weshalb im Allgemeinen Glassubstrate verwendet werden. Die hohen Kosten der Herstellungsverfahren und die geringe Biegsamkeit dieser Elektroden aufgrund der Sprödigkeit der anorganischen ITO-Schicht sowie die des Glassubstrats schränken das Spektrum der potenziellen Anwendungen ein. Es besteht daher ein zunehmendes Interesse an der Herstellung vollständig organischer Vorrichtungen, die Kunststoffharze als ein biegsames Substrat und organische elektroleitende Polymer-schichten als eine Elektrode umfassen. Diese Kunststoffelektronik ermöglicht preiswerte Vorrichtungen mit neuen Eigenschaften.

[0005] Biegsame Kunststoffsubstrate können mit einer elektroleitenden Polymerschicht mithilfe kontinuierlicher Trichter- oder Walzenbeschichtungsverfahren hergestellt werden (verglichen mit Stapelprozessen, wie der Zerstäubung), und die resultierenden organischen Elektroden ermöglichen die Herstellung

elektronischer Vorrichtungen von „Rolle zu Rolle“, die wesentlich biegsamer, preisgünstiger und leichter sind.

[0006] Inhärent leitfähige Polymere gewinnen in jüngster Zeit in verschiedenen Branchen aufgrund ihrer elektronischen Leitfähigkeit an Bedeutung. Zwar sind viele dieser Polymere stark gefärbt und für TCL-Anwendungen weniger gut geeignet, aber einige dieser inhärent leitfähigen Polymere, beispielsweise substituierte oder unsubstituierte pyrrolhaltige Polymere (wie in US-A-5,665,498 und 5,674,654 beschrieben), substituierte oder unsubstituierte thiophenhaltige Polymere (wie in US-A-5,300,575; 5,312,681; 5,354,613; 5,370,981; 5,372,924; 5,391,472; 5,403,467; 5,443,944; 5,575,898; 4,987,042 und 4,731,408 beschrieben) sowie substituierte oder unsubstituierte anilinhaltige Polymere (wie in US-A-5,716,550; 5,093,439 und 4,070,189 beschrieben) sind transparent und nicht inakzeptabel stark gefärbt, zumindest wenn sie in dünnen Schichten bei moderatem Auftrag aufgetragen werden. Weil sie eine elektronische und keine ionische Leitfähigkeit aufweisen, sind diese Polymere sogar bei niedriger Feuchtigkeit leitfähig.

[0007] EP-A-440 957 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polythiophen in einer wässrigen Mischung durch oxidative Polymerisierung in Anwesenheit eines Polyanions als Dotierungsmittel. In EP-A-686 662 wurde beschrieben, dass stark leitfähige Schichten aus Polythiophen, die aus einer wässrigen Beschichtungslösung aufgetragen werden, durch Zusetzen einer Di- oder Polyhydroxy- und/oder einer Kohlensäure-, Amid- oder Lactamgruppe herstellbar sind, welche die Verbindung in der Beschichtungslösung des Polythiophens enthält. Aufgetragene Schichten aus organischen elektroleitenden Polymeren können mithilfe unterschiedlicher Verfahren zu Elektrodenanordnungen strukturiert werden. Die bekannte Mikrolithografie-Nassätztechnik wird in WO97/18944 und US-A-5,976,274 beschrieben, worin ein positiver oder negativer Fotolack auf eine aufgetragene Schicht aus einem organischen elektroleitenden Polymer aufgetragen wird, und wobei nach selektiver Belichtung des Fotolacks mit UV-Licht, Entwickeln des Fotolacks, Ätzen der elektroleitenden Polymerschicht und schließlich Abziehen des nicht entwickelten Fotolacks eine strukturierte Schicht erzeugt wird. In US-A-5,561,030 wird ein ähnliches Verfahren verwendet, um das Muster zu bilden, mit dem Unterschied, dass das Muster in einer kontinuierlichen Schicht aus Prepolymer gebildet wird, welches noch nicht leitend ist, und dass nach Abwaschen der Maske das verbleibende Prepolymer durch Oxidation leitfähig gemacht wird. Solche Verfahren, die konventionelle lithografische Techniken beinhalten, sind umständlich, da sie viele Schritte umfassen und die Verwendung gefährlicher Chemikalien erfordern.

[0008] EP-A-615 256 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Struktur eines leitenden Polymers auf einem Substrat, das das Beschichten und Trocknen einer Zusammensetzung, die 3,4-Ethylendioxithiophenmonomer, ein Oxidationsmittel und eine Base enthält, das Belichten der trockenen Schicht mit UV-Strahlung durch eine Maske und das Erwärmen umfasst. Die UV-belichteten Bereiche der Beschichtung umfassen nicht leitendes Polymer, während die unbelichteten Bereiche leitendes Polymer umfassen. Das Ausbilden eines leitenden Polymermusters gemäß diesem Verfahren erfordert kein Beschichten und Strukturieren einer separaten Fotolackschicht.

[0009] US-A-6,045,977 beschreibt ein Verfahren zur Strukturierung leitender Polyanilinschichten, die einen Fotobasengenerator enthalten. Die UV-Belichtung derartiger Schichten erzeugt eine Base, die die Leitfähigkeit in den belichteten Bereichen mindert. EP-A-1 054 414 beschreibt ein Verfahren zur Strukturierung einer leitenden Polymerschicht durch Bedrucken der leitenden Polymerschicht mit einer Elektrodenstruktur mittels einer Drucklösung, die ein Oxidationsmittel enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe ClO^- , BrO^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und H_2O_2 . Die Bereiche der leitenden Schicht, die der Oxidationslösung ausgesetzt wurden, werden nichtleitend.

[0010] In der Forschungsveröffentlichung „Research Disclosure“, November 1998, Seite 1473 (Offenlegung Nr. 41548), werden verschiedene Mittel zur Ausbildung von Strukturen in leitenden Polymen beschrieben, einschließlich der Fotoablation, wobei die ausgewählten Bereiche durch Laserbestrahlung von dem Substrat entfernt werden. Derartige Fotoablationsprozesse sind unkomplizierte, trockene, einstufige Verfahren, aber die Erzeugung von Abfällen macht möglicherweise einen Nassreinigungs- schritt erforderlich und verschmutzt ggf. die Optik und Mechanik der Laservorrichtung. Verfahren nach dem Stand der Technik, die die Beseitigung des elektroleitenden Polymers zur Ausbildung der Elektrodenstruktur beinhalten, induzieren zudem einen Unterschied der optischen Dichte zwischen elektroleitenden und nichtleitenden Bereichen der strukturierten Oberfläche, was vermieden werden sollte.

[0011] Verfahren zur Strukturierung organischer elektroleitender Polymerschichten durch bildweises Erwärmen mithilfe eines Lasers wurden in EP 1 079 397 A1 beschrieben. Das Verfahren induziert eine ungefähr 10- bis 1000-fache Verringerung des Widerstands ohne wesentliches Abschmelzen oder Zerstören der Schicht.

[0012] EP 0 252 410 A betrifft Verbundmaterialien, die mindestens eine Schicht eines nicht leitenden Materials und mindestens eine Schicht aus einer Mischung von Mikrokapseln umfassen. Die erste Art von Mikrokapseln umfasst entweder Pyrrole oder

Thiophen, die zweite Art von Mikrokapseln umfasst ein Oxidationsmittel. Die mikrokapselhaltige Schicht des Laminats kann in ein elektrisch leitendes Polymer umgewandelt werden, z. B. durch Druck mit einem Stift oder durch einen kontinuierlichen Druckimpuls. Fotohärtbare Mikrokapseln werden nicht beschrieben.

[0013] Wie vorstehend erwähnt, werden in der Technik zahlreiche elektrisch leitende TCL-Zusammensetzungen beschrieben. Es besteht aber weiterhin ein dringender Bedarf nach strukturierten, leitenden TCL-Strukturen. Neben einer überlegenen Elektrodenleistung müssen TCL-Schichten auch sehr transparent, strukturierbar, beständig gegen Feuchtigkeitsänderungen und zu günstigen Kosten herstellbar sein.

[0014] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte elektrisch leitende, strukturierbare, vorzugsweise nassaufragbare Dünnschichten oder Dünnpfilme bereitzustellen, die die unterschiedlichen kommerziellen Anforderungen besser erfüllen als diejenigen nach dem Stand der Technik, auf die sich die vorliegende Erfindung bezieht.

[0015] Das fotostrukturierbare erfindungsgemäße Element kombiniert die Verwendung von Dünnpfilmen, die mittels elektrisch leitender polymerer Domänen formuliert werden, mit einem Fotodotierungs-Bebildерungsverfahren zur Herstellung von zwei- oder dreidimensionalen Elektrodenanordnungen, wie sie in der Technik für Speicher- und Anzeigeanwendungen üblich sind. Die Dünnpfilmelektrodenanordnung kann mithilfe einer geeigneten Belichtung durch aktinische Strahlung strukturiert werden, um ein gewünschtes Maß an Fotodotierung und elektrischer Leitfähigkeit zu erhalten.

[0016] Element zur Herstellung elektroleitender Strukturen auf einem Substrat, wobei das Element einen Träger umfasst, auf dem eine oder mehrere fotostrukturierbare, leitfähige Schichten angeordnet sind, wobei jede fotostrukturierbare Schicht folgendes umfasst:

- kolloidale, elektrisch leitende Polymerpartikel und ein optionales Bindemittel; und
- mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel, die ein die Leitfähigkeit verbessertes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel enthalten, wobei die mikrogekapselten, fotohärtbaren Partikel in Reaktionsbeziehung zu den elektrisch leitenden Polymerpartikeln stehen.

[0017] Element zur Herstellung elektroleitender Strukturen auf einem Substrat, wobei das Element einen Träger umfasst, auf dem eine oder mehrere der folgenden Schichten angeordnet sind:

- eine elektrisch leitende Schicht aus kolloidalen, elektrisch leitenden Polymerpartikeln und wahl-

weise einem polymeren Bindemittel; und
 b) mindestens eine fotostrukturierbare Schicht, wobei jede fotostrukturierbare Schicht mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel umfasst, die ein die Leitfähigkeit verbesserndes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel enthalten, wobei die fotohärtbare Schicht benachbart zu der elektrisch leitenden Schicht angeordnet ist.

[0018] Die Leitfähigkeit solcher fotodotierten Dünnfilme kann je nach Filmformulierung, Schichtendicke, Wahl des Dotierungsmittels, Grad der Fotodotierung und anderen Faktoren variieren, wie einschlägigen Fachleuten bekannt ist. Die Fotodotierungsdomänen sind „in Nähe“ der elektrisch leitenden Domänen angeordnet. „In Nähe“ bezeichnet hier die Tatsache, dass sich die beiden Domänen in Reaktionsbeziehung befinden oder zumindest in zwei nebeneinander angeordneten oder benachbarten Schichten, so dass das gewünschte Maß der bildweisen Fotodotierung eines elektrisch leitenden Polymers erzeugt wird.

[0019] Offengelegt wird zudem ein Verfahren zur Ausbildung einer elektrisch leitenden Struktur auf einem Substrat mit folgenden Schritten:

- a) bildweises Belichten des ersten Substrats, das mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel umfasst, die ein die Leitfähigkeit verbesserndes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel und wahlweise ein Polymerbindemittel enthalten, mit aktinischer Strahlung, worin die Belichtung mit aktinischer Strahlung die interne Phase der Mikrokapseln härtet;
- b) Inkontaktbringen des belichteten ersten Substrats mit einem zweiten Substrat, das kolloidale, elektrisch leitende Polymerpartikel enthält;
- c) Beaufschlagen der beiden Substrate, die in engem Kontakt sind, mit einer gleichmäßigen Berstkraft, worin die Berstkraft das die Leitfähigkeit modifizierende Mittel aus den Mikrokapseln in dem ersten Substrat zum elektrisch leitenden zweiten Substrat freisetzt und überträgt, derart dass der Widerstand in Bereichen, in denen die Übertragung des die Leitfähigkeit modifizierenden Mittels erfolgt, um mindestens einen Faktor 10 zunimmt oder abnimmt; und wahlweise
- d) Erwärmen des elektrisch leitenden Substrats zur Fixierung der ausgebildeten leitenden Struktur.

[0020] Ein alternatives Verfahren umfasst: Verfahren zur Ausbildung einer elektrisch leitenden Struktur auf einem Substrat, wobei das Substrat kolloidale, elektrisch leitende Polymerpartikel, mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel, die ein die Leitfähigkeit verbesserndes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel enthalten, und wahlweise ein Polymerbindemittel umfasst, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) bildweises Belichten des Elements mit aktinischer Strahlung; wobei die Belichtung mit aktinischer Strahlung die interne Phase der Mikrokapsel härtet;
- b) Beaufschlagen des belichteten Elements mit einer gleichmäßigen Berstkraft, wobei die Berstkraft das die Leitfähigkeit modifizierende Mittel aus ungehärteten Mikrokapseln freigibt, derart dass der Widerstand in Bereichen, die von dem die Leitfähigkeit modifizierenden Mittel berührt werden, um mindestens einen Faktor 10 zunimmt oder abnimmt; und wahlweise
- c) Erwärmen des Substrats zur Fixierung der ausgebildeten leitenden Struktur.

[0021] Die fotostrukturierbare Elektrodenschicht (einschließlich Mikrokapseln) wird mithilfe von Druckeinwirkung nach bildweiser Belichtung mit aktinischer Strahlung strukturiert. Die Mikrokapseln, deren mechanische Festigkeit sich ändert (erhöht), wenn sie aktinischer Strahlung ausgesetzt werden, werden mithilfe von Druck aufgebrochen, wodurch die in den Mikrokapseln eingekapselten Materialien zur Leitfähigkeitsmodifikation und sonstige Substanzen austreten (in wechselnden Mengen, bezogen auf den Belichtungsgrad), worauf die Dotierung erfolgt. Das Material zur Leitfähigkeitsmodifikation tritt in das elektrisch leitende Polymermaterial ein und reagiert damit, worauf eine Veränderung der Leitfähigkeit eintritt, d. h. eine Verbesserung oder eine Verschlechterung, worauf eine Elektrodenstruktur entwickelt wird. Der Widerstand in den Bereichen, in die das Leitfähigkeitsmodifikationsmittel übertragen wird, erhöht oder verringert sich mindestens um den Faktor 10, vorzugsweise um einen Faktor von mindestens 1000.

[0022] Die erfindungsgemäßen gekapselten Leitfähigkeitsmodifikationsmittel können in die Schicht eingebracht werden, die der Schicht benachbart ist, die elektrisch leitende Domänen enthält, oder sie können in Reaktionsbeziehung zu diesen Domänen stehen. Die Entwicklung einer zwei- oder dreidimensionalen Elektrodenstruktur wird durch Anwendung eines gleichmäßigen Drucks auf das bildweise belichtete erfindungsgemäße Elektrodenelement erreicht.

[0023] Eine typische fotohärtbare Zusammensetzung umfasst eine durch freie Radikale additionspolymerisierbare oder vernetzbare Verbindung, einen ionischen Farbstoff-/reaktiven Gegenionen-Komplex, der aktinische Strahlung zu absorbieren und freie Radikale zu erzeugen vermag, welche die Polymerisation oder die Vernetzung der polymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindung durch freie Radikale initiieren.

[0024] Gekapselt ist eine lichtempfindliche, durch freie Radikale additionspolymerisierbare Zusammensetzung, die ein Autoxidationsmittel enthält, das als Co-Initiator funktioniert, um die Geschwindigkeit ei-

ner Polymerisationsreaktion zu erhöhen, welche durch Absorption aktinischer Strahlung ausgelöst wird.

[0025] In dem in US-A-4,399,209 und 4,840,866 beschriebenen Bebilderungsverfahren ist die lichtempfindliche Monomerzusammensetzung mit einem Fotoinitiator und einem Bilderzeugungsmittel gekapselt. Durch Belichtung des Bebilderungsbogens härtet die innere Phase der Mikrokapseln aus und macht diese gegen physisches Bersten beständig. Somit wird ein Latentbild als ein bildweises Muster aus harten (belichteten) und weichen (nicht belichteten) Mikrokapseln ausgebildet. Das Bild wird physisch entwickelt, indem das Bebilderungselement durch den Andruckwalzensatz geführt wird. Nur die weichen Kapseln bersten und führen das in dem Monomer gelöste Bilderzeugungsmittel dem Empfangsbogen zu. Das Ergebnis ist ein Direktpositiv des Originalbildes. Es wurde aufgezeigt, dass die Belichtung, die erforderlich ist, um den ersten messbaren Bilddichteverlust in dem mikrogekapselten Acrylatsystem zu erzeugen, eine Funktion der Effizienz der Fotooxidation ist.

[0026] Gemäß US-A-5,320,982 hat eine bestimmte, mikrogekapselte, fotohärtbare Zusammensetzung eine sehr wünschenswerte Filmempfindlichkeit und Lagerbeständigkeit, wenn Mikrokapseln eine interne Phase mit einem darin befindlichen Disulfid enthalten, wahlweise in Verbindung mit einem N,N-Dialkylanilin. Eine derartige Zusammensetzung umfasst eine durch freie Radikale additionspolymerisierbare oder vernetzbare Verbindung, einen ionischen Farbstoff-/reaktiven Gegenionen-Komplex, der aktinische Strahlung zu absorbieren und freie Radikale zu erzeugen vermag, welche eine Polymerisation oder Vernetzung der polymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindung durch freie Radikale zu initiieren vermag, und ein aromatisches Disulfid, das mindestens in einem Teil als Autoxidationsmittel dient, das Sauerstoff in einer Kettenfortpflanzung mit freien Radikalen verbraucht.

[0027] Die Mikrokapseln sind mithilfe bekannter Kapselungstechniken herstellbar, wie z. B. Koazervation, Grenzflächenpolymerisation, Polymerisation eines oder mehrerer Monomere in einem Öl usw. Geeignete Wandbildner sind in der Technik bekannt und werden in US-A-4,840,866 von Kovacs et al. besprochen.

[0028] In einer bevorzugten Weise zur Bildung der Mikrokapseln wird ein Monomer (etwa Trimethylolpropantriacylat, TMPTA) mit einem Cyanfarben-Herstellungsmittel (Hilton Davis HD-5430) und einem kationischen Farbstoff-/Boratanionen-Komplex (etwa 1,1'-Dihexyl-3,3,3',3'-Tetramethylindodicarbocyanin-Triphenyl-n-Butylborat) gemischt, um eine „Monomeremischung“ zu erzeugen. Das Disulfid kann direkt in der Monomeremischung gelöst werden

oder, falls gewünscht, mit einer zusätzlichen Monomermenge vorgemischt werden, wahlweise in Anwesenheit eines gegenseitigen Lösungsmittels, und in die Monomeremischung eingebracht werden. In einem getrennten Gefäß wird eine wässrige Mischung mit geeigneten Verdickungsmitteln hergestellt, und der pH-Wert der wässrigen Mischung wird auf einen geeigneten Wert eingestellt. Dieser wässrigen Mischung wird die Monomeremischung zugegeben, während beide mit einem Turbinenimpeller gemischt werden, so dass es zur Emulgierung kommt. Während der Emulgierung wird die Mischung erwärmt, und eine wässrige Lösung aus Harnstoff, Formaldehyd (37%) und Resorcinol mit Ammoniumsulfat wird in Intervallen zugegeben, um die interne Phase zu kapseln. Die Erwärmung wird fortgesetzt, bis die gewünschte Wanddicke erzielt ist; nach dem Aushärten wird der pH-Wert mit einer 20%igen NaOH Lösung auf ca. pH 9 eingestellt. Es wird trockenes Natriumbisulfit zugegeben, und die Dispersion aus Mikrokapseln wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine detailliertere Beschreibung findet sich in US-A-4,842,980 von Gottschalk et al. Falls gewünscht, sind die Wände mit Melamin anstelle von Harnstoff herstellbar.

[0029] In US-A-5,230,982 beschriebene Disulfide sind in herkömmlicher Weise synthetisierbar, indem man das Thiolausgangsmaterial einer oxidativen Kupplungsreaktion unterzieht. Beispiele dieser Synthesen werden von Yoneda et al. beschrieben in „A New Hydrogen-Abstracting Reaction with Diethyl Azodicarboxylate“, Journal of the American Chemical Society, 88:10, 1966, und von Mukaiyama et al. in „A Convenient Method for the Preparation of Unsymmetrical Disulfides by the Use of Diethyl Azodicarboxylate“, Tetrahedron Letters, 56, Seite 5907-5908, 1968. Die Kupplungsreaktion kann durch Reaktion des Thiol-Ausgangsmaterials mit einem starken Elektronenempfangsmittel stattfinden. Ein bevorzugtes Elektronenempfangsmittel ist Diethylazodicarboxylat.

[0030] Disulfide werden zudem herkömmlicherweise aus substituierten 2-Mercaptobenzothiazolen hergestellt, wie beispielsweise von Floyd D. Stewart und Roger A. Mathes in „Synthesis of Derivatives of 4,5-dimethyl-2-mercaptothiazole“, J. Org. Chem, 14, (1949), beschrieben. Das geeignete 2-Mercaptobenzothiazolderivat stellt ein erstes aromatisches Sulfidradikal bereit, das eine einzelne Bindung mit einem gewünschten Sulfenylhalogenid eingeht, welches ebenfalls konventionell hergestellt wird, wie beispielsweise in den Synthesen offengelegt, die von Engelbert Kuhle in „One Hundred Years of Sulfenic Acid Chemistry IIb. Substitution and Cyclization of Sulfenyl Halides“, Synthesis (1970), beschrieben werden. Besonders bevorzugt werden die Disulfide aus 2-Mercaptobenzoxazol (MBO), 6-Ethoxy-2-Mercaptobenzothiazol (EMBT) und substituiertes Mercaptotetrazol.

[0031] Neben dem Disulfidautoxidationsmittel umfassen die Fotoinitiatorzusammensetzungen ein Absorptionsmittel, welches entweder eine Verbindung ist, die aktinische Strahlung absorbiert und ein freies Radikal erzeugt, oder eine Verbindung, die Strahlung absorbiert und mit einem Coinitiator reagiert, um ein freies Radikal zu erzeugen, wobei die Absorption von der Spektralempfindlichkeit der Verbindung abhängt.

[0032] Absorptionsmittel enthalten Verbindungen, die in der Technik als Absorptionsmittel verwendet werden oder als geeignet bekannt sind. Hierzu zählen (i) die ionischen Farbkomplexe, insbesondere die kationischen Farbstoffboratverbindungen; (ii) Arylbenzophenone, wie 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamin)benzophenon, Benzanthon, 9-Fluornone; (iii) Xanthone, wie Xanthon, 2-Methylxanthon, 2-Dodecylxanthon usw.; (iv) Thioxanthone, wie Thioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon usw.; (v) Ketocumarine, wie 3-Cinnamoyl-7-Diethylamincumarin; (vi) Chinone, wie Phenanthrenchinone; und (vii) Verbindungen, wie 2-Methyl-1-[4-(Methylthio)phenyl]-2-Morpholinpropanon-1.

[0033] Bevorzugte Absorptionsmittel sind Thioxanthone, Phenanthrachinone, die Morphinverbindungen und Ketocumarine. (Beispiele für in der vorliegenden Erfindung verwendbare Ketocumarine werden von Adair et al. in US-A-4,713,312 beschrieben).

[0034] Besonders bevorzugte Absorptionsmittel für das lichtempfindliche Material sind die ionischen Farbstoffkomplexe. Diese Komplexe sind stabile, nicht transiente Verbindungen, im Unterschied zu den transienten, durch Kollisionen erzeugten Begegnungskomplexen, Exciplexen oder Kontaktionenpaaren, die in einigen fotohärtbaren Zusammensetzungen zu finden sind. Beispiele dieser ionischen Farbstoffkomplexe werden in US-A-4,772,541 beschrieben.

[0035] Ein besonders geeigneter ionischer Farbstoffkomplex ist eine Verbindung aus kationischen Farbstoffen und Borat-Anionen. Beispiele dieser Verbindungen aus kationischen Farbstoffen und Borat-Anionen werden in US-A-4,772,541 beschrieben. Geeignete Farbstoffe bilden fotoreduzierbare, jedoch dunkelstabile Komplexe mit Borat-Anionen und können kationische Methin-, Polymethin-, Triarylmethin-, Indolin-, Thiazin-, Xanthen-, Oxazin- und Acrifinfarbstoffe sein. Insbesondere kann es sich bei diesen Farbstoffen um kationische Cyanin-, Carbocyanin-, Hemicyanin-, Rhodamin- und Azomethinfarbstoffe handeln. Abgesehen davon, dass die Farbstoffe kationisch sind, sollten die Farbstoffe keine Gruppen enthalten, die den Komplex neutralisieren oder desensibilisieren würden oder die dessen Dunkelstabilität beeinträchtigen würden. Konkrete Beispiele

verwendbarer kationischer Farbstoffe sind Methylenblau, Safranine O und Malachitgrün. Besonders bevorzugte Boratanionen sind Triphenylbutylborat, Triphenylbenzylborat, Triphenylsectetylborat, Triphenyl-neopentylborat und Trianisylbutylborat, weil diese sich problemlos in ein Triarylboran und ein Alkyl- oder Aralkylradikal zerlegen. Dagegen funktionieren Tetrabutylboratanionen nicht einwandfrei, möglicherweise weil das Tetrabutylboratradikal nicht stabil ist und es im Zuge einer Rückelektronenübertragung leicht ein Elektron aus dem Farbstoff aufnimmt und sich nicht effizient zerlegt.

[0036] Tetraphenylboratanion funktioniert ebenfalls schlecht, weil sich das Phenylradikal nicht ohne weiteres bildet.

[0037] Neben den vorstehend genannten Verbindungen kann es wünschenswert sein, eine N,N-Dialkyylanilinverbindung in die Fotoinitiatorzusammensetzung als Coinitiator oder als Cooxidationsmittel aufzunehmen (je nach Art des Dialkyylanilins). Repräsentative Beispiele von N,N-Dialkyylanilinen, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind 4-Cyan-N,N-Dimethylanilin, 4-Acetyl-N,N-Dimethylanilin, 4-Brom-N,N-Dimethylanilin, Ethyl 4-(N,N-Dimethylamin)benzoat, 3-Chlor-N,N-Dimethylanilin, 4-Chlor-N,N,N-Dimethylanilin, 3-Ethoxy-N,N-Dimethylanilin, 4-Fluor-N,N-Dimethylanilin, 4-Methyl-N,N-Dimethylanilin, 4-Ethoxy-N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylthioanicidin, 4-Amin-N,N-Dimethylanilin, 3-Hydroxy-N,N-Dimethylanilin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-Dianilin, 4-Acetamid-N,N-Dimethylanilin usw.

[0038] Beispiele stärker bevorzugter N,N-Dimethylanilin sind Dialkyylaniline, die in der Ortho-, Meta- oder Paraposition durch folgende Gruppen substituiert sind: Methylethyl-, Isopropyl-, t-Butyl-, 3,4-Tetramethylen-, Phenyl-, Trifluormethyl-, Acetyl-, Ethoxycarbonyl-, Carboxy-, Carboxylat-, Trimethylsilylmethyl-, Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Trimethylgermanyl-, -Triethylgermanyl-, Trimethylstanyl-, Triethylstannyl-, n-Butoxy-, n-Pentyloxy-, Phenoxy-, Hydroxy-, Acetoxy-, Methylthio-, Ethylthio-, Isopropyl-Thio-, Thio-(Mercapto-), Acethylthio-, Fluor-, Chlor-, Brom- und Iod-Gruppen. Beispiele für N,N-Dialkyylaniline, die als Coinitiatoren verwendbar sind, sind Ethyl-p-(Dimethylamin)benzoat (EPD), 2-n-Butoxyethyl-4-(Dimethylamin)-Benzoat und Ethyl-o-(Dimethylamin)-Benzoate. N,N-Dialkyylaniline, die mit einer oder zwei Alkylgruppen in der Ortho-Position substituiert sind, sind häufig gute Autoxidationsmittel. Beispiele für N,N-Dialkyylaniline, die typischerweise als Cooxidationsmittel verwendet werden, sind 2,6-Diisopropyl-N,N-Dimethylanilin, 2,6-Diethyl-N,N-Dimethylanilin, N,N,2,4,6-Pentamethylanilin und p-t-Butyl-N,N-Dimethylanilin.

[0039] Gemäß US-A-5,230,982 dienen die Disulfide

als besonders gute Autoxidationsmittel, wenn sie in Verbindung mit kationischen Farbstoffen/anionischen Boratabsorptionsmitteln und mit N,N-Dimethylanilinen verwendet werden, die mit einer oder zwei Alkylgruppen in der Ortho-Position substituiert sind. Es wurde vorgeschlagen, ein Thiol-Anilin-Co-Autoxidationsmittel in Verbindung mit dem kationischen Farbstoff/anionischen Boratabsorptionsmittel zu verwenden, wobei allerdings ein Problem durch Abreicherung des Boratanions bei Temperaturen von über 60°C auftrat. Es wird angenommen, dass die Anwesenheit des Säurewasserstoffs der Thiolgruppe unerwünscht mit dem Boration reagiert, in dem die Kohlenstoff-Bor-Bindung angegriffen wird. Dadurch wird die Menge des Boratanions abgereichert, die zur Erzeugung freier Radikaler zur Verfügung steht. Die Effizienz der Fotoinitiatorzusammensetzung wird dadurch erheblich reduziert. Durch Verwendung einer Disulfidverbindung anstelle eines einfachen Thiols als Autoxidationsmittel wird der dem einzelnen Thiol zugeordnete Säurewasserstoff beseitigt. Entsprechend greift die Disulfidverbindung das Boration nicht an, so dass die Menge des Borats, das zur Erzeugung freier Radikaler zur Verfügung steht, nicht abgereichert wird. Die Verwendung einer Disulfidverbindung als Autoxidationsmittel kann somit die Effizienz der Fotoinitiatorverbindung maximieren.

[0040] Die Fotoinitiatorzusammensetzung ist in der fotohärtbaren Zusammensetzung in einer Menge enthalten, die ausreicht, um zu bewirken, dass die Zusammensetzung bei Belichtung mit aktivischer Strahlung aushärtet, vorzugsweise in einer Menge, die ausreicht, um eine niedrige Filmempfindlichkeit zu verleihen. Typische Zusammensetzungen enthalten bis zu ca. 1 Teil des Absorptionsmittels je 100 Teile der durch freie Radikale polymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindung und vorzugsweise ca. 0,5 bis 1,5 Teile je 100 Teile der durch freie Radikale additionspolymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindung. Das Verhältnis hängt von den gewählten Verbindungen, den spektralen Absorptionskoeffizienten (Extinktionskoeffizienten) des Absorptionsmittels usw. ab, wie in der Technik bekannt ist.

[0041] Fotoinitiatorsysteme gemäß US-A-5,230,982 können von ca. 1,0 bis 12 Gew.-% der Disulfide enthalten, bezogen auf das polymerisierbare Monomer. Sofern vorhanden, werden die N,N-Dialkyylaniline in einer Menge von ca. 1,0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf polymerisierbare Monomere, verwendet, und die Disulfide werden in einer Menge von ca. 0,5 bis 12 Gew.-% verwendet, bezogen auf die Monomermenge. Die Fotoinitiatorzusammensetzung kann in Kombination mit im Wesentlichen jedem durch freie Radikale additionspolymerisierbarem Material verwendet werden. Besonders typische Beispiele für in der Erfindung verwendbare, durch freie Radikale additionspolymerisierbare oder vernetzbare Materialien sind ethylenisch ungesättigte Verbindungen und insbe-

sondere polyethylenisch ungesättigte Verbindungen.

[0042] Diese Verbindungen enthalten sowohl Monomere mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie Vinyl- oder Allylgruppen, als auch Polymere mit terminaler oder pendarter ethylenischer Unsättigung. Diese Verbindungen sind in der Technik bekannt und enthalten Acryl- und Methacrylester von mehrwertigen Alkoholen, wie Trimethylolpropan, Pentaerythritol usw., und acrylat- oder methacrylatendständige Epoxyharze, acrylat- oder methacrylatendständige Polyester usw. Repräsentative Beispiele sind Ethylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropentriacrylat (TMPTA), Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Dipentaerythritolhydroxypentacrylat (DPHPA), Hexandiol-1,6-Dimethacrylat und Diethylenglycoldimethacrylat.

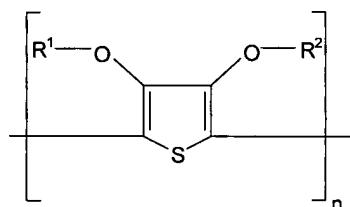
[0043] Ohne daran gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, dass die Verwendung von Disulfidverbindungen in Verbindung mit fotopolymerisierbaren Monomeren Polymere mit stärkerer Vernetzung und höherer Molmasse bei Belichtung der Monomere mit aktinischer Strahlung bereitstellt. In Systemen nach dem Stand der Technik, die Anilin- oder Thiol-Autoxidationsmittel verwenden, eignen sich die Verbindungen zwar sehr gut zur Sauerstoffdesoxidation, neigen aber dazu, die Effizienz der Polymerisationschemie zu verringern. Es wird angenommen, dass die Aniline oder Thiole bei Verwendung als Kettenübertragungsmittel dienen. Die Molmasse des erzeugten Polymers ist daher relativ niedrig und weist eine reduzierte physische Integrität auf. In Ausführungsbeispielen, in denen das Polymer mit einem Bildgebungsmittel gekapselt ist, kann die reduzierte Integrität des Polymers zu weicheren Kapseln führen und bei Anwendung von Druck die Ausscheidung unerwünschter Bildgebungsmittel aus den Mikrokapseln bewirken. Wenn zum Vergleich eine Disulfidverbindung mit einem Autoxidationsmittel verwendet wird, wird angenommen, dass ein Polymer mit stärkerer Vernetzung und höherer Molmasse erzeugt wird und damit auch härtere Kapseln gebildet werden.

[0044] Erfindungsgemäß umfasst ein strukturierbares Dünnfilmelement zur Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung einer zwei- oder dreidimensionalen Elektrodenanordnung einen Träger, eine fotostrukturierbare Dünnfilmstruktur, die sich aus Partikeln aus elektronisch leitendem Polymer zusammensetzt, und eine Fotodotierungszusammensetzung, die in einem filmbildenden hydrophilen oder hydrophoben Bindemittel dispergiert ist. Die erfindungsgemäßen Dünnfilmmelemente können eine oder mehrere fotostrukturierbare Schichten enthalten, und diese Schichten können auf einen beliebigen Träger aus einer Vielzahl unterschiedlicher Träger aufgetragen werden. Die Verwendung einer Kombination aus elektronisch leitendem Polymer und Fotodotierung,

dispergiert in einem geeigneten filmbildenden Bindemittel, ermöglicht die Herstellung einer strukturierbaren, dünnen, stark leitenden, transparenten Schicht, die stark an einem Träger sowie an Deckschichten haftet. Die durch die erfindungsgemäße leitende Schicht bereitgestellte elektrische Leitfähigkeit ist unabhängig von relativer Luftfeuchtigkeit und überdauert auch die Exposition gegenüber wässrigen Lösungen. Die vorliegende Erfindung stellt eine Lösungsmischung aus einem elektronisch leitenden Polymer (A), einem Mittel zur Modifikation der Leitfähigkeit, das in der fotohärtbaren, mikrogekapselten Zusammensetzung (B) enthalten ist, und ein polymeres Bindemittel bereit. Das bevorzugte Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung stellt wässrige Mischungen aus einem elektronisch leitenden Polymer (A), einem Mittel zur Modifikation der Leitfähigkeit, das in der fotohärtbaren, mikrogekapselten Zusammensetzung (B) enthalten ist, und ein hydrophiles, polymeres Bindemittel bereit.

[0045] Die wässrigen Formulierungen können als dünne Schichten auf das Substrat aufgetragen und durch Trocknen in fotohärtbare Dünnfilm-Elektrodenelemente umgewandelt werden.

[0046] Bevorzugte, elektrisch leitende Polymere (A) sind u.a. Polypyrrol/Poly(styrolsulfonsäure), 3,4-dialkoxy-substituiertes Polypyrrolstyrolsulfonat und 3,4-dialkoxy-substituiertes Polythiophenstyrolsulfonat. Besonders bevorzugte, elektrisch leitende Polymere sind Polythiophene, worin das Polythiophen in einer kationischen Form mit einem Polyanion vorliegt, wobei das Polythiophen Grundeinheiten umfasst, wie in Formel (I) definiert:



(I)

wobei n für 5 bis 1000 steht und wobei R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte C1-C4 Alkylgruppe stehen oder zusammen für eine substituierte oder unsubstituierte C1-C4 Alkylengruppe oder eine Cycloalkylengruppe, vorzugsweise eine Ethylengruppe, eine wahlweise alkylsubstituierte Methylengruppe, eine wahlweise C1-C12 alkyl- oder phenylsubstituierte 1,2-Ethylengruppe, eine 1,3-Propylengruppe oder eine 1,2-Cyclohexylengruppe stehen.

[0047] Die erfindungsgemäßen Mittel (B-1) zur Modifikation der Leitfähigkeit werden:

a) dargestellt durch folgende Formel II:

(OH)_n-R-(COX)_m

II

worin m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20, R für eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Arylengruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Arylenkette, eine Pyrangruppe oder eine Furangruppe stehen und X entweder -OH oder -NYZ ist, wobei Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe stehen; oder
 b) ein Zucker, Zuckerderivat, Polyalkylen glycol oder eine Glycerolverbindung ist; oder
 c) aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon, Caprolactam, N-Methylcaprolactam, N-Octylpyrrolidon besteht.

[0048] Beispiele geeigneter organischer Verbindungen, die Lactamgruppen enthalten, sind N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon, Caprolactam, N-Methylcaprolactam, N-Octylpyrrolidon. Bevorzugte Radikale R sind aus der Furanstruktur oder der Pyranstruktur abgeleitet.

[0049] Besonders bevorzugte organische Verbindungen (B-1) sind:

Zucker und Zuckerderivate, wie Sucrose, Glucose, Fructose, Lactose; Zuckeralkohole, wie Sorbitol, Mannitol; Furanderivate, wie 2-Furancarbonsäure, 3-Furancarbonsäure; Alkohole, wie Ethylenglycol, Glycerol, Di- oder Triethylenglycol.

[0050] Die erfindungsgemäßen Mittel (B-2) zur Verschlechterung der Leitfähigkeit umfassen Oxidationsmittel, die ausgewählt sind aus der Gruppe: ClO⁻, BrO⁻, MnO₄⁻, Cr₂O₇⁻², S₂O₈⁻² und H₂O₂. Die Bereiche der leitenden Schicht, die der Oxidationsdotierung ausgesetzt wurden, werden nichtleitend gemacht.

[0051] Das Verfahren zur Herstellung der genannten erfindungsgemäßen, fotostrukturierbaren Dünnfilmformulierungen umfasst das Herstellen einer stabilen, wässrigen kolloidalen Dispersion aus einem oder aus mehreren elektrisch leitenden Polymermaterialien. Derartige kolloidale Dispersionen werden mit mindestens einer fotohärtbaren, mikrogekapselten Dotierungsdispersion kombiniert, einem oder mehreren polymeren filmbildenden Bindemitteln, Verdickern und anderen Additiven, und sind in dem fotohärtbaren Dünnfilmelement enthalten.

[0052] Die elektrisch leitenden Polymerpartikel können aus wässrigen Beschichtungszusammensetzungen heraus aufgetragen werden. Die Polymere sind aus jedem elektrisch leitenden Polymer oder einer Kombination aus elektrisch leitenden Polymeren wählbar, beispielsweise substituierte oder unsubstituierte pyrrolhaltige Polymere (wie in US-A-5,665,498 und 5,674,654 beschrieben), substituierte oder unsubstituierte thiophenhaltige Polymere (wie in US-A-5-300,575, 5,312,681, 5,354,613,

5,370,981, 5,372,924, 5,391,472, 5,403,467, 5,443,944, 5,575,898, 4,987,042 und 4,731,408 beschrieben) sowie substituierte oder unsubstituierte anilinhaltige Polymere (wie in US-A-5,716,550 und 5,093,439 und 4,070,189 beschrieben).

[0053] Die elektrisch leitenden Polymere können in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder Mischungen daraus löslich oder dispergierbar sein. Aus Umweltgründen werden wässrige Systeme bevorzugt. In diesen elektrisch leitenden Polymeren verwendete Polyanionen umfassen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Poly(methacrylsäure) und Poly(maleinsäure), sowie polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren, wobei die polymeren Sulfonsäuren für die vorliegende Erfindung bevorzugt werden. Diese Polycarbon- und Polysulfonsäuren können auch Copolymeren von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuremonomeren sein, die mit anderen polymerisierbaren Monomeren copolymerisiert sind, wie den Estern von Acrylsäure und Styrol. Die Molmasse der Polysäuren, die die Polyanionen bereitstellen, beträgt vorzugsweise 1.000 bis 2.000.000 und am besten 2.000 bis 500.000. Die Polysäuren oder deren Alkalosalze sind allgemein verfügbar, z. B. als Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder sie können mithilfe bekannter Verfahren hergestellt werden. Anstelle der für die Bildung der elektrisch leitenden Polymere und Polyanionen erforderlichen freien Säuren sind auch Mischungen von Alkalosalzen von Polysäuren und geeignete Mengen von Monosäuren verwendbar.

[0054] Bevorzugte, elektrisch leitende Polymere sind u.a. Polypyrrol/Poly(styrolsulfonsäure), 3,4-dialkoxysubstituiertes Polypyrrrolstyrolsulfonat und 3,4-dialkoxysubstituiertes Polythiophenstyrolsulfonat.

[0055] Fotohärtbare Bebilderungssysteme, die mikrogekapselte, lichtempfindliche Zusammensetzungen verwenden, sind durch verschiedene Patente geschützt, u.a. durch US-A-4,399,209, 4,416,966, 4,440,846, 4,766,050, 5,783,353 und 5,916,727. Bildgebende Vorrichtungen (auch als Drucker bezeichnet) werden beispielsweise in US-A-4,740,809 beschrieben, worin die Belichtung erfolgt, indem ein Licht aus einer Lichtquelle für eine Mehrzahl von Farben über ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmedium geführt wird. US-A-4,992,822 beschreibt eine bildgebende Vorrichtung, die eine Vielzahl von Farben über einen Polygonspiegel zu erzeugen vermag, um dieselben Pixel wiederholt in einem lichtempfindlichen Aufzeichnungsmedium zu belichten. US-A-5,893,662 beschreibt eine Vorrichtung zum Drucken eines Bildes, worin die Vorrichtung in einen Computerschacht integrierbar ist. US-A-4,648,699 beschreibt eine Entwicklungstechnik, die anstelle von zwei Quetschwalzen einen Punktkontaktball auf-

weist, der sich relativ zu dem lichtempfindlichen Medium bewegt.

[0056] In den besonders typischen Ausführungsbeispielen ist die fotohärtbare Zusammensetzung eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die eine polyethylenisch ungesättigte Verbindung und einen Fotoinitiator beinhaltet, und die zusammen mit einem Strukturbildner gekapselt ist. Die Belichtung mit aktinischer Strahlung bewirkt eine Härtung der internen Phase der Mikrokapseln. Wie vorstehend erwähnt, kann das Bebilderungsmedium in Form eines Bogens nach der Belichtung einer gleichmäßigen Berstkraft ausgesetzt werden, indem der Bogen durch den Spalt zwischen zwei Andruckwalzen geführt wird.

[0057] Zur Ausbildung einer Elektrodenstruktur werden die Leitfähigkeit modifizierenden Mittel, die die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen, elektrisch leitenden Polymere verbessern oder verschlechtern, und ein oder mehrere Fotoinitiatoren in einer internen Phase der Mikrokapseln gekapselt, mit leitfähiger Polymerdispersion und einer Bindemittellösung gemischt, um eine Beschichtungsformulierung zur Herstellung strukturierbarer Elektrodenelemente zu erzeugen.

[0058] Zwar sind Kombinationen elektrisch leitender Polymerpartikel und fotohärtbarer, mikrogekapselter Leitfähigkeitsmodifikatoren auch ohne ein Bindemittel in den diversen fotostrukturierbaren Formulierungen verwendbar, aber vorzugsweise werden sie in einem oder mehreren hydrophilen, polymeren filmbildenden Bindemitteln dispergiert. In derartigen Ausführungsbeispielen liegt der Volumenanteil des elektrisch leitenden Polymers vorzugsweise im Bereich von ca. 5 bis 95% des Gewichts der Dispersion aus Polymerpartikeln/Bindemitteln. Vorzugsweise beträgt die prozentuale Masse der Polymerpartikel ca. 10 bis ca. 90%. Die Verwendung von wesentlich weniger als ca. 5 Gew.-% Polymerpartikeln erzeugt keinen nutzbaren Grad an elektrischer Oberflächenleitfähigkeit. Das optimale Verhältnis des Volumens von Polymerpartikeln zu filmbildenden Polymerbindemitteln variiert je nach den elektrischen Eigenschaften des Polymers, des Bindemittels, der Art des Leitfähigkeitsmodifikators und der Leitfähigkeitsanforderungen des jeweiligen Dünnfilm-Elektrodenmaterials. Die Wahl des Leitfähigkeitsmodifikators für das elektrisch leitende Polymer in dem strukturierbaren Elektrodenelement kann für die Vorteile, die die vorliegende Erfindung bereitstellt, günstig sein. Die Kombination des Leitfähigkeitsmodifikators und elektrisch leitenden Polymers ist optimierbar, um einen maximalen oder minimalen Leitfähigkeitsgrad zu erzeugen.

[0059] Polymerfilm bildende Bindemittel, die in erfindungsgemäßen, elektrisch leitenden, strukturierbaren Dünnfilmschichten verwendbar sind, umfassen beispielsweise, aber nicht abschließend, wasserlösli-

che oder wasserdispergierbare hydrophile Polymere, wie Gelatine, Gelatinederivate, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Cellulosederivate (wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Celluloseacetatbutyrat, Diacetylcellulose und Triacetylcellulose), synthetische, hydrophile Polymere (wie Polyvinylalkohol, Poly-N-Vinylpyrrolidon, Acrylsäure-Copolymere, Polyacrylamid, deren Derivate und teilhydrolysierte Produkte, Vinylpolymere und Copolymere, wie Polyvinylacetat und Polyacrylatesäureester), Derivate der vorstehend genannten Polymere und andere hydrophile, synthetische Harze, wie für Fachleute im Bereich der Bebilderungstechnik bekannt. Andere geeignete Bindemittel sind u.a. wässrige Emulsionen von Additionspolymeren und -interpolymeren, die aus ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren hergestellt sind, wie Acrylate, einschließlich Acrylsäure, Methacrylate, einschließlich Methacrylsäure, Acrylamide und Methacrylamide, Itakonsäure und deren Halbester und Diester, Styrole, einschließlich substituierter Styrole, Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylacetate, Vinylether, Vinyl- und Vinylidenhalogenide und Olefine sowie wässrige Dispersionen aus Polyurethanen oder Polyesterionomeren. Gelatine und Gelatinederivate sind die bevorzugten Bindemittel in der praktischen Verwertung der Erfindung.

[0060] Zur Herstellung von Dispersionen und Beschichtungen der fotostrukturierbaren Dünnfilme geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise, aber nicht abschließend, Wasser, Alkohole (wie Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol), Ketone (wie Aceton, Methylethykketon und Methylisobutylketon), Ester, wie Methylacetat und Ethylacetat, Glycoether, wie Methylcellulose, Ethylcellulose) und Mischungen dieser Lösungsmittel. Bevorzugte Lösemittel umfassen Wasser, Alkohole und Aceton.

[0061] Zusätzlich zu Bindemitteln und Lösungsmitteln können auch andere, in der Technik bekannte Komponenten in den fotostrukturierbaren Dünnfilmen vorhanden sein, die in dieser Erfindung Verwendung finden. Derartige Zusätze sind beispielsweise, aber nicht abschließend, Mattiermittel, Tenside oder Beschichtungshilfen, Polymerlatices zur Verbesserung der Maßhaltigkeit, Verdickungsmittel oder Viskositätsmodifikatoren, Härter oder Vernetzungsmittel, lösliche Antistatikmittel, lösliche und/oder feste Partikelfarbstoffe, Schmiermittel und verschiedene andere herkömmliche Additive, wie einschlägigen Fachleuten bekannt ist.

[0062] Kolloidale Dispersionen elektronisch leitender Polymerpartikel, fotohärtbare, mikrogekapselte Partikel mit Leitfähigkeitsmodifikatoren, polymere Bindemittel und Additive können auf eine Vielzahl biegsamer oder fester Träger aufgebracht werden. Die biegsamen Träger sind vorzugsweise Ausführungsbeispiele dieser Erfindung. Typische biegsame

Träger werden bevorzugt und umfassen beispielsweise, aber nicht abschließend, Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatpropionat, Poly(vinylacetal), Poly(carbonat), Poly(styrol), Poly(ethylenterephthalat), Poly(ethylennaphthalat), Poly(ethylenterephthalat) und Poly(ethylennaphthalat) mit darin enthaltenen Teilen von Isophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder 4,4-Biphenyldicarbonsäure zur Herstellung des Filmträgers; Polyester, worin andere Glycole verwendet werden, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol, 1,4-Butandiol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, Ionomere, wie in US-A-5,138,024 beschrieben, welche durch Nennung als hierin aufgenommen betrachtet wird (wie Polyesterionomere, hergestellt unter Verwendung eines Teils der Disäure in Form von 5-Natriumsulfo-1,3-Isophthalsäure oder ähnlicher ionenhaltiger Monomere), Polycarbonate und Mischungen oder Laminate der vorstehend genannten Polymere. Bevorzugte fotografische Filmträger sind Celluloseacetat, Poly(ethylenterephthalat) und Poly(ethylennaphthalat) und meist bevorzugt Poly(ethylennaphthalat), hergestellt aus 2,6-Naphthalendicarbonsäuren oder Derivaten davon.

[0063] Geeignete Träger können entweder je nach Anwendung transparent oder lichtundurchlässig sein. Transparente Filmträger können entweder farblos sein oder durch Zusatz eines Farbstoffs oder Pigments gefärbt sein. Filmträger können durch verschiedene Prozesse oberflächenbehandelt werden, wie Coronaentladung, Glimmentladung (GDT), UV-Belichtung, Flammbehandlung, Elektronenstrahlbehandlung, mit einem Haftvermittler behandelt, einschließlich Dichlor- und Trichloressigsäure, Phenol-derivaten, wie Resorcinol und p-Chlor-m-Cresol, oder mit einem haftvermittelnden Grundierer oder Verbindungsschichten beschichtet werden, wie vinylidenchloridhaltigen Copolymeren, butadienbasierenden Copolymeren, glycidylacrylat- oder methacrylat- haltigen Copolymeren, maleinanhidridhaltigen Copolymeren, Kondensationspolymeren, wie Polyester, Polyamiden, Polyurethanen, Polycarbonaten, Mischungen und Verschnitten daraus. Weitere geeignete opake oder reflektierende Träger sind Papier, polymerbeschichtete Papiere, wie mit Polyethylen-, Polypropylen- und Ethylenbutylen-Copolymer beschichtete oder laminierte Papiere, synthetische Papiere und pigmenthaltige Polyester. Von diesen Trägermaterialien werden Filme aus Cellulosetriacetat, Poly(ethylenterephthalat) und Poly(ethylennaphthalat), hergestellt aus 2,6-Naphthalendicarbonsäuren oder Derivaten davon, bevorzugt.

[0064] Die Dicke des Trägers ist unerheblich. Trägerdicken von 50 bis 254 µm (0,50 bis 10 Milli-Inch) sind im Allgemeinen für die erfindungsgemäßen Materialien geeignet.

[0065] Formulierungen, die elektronisch leitende

Polymere, fotohärtbare, mikrogekapselte Leitfähigkeitsmodifikatoren und polymere Bindemittel enthalten, können in Anwesenheit der geeigneten Mengen wahlweiser Dispergierhilfen, kolloidaler Stabilisierungsmittel oder polymerer Co-Bindemittel durch beliebige, verschiedene mechanische Rühr-, Mix-, Homogenisierungs- oder Mischungsverfahren hergestellt werden. Stabile kolloidale Dispersionen geeigneter elektronisch leitender Polymerpartikel sind kommerziell erhältlich, beispielsweise als stabilisierte Dispersion eines thiophenhaltigen Polymers, wie von Bayer als Baytron P angeboten.

[0066] Formulierungen, die Dispersionen enthalten, die elektronisch leitende Polymerpartikel, fotohärtbare, mikrogekapselte leitende Modifikationsmittel, Bindemittel und Additive enthalten, können mithilfe einer Vielzahl bekannter Beschichtungsverfahren auf die zuvor genannten Träger aufgebracht werden. Verfahren zur manuellen Beschichtung beinhalten die Verwendung eines Beschichtungsstabs oder einer Rakel oder Schaberlamelle. Die Maschinenbeschichtungsverfahren sind u.a. Luftrakebeschichten, Umkehrwalzenbeschichten, Gravurstreichverfahren, Vorhangbeschichten, Bead-Beschichten, Trichterbeschichten, Tauchbeschichten, Extrusionsbeschichten, Schleuderbeschichten usw. sowie andere in der Technik bekannte Beschichtungsverfahren.

[0067] Die elektronisch leitende erfindungsgemäße Schicht kann auf dem Träger in jeder geeigneten Auftragsstärke aufgebracht werden, und zwar abhängig von den jeweiligen Anforderungen eines bestimmten Typs des betreffenden Abbildungselements. Beispielsweise liegen Trockenauftragsgewichte der bevorzugten, elektronisch leitenden Polymerpartikeldispersion in einem fotostrukturierbaren Dünnfilm vorzugsweise im Bereich zwischen ca. 0,002 bis ca. 0,5 g/m². Bevorzugter sind Trockenaufträge im Bereich von ca. 0,003 bis ca. 0,1 g/m².

[0068] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgebildeten Elektroden weisen typischerweise einen spezifischen elektrischen Schichtwiderstand (bei 20% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C) von weniger als 1×10^{10} Ohm/Fläche, vorzugsweise von weniger als 1×10 Ohm/Fläche und am besten von weniger als 1×10^4 Ohm/Fläche auf.

[0069] Die hier beschriebenen, fotostrukturierbaren Elektrodenelemente können in Mehrschichtenstrukturen in einer von verschiedenen Konfigurationen eingebracht sein, je nach Anforderung der jeweiligen Anwendung. Die fotostrukturierbaren Dünnfilmelektrodenelemente können auf einer oder auf beiden Seiten des Trägers aufgebracht werden.

Patentansprüche

1. Element zur Herstellung elektroleitender

Strukturen auf einem Substrat, wobei das Element einen Träger umfasst, auf dem eine oder mehrere fotostrukturierbare, leitfähige Schichten angeordnet sind, wobei jede fotostrukturierbare Schicht folgendes umfasst:

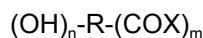
- a) kolloidale, elektrisch leitende Polymerpartikel und ein optionales Bindemittel; und
- b) mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel, die ein die Leitfähigkeit verbesserndes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel enthalten, wobei die mikrogekapselten, fotohärtbaren Partikel in Reaktionsbeziehung zu den elektrisch leitenden Polymerpartikeln stehen.

2. Element zur Herstellung elektroleitender Strukturen auf einem Substrat, wobei das Element einen Träger umfasst, auf dem eine oder mehrere der folgenden Schichten angeordnet sind:

- a) eine elektrisch leitende Schicht aus kolloidalen, elektrisch leitenden Polymerpartikeln und wahlweise einem polymeren Bindemittel; und
- b) mindestens eine fotostrukturierbare Schicht, wobei jede fotostrukturierbare Schicht mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel umfasst, die ein die Leitfähigkeit verbesserndes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel enthalten, wobei die fotohärtbare Schicht benachbart zu der elektrisch leitenden Schicht angeordnet ist.

3. Element nach Anspruch 1 oder 2, worin das die Leitfähigkeit modifizierende Mittel in einer Kapsel enthalten ist, die eine lichtempfindliche, durch freie Radikale additionspolymerisierbare Zusammensetzung umfasst, die ein Autoxidationsmittel enthält.

4. Element nach Anspruch 1 oder 2, worin das die Leitfähigkeit verbessernde Modifikationsmittel a) dargestellt wird durch die folgende Formel II:



II

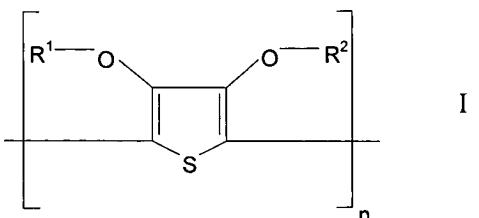
worin m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20, R für eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Arylengruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Arylenkette, eine Pyrangruppe oder eine Furangruppe stehen und X entweder -OH oder -NYZ ist, wobei Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe stehen; oder

- b) ein Zucker, Zuckerderivat, Polyalkylenglycol oder eine Glycerolverbindung ist; oder
- c) aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon, Caprolactam, N-Methylcaprolactam oder N-Octylpyrrolidon besteht.

5. Element nach Anspruch 1 oder 2, worin das die Leitfähigkeit verbessernde Modifikationsmittel ein N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon, Caprolactam, N-Methylcaprolactam, N-Octylpyrrolidon, Sacharose, Glucose, Fruktose, Laktose, Zuckeralkohol, 2-Furancar-

boxylsäure, 3-Furancarboxylsäure, Sorbitol, Glycol, Ethylenglycol, Glycerol, Diethyleneglycol oder Triethyleneglycol oder eine Mischung aus beliebigen zwei oder mehr dieser Verbindungen ist.

6. Element nach Anspruch 1 oder 2, worin die elektronisch leitenden Polymerpartikel ein Polythiophen enthalten, das in kationischer Form mit einem Polyanion vorliegt, wobei das Polythiophen Grundeinheiten umfasst, wie durch folgende Formel I definiert



wobei jeweils R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine wahlweise substituierte C1-C4 Alkylgruppe darstellen oder zusammen eine wahlweise substituierte C1-C4 Alkylengruppe oder eine Cycloalkylengruppe, vorzugsweise eine Ethylengruppe, eine wahlweise alkylsubstituierte Methylengruppe, eine wahlweise C1-C12 alkyl- oder phenylsubstituierte 1,2-Ethylengruppe, eine 1,3-Propylengruppe oder eine 1,2-Cyclohexylengruppe darstellen und n für 5-1000 steht.

7. Verfahren zur Ausbildung einer elektronisch leitenden Struktur auf einem Substrat, wobei das Substrat kolloidale, elektronisch leitende Polymerpartikel, mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel, die ein die Leitfähigkeit verbesserndes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel enthalten, und wahlweise ein Polymerbindemittel umfasst, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) bildweises Belichten des Elements mit aktinischer Strahlung;
wobei die Belichtung mit aktinischer Strahlung die interne Phase der Mikrokapsel härtet;
- b) Beaufschlagen des belichteten Elements mit einer gleichmäßigen Berstkraft,
wobei die Berstkraft das die Leitfähigkeit modifizierende Mittel aus ungehärteten Mikrokapseln freigibt, derart, dass der Widerstand in Bereichen, die von dem die Leitfähigkeit modifizierenden Mittel berührt werden, um mindestens einen Faktor 10 zunimmt oder abnimmt; und wahlweise
- c) Erwärmen des Substrats zur Fixierung der ausgebildeten leitenden Struktur.

8. Verfahren zur Ausbildung einer elektronisch leitenden Struktur auf einem Substrat mit folgenden Schritten:

- a) bildweises Belichten des ersten Substrats, das mikrogekapselte, fotohärtbare Partikel umfasst, die ein die Leitfähigkeit verbesserndes oder die Leitfähigkeit verschlechterndes Modifikationsmittel und wahlweise

ein Polymerbindemittel enthalten, mit aktinischer Strahlung, worin die Belichtung mit aktinischer Strahlung die interne Phase der Mikrokapseln härtet;

- b) Inkontaktbringen des belichteten ersten Substrats mit einem zweiten Substrat, das kolloidale, elektrisch leitende Polymerpartikel enthält;
- c) Beaufschlagen der beiden Substrate, die in engem Kontakt sind, mit einer gleichmäßigen Berstkraft, wobei die Berstkraft das die Leitfähigkeit modifizierende Mittel aus den ungehärteten Mikrokapseln in dem ersten Substrat zum elektronisch leitenden zweiten Substrat freisetzt und überträgt, derart, dass der Widerstand in Bereichen, in denen die Übertragung des die Leitfähigkeit modifizierenden Mittels erfolgt, um mindestens einen Faktor 10 zunimmt oder abnimmt; und wahlweise
- d) Erwärmen des elektronisch leitenden Substrats zur Fixierung der ausgebildeten leitenden Struktur.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, worin der Widerstand in Bereichen, die mit dem die Leitfähigkeit modifizierenden Mittel in Berührung kommen, um mindestens einen Faktor 1000 zunimmt oder abnimmt.

10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, worin das die Leitfähigkeit modifizierende Mittel Oxidationsmittel enthält, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus C10⁻, BrO⁻, MnO⁻, Cr₂O₇⁻², -S₂O₈⁻² und H₂O₂ besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen