

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8103455**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Lithografische plaat, werkwijze voor het vervaardigen daarvan, alsmede methode om een reactiviteit van een lichtgevoelige diazoverbinding te vergroten.**
- ⑤1 Int.Cl³.: G03F 7/08, G03C 1/52.
- ⑦1 Aanvrager: Polychrome Corporation te Yonkers, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8103455.
- ②2 Ingediend 21 juli 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 28 juli 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US):
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 173229 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 februari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Lithografische plaat, werkwijze voor het vervaardigen daarvan, alsmede methode om een reactiviteit van een lichtgevoelige diazoverbinding te vergroten

De uitvinding heeft betrekking op een verbeterde lithografische plaat voor belichting door projectie. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een lithografische plaat, die een drager bevat met een metaaloppervlak en een daarop liggende bekleding die
5 een diazoverbinding bevat, die is voorbehandeld om haar reactiviteit in aanwezigheid van licht te vergroten.

Zoals bekend in de lithografie wordt een dragermateriaal, zoals een met een bescherm laag beklede metalen plaat, bekleed met een sensibiliserende of lichtgevoelige laag die een diazoverbinding bevat.
10 Wanneer de verkregen lichtgevoelige plaat via een doorzichtsorigineel of een middel voor het selectief doorlaten van licht wordt belicht met een geschikte lichtbron, worden beeldgebieden en niet-beeldgebieden gevormd. Vervolgens wordt de plaat ontwikkeld ter verkrijging van oleofiele inkt aannemende gebieden en hydrofiele water aannemende
15 gebieden, zodat de plaat in een lithografische drukpers kan worden gebruikt.

Een nadeel van de in de handel verkrijgbare lithografische drukplaten is dat zij niet de tamelijk hoge belichtingsgevoeligheid hebben die nodig is om hetzij doelmatig of economisch een beeld op dergelijke
20 drukplaten te vormen door projectiebelichting. Bovendien zal ieder aldus vervaardigd beeld verloren gaan na een aantal honderden of minder afdrukken.

Een doel van de uitvinding is om de hierboven besproken nadelen op te heffen, waardoor doelmatig gebruik kan worden gemaakt van
25 projectiebelichting voor het vormen van een beeld op lithografische drukplaten met een bovenliggende laag die een diazoverbinding bevat, zonder de overige wenselijke eigenschappen van de drukplaat nadelig te beïnvloeden.

De uitvinding berust op de vondst hoe de diazoverbinding van de
30 lithografische drukplaat te modificeren, ten einde de relatieve belichtingsgevoeligheid ervan te verbeteren, waardoor dan weer een duurzame beeldvorming kan worden verkregen met een gebruikelijke projectie-

belichting.

Een essentieel kenmerk van de onderhavige uitvinding was de vondst, dat er een verband bestond tussen de relatieve belichtingsgevoeligheid van een diazoverbinding en haar ontledingsgraad. Meer in het bijzonder
5 wordt de diazoverbinding gemodificeerd ter vergroting van haar reactiviteit in aanwezigheid van aktinisch licht.

De mate van ontleding van de diazoverbinding, ten einde de gewenste verbetering van haar relatieve belichtingsgevoeligheid te verkrijgen, kan zowel worden bepaald als geregeld via spectrofotome-
10 trische analyse. Er is bij voorbeeld gevonden, dat voor bepaalde doeleinden van deze uitvinding het regelingspunt is gebaseerd op de relatieve spectrofotometrische piekverhouding, bepaald bij 375 en 650 nm.

Een lithografische drukplaat volgens de uitvinding omvat een metalen vel of plaat, waarvan ten minste een oppervlak is bekleed met
15 een voor belichting gevoelige laag, die een diazoverbinding bevat, welke is gemodificeerd ten einde haar reactiviteit ten opzichte van een lichtbron, afkomstig van projectiebelichting te vergroten.

Gebruikelijke dragerlichamen kunnen volgens de uitvinding worden gebruikt. De voorkeur gaat uit naar een metalen of van een
20 metaaloppervlak voorziene plaat, zoals gewoonlijk gebruikt bij lithografisch drukken. Aluminium en zink zijn twee van de meest bij voorkeur gebruikte platen. Het is duidelijk dat de platen een speciale behandeling hebben kunnen ondergaan of kunnen zijn voorzien van tussenbekledingslagen of barrièrelagen, zoals bekend in dit vakgebied.
25 In het geval van aluminium bij voorbeeld is het dikwijls nuttig om het oppervlak daarvan chemisch of elektrisch te anodiseren. Het metaaloppervlak kan ook van een silicaatbekleding zijn voorzien.

Volgens de uitvinding kan een van de in dit vakgebied bekende lichtgevoelige diazoverbindingen worden gebruikt. Een methode voor
30 het bereiden van een zeer geschikte diazoverbinding is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.679.498 en 2.063.631. Deze verbinding is een condensatieprodukt van paraformaldehyde met p-diazodifenylaminesulfaat. Diazoverbindingen zijn ook beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.667.415, dat samen met de eerder genoemde octrooi-
35 schriften en de aldus beschreven diazoverbindingen door deze verwijzing hierin is opgenomen. Bij belichting met licht, zoals ultraviolet licht, stoten de lichtgevoelige diazoverbindingen stikstof uit het molecule

en vormen zij een in water onoplosbaar, hydrofoob en oleofiel materiaal, dat later het drukbeeld wordt. De onbelichte delen van de verbinding worden met bekende ontwikkeloplossingen gemakkelijk weggewassen.

Andere voorbeelden van geschikte diazoverbindingen zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.692.827, 2.714.066, 2.773.779, 5 2.778.735, 2.958.599 en 3.030.210. De volgende specifieke voorbeelden van diazoverbindingen kunnen ter toelichting worden genoemd: p-diazodifenylamine, 4-diazo-e-methoxydifenylamine, 4-diazo-2,5-dimethoxy-4'-methyldifenylsulfide, 4-diazo-2,5-diëthoxy-4'-methyldifenylsulfide, 4-diazodifenylether, enz.

10 De diazoverbinding kan worden gestabiliseerd door bekende methodes, die omvatten de omzetting van de diazoverbinding met sulfonzuur of derivaten; het condenseren van de diazoverbinding met een aldehyde, zoals formaldehyde; het complexeren van de diazoverbinding met metaalzouten, zoals zinkhalogenide of boortrifluoriden, tin(IV)chloride, 15 natriumchloride, aluminiumchloride, enz.

De diazoverbinding kan in de vorm van een dispersie of oplossing door dompelen, sproeien, rolopbrenging, borstelen of volgens andere gebruikelijke technieken worden aangebracht op de drager.

Zoals eerder gezegd bestaat het essentiële kenmerk van de 20 uitvinding erin, de diazoverbinding of derivaten daarvan vóór de belichting en bij voorkeur vóór het gieten op de drager op zodanige wijze voor te behandelen, dat de relatief hoge belichtingsgevoeligheid daarvan in die mate wordt verbeterd, dat die verbinding of dat derivaat zowel doelmatig als economisch kan worden gebruikt om door middel van 25 projectiebelichting een beeld te vormen op een drukplaat.

De voorbehandeling van de diazoverbinding is zodanig, dat haar reactiviteit ten opzichte van licht wordt vergroot. Voorverwarming van de diazoverbinding of een derivaat daarvan is één van de voorkeursmethoden om de relatieve belichtingsgevoeligheid te verbeteren. In het 30 algemeen kan de verwarming worden uitgevoerd bij een temperatuur boven 30°C en bij voorkeur in het gebied van ongeveer 60-120°C. De verwarmingstijd zal uiteraard variëren, afhankelijk van de toegepaste temperatuur. Die tijdsduur zal van ongeveer 1 tot 150 uur bedragen, in het algemeen van 2-60 uur en bij voorkeur van ongeveer 4 tot 40 uur. 35 Volgens de voorkeursuitvoering van de uitvinding wordt de diazoverbinding in de vorm van een oplossing of een dispersie verwarmd alvorens

op de metalen plaat te worden aangebracht. Het is evenwel mogelijk om de verwarmingstrap uit te voeren, nadat de diazoverbinding of het derivaat daarvan op de plaat is aangebracht.

Zoals hierboven gezegd, kan de mate van ontleding, die moet worden bereikt ten einde de relatieve belichtingsgevoeligheid van de diazocomponent te verbeteren, door spectrofotometrische analyse worden geregeld. Het regelpunt is gebaseerd op de relatieve spectrofotometrische piekverhouding, gemeten bij 375 en 650 nm. De mate van ontleding wordt gemeten door het absorptiegebied bij 650 nm. Het traject voor een 1% 's oplossing in methylcellosolve is als volgt:

	<u>Voorbehandelingsomstandigheden</u>	<u>Absorptie, 650 nm</u>
	onverwarmde diazo	0,20
	60°C-8 uur	0,43
	60°C-20 uur	0,46
15	60°C-40 uur	1,20
	70°C-4 uur	0,56
	70°C-8 uur	0,97
	70°C-20 uur	1,80

Het optimale traject voor de geschiktheid van de plaat wordt hierboven gereflecteerd door absorptiewaarden van 0,90-2,00. Bij 375 nm en eveneens een 1% 's oplossing in methylcellosolve, is de optimale absorptiewaarde gelegen in het traject van 0,40-0,80, bij voorkeur van 0,69-0,79.

Ofschoon de voorkeursmethoden om de diazocomponenten te activeren een aparte verwarmingstrap, welke hieronder meer uitvoerig zal worden toegelicht, kan ook met succes gebruik worden gemaakt van andere voorbehandelingen, welke de ontleding van die component zullen versnellen. Aldus kan de voorbehandeling van de diazoverbinding bij voorbeeld worden uitgevoerd met ultraviolette stralen, laserstralen, elektronenbundels, diepe-ultravioletstralen (minder dan 300 nm) en X-stralen.

Ofschoon het juiste mechanisme dat aan het vergroten van de reactiviteit van de diazoverbinding of het derivaat daarvan ten grondslag ligt, niet helemaal duidelijk, wordt verondersteld dat de diazoverbindingen tijdens de voorbehandelingen koppelen ter vorming van actieve azopolymeren. Deze azopolymeren blijken inherent meer gevoelig te zijn voor ultraviolette straling tijdens de belichting

van de beelden.

Het lithografische plaatprodukt kan worden gebruikt in eenheden voor projectiebeeldvorming, die worden gebruikt door bedrijven die drukwerk van groot formaat en lijnwerk verzorgen, waar normaal grote
5 hoeveelheden offsetdrukplaten worden gebruikt. Zoals aan de vakman bekend hebben normale gepresensibiliseerde drukplaten met een standaard-UV-gevoeligheid bij een 35 mm, 8,5 maal vergroting door projectie een lange belichtingstijd nodig van ongeveer 30-60 seconden. Dit leidt tot een lage volumecapaciteit van plaatproduktie en tot geringe
10 kostenbesparing voor dit drukconcept. Door gepresensibiliseerde platen met betere gevoeligheid te gebruiken, zoals volgens de uitvinding, worden de belichtingstijden verminderd tot 3-8 seconden. De commerciële aantrekkelijkheid van het microfilmprojectiesysteem wordt daardoor verbeterd. Bovendien worden een hoge plaatproduktiecapaciteit
15 en een geschikte kostenbesparing ten opzichte van het gebruikelijke systeem bereikt. De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

Een gebruikelijke bekledingsoplossing werd bereid uit de volgende ingrediënten:

	<u>Basisbekledingsoplossing</u>	<u>Gewichtsdelen</u>
20	Epon	5,0
	polyurethanhars	4,0
	H_3PO_4	0,02
	basisch blauw kleurstof	0,20
25	ethyleendichloride	43,0
	methanol	30,0
	methylcellosolve	19,08

Epon 1007 F is een produkt van Shell Chemical Co. bestaande uit fenoxiharsen, nl. polyhydroxyethers als beschreven in het Amerikaan-
30 se octrooischrift 3.091.533, waarvan de inhoud door deze verwijzing hierin is opgenomen. De polyurethanhars die hier kan worden gebruikt is in de handel verkrijgbaar als DV-532 van Polychrone Corporation. Er wordt voorts opgemerkt, dat geen van de hierboven genoemde ingrediënten kritisch is voor de onderhavige uitvinding en dat zij door

equivalente in de techniek bekende materialen kunnen worden vervangen.

Diazocomponent

Een lichtgevoelige component werd bereid door 1 g p-diazodifeny-
5 aminecondensatieprodukt van formaldehyde om te zetten met 1,2 g 2-ethoxy-
4-methoxybenzofenon-5-sulfonzuur door de beide verbindingen als een
5%'s oplossing op te lossen in gedestilleerd water, 10 minuten
te roeren en de reactiecomponenten als in water onoplosbare neven-
produkten af te filtreren.

10 Proef A

De helft van de hierboven verkregen basisbekledingsoplossing
werd gemengd met 1 gew.dl van de lichtgevoelige diazocomponent,
bereid als hierboven beschreven, ter vorming van de bekledings-
oplossing A.

15 Proef B

De helft van de hierboven verkregen basisbekledingsoplossing
werd gemengd met 1 gew.dl van de lichtgevoelige diazocomponent, die
was voorbehandeld door apart verwarmen in een droge-luchtoven bij 60°C
gedurende 30 uur, ter vorming van de bekledingsoplossing B.

20 De bekledingsoplossingen A en B werden apart aangebracht op
lithografisch geschikte substraten van aluminiummetaal, die met
puimsteen waren gekorrelt, in zwavelzuur waren geanodiseerd met
gelijkstroom, en vervolgens met een 5%'s oplossing van een natrium-
silicaat waren behandeld gedurende 2 minuten bij 82°C.

25 De verkregen lithografische platen werden belicht bij een ver-
groting van 6 maal gedurende 10 seconden in een projectiebelichtings-
eenheid, die een 1 kW kwikultraviolet lichtbron omvat.

De plaat met de bekledingsoplossing A gaf een GAFT 21 gevoelig-
heidsaflezing van Vast 1, Staart 3, hetgeen wijst op een onjuiste
30 belichting. Daarentegen gaf de plaat met de bekledingsoplossing B
een aflezing van Vast 4, Staart 8, hetgeen wijst op een aanvaardbare
belichting. Wanneer de twee platen bovendien in een offsetdrukkers
werden geplaatst, vertoonde de plaat met de bekledingsoplossing A
reeds na 200 afdrukken een verdwijning van het beeldgebied. Met de
35 plaat met de bekledingsoplossing B werden daarentegen 10.000 aan-
vaardbare afdrukken verkregen.

Voorbeeld II

De lichtgevoelige diazocomponent, bereid als beschreven in

8103455

voorbeeld I, werd blootgesteld aan de inwerking van een metaal-halogenide-ultraviolette energiebron gedurende een totale stralings-energie van $2-16 \text{ mJ/cm}^2$.

Het procédé van voorbeeld I, proef B, werd dan gevolgd, behalve dat een equivalente hoeveelheid van de met ultraviolet voorbehandelde diazocomponent, als hierboven bereid, werd gebruikt in plaats van de met warmte behandelde diazocomponent. De beeldonderzoekresultaten verkregen met de bekledingsoplossing van dit voorbeeld II waren vergelijkbaar met die verkregen in voorbeeld I, proef B.

10 Voorbeeld III

De lichtgevoelige diazocomponent, bereid volgens het procédé beschreven in voorbeeld I, werd onderworpen aan een elektronenbundel-energiebron van 25 KV-versnellingsspanning, 10^{-8} amp bundelstroom bij een aftasttijd van 0,2-2,0 seconden voor een $10 \times 10 \text{ mm}$ gebied van het monster. Dit resulteerde in een absorptiewaarde bij 650 nm van 0,9 tot 1,8 bij spectrofotometrische analyse.

Het procédé van voorbeeld I, proef B werd dan gevolgd, behalve dat een equivalente hoeveelheid van de met elektronenbundel voorbehandelde diazocomponent, als hierboven bereid, werd gebruikt in plaats van de met warmte behandelde diazocomponent. De beeldonderzoekresultaten verkregen met de bekledingsoplossing van dit voorbeeld II waren vergelijkbaar met die verkregen in voorbeeld I, proef B.

Voorbeeld IV

Het procédé van voorbeeld I werd gevolgd, behalve dat 1 g 4-diazo-2,5-diëthoxy-4'-methyldifenylsulfidecondensatieprodukt van formaldehyde werd omgezet met 1,4 g tolueensulfonzuur ter verkrijging van de lichtgevoelige diazocomponent. Wanneer deze lichtgevoelige diazocomponent werd behandeld als beschreven in voorbeeld I, proef B, werden analoge resultaten verkregen.

30 Voorbeeld V

Het procédé van voorbeeld I werd gevolgd, behalve dat de onderstaande basisbekledingsoplossing nr. 2 werd bereid en daarbij gebruikt:

	<u>Basisbekledingsoplossing nr. 2</u>	<u>Gewichtsdelen</u>
	polyurethanhars (Estane 5715 van B.S. Goodrich Co.)	2,0
	polyurethanhars (DV-530 van Polychrome Corporation)	5,0
	orasol blauw GN-kleurstof (van Ciba-Geigy Co.)	0,3
5	ethylcellosolve	98,0

De verkregen resultaten waren equivalent aan die verkregen in voorbeeld I.

Voorbeeld VI

Het procédé van voorbeeld I, proef B werd gevolgd, behalve 10 dat de energiebronnen gebruikt om de diazocomponent voor te behandelen een argonlaser en diepe UV-emissiebron van minder dan 300 nm waren, waarbij evenzeer bevredigende resultaten werden verkregen.

Ofschoon de hierboven beschreven uitvoeringsvormen bepaalde aspecten van de onderhavige uitvinding toelichten, is het zonder 15 meer duidelijk dat de bekleding en de diazocomponenten evenals de diazovoortbehandeling kunnen variëren volgens de meer algemene leer van deze uitvinding.

8103455

C O N C L U S I E S

1. Lithografische plaat die een drager omvat met een metaal-
oppervlak en een daarop liggende laag van een lichtgevoelige diazo-
verbinding, met het kenmerk, dat de diazoverbinding een vergrote licht-
reactiviteit bezit, waardoor haar relatieve belichtingsgevoeligheid
5 beter is.
2. Lithografische plaat volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de diazoverbinding is voorverwarmd om een temperatuur boven
ongeveer 35°C tot ongeveer 120°C gedurende een tijdsduur welke
voldoende is om haar lichtreactiviteitseigenschappen te vergroten.
- 10 3. Lithografische plaat volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat
de verwarmingsduur van ongeveer 2 tot 60 uur bedraagt.
4. Lithografische plaat volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de lichtreactiviteitseigenschappen van de diazoverbinding zijn
vergroot door een voorbehandeling met ultraviolet licht.
- 15 5. Lithografische plaat volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de lichtreactiviteitseigenschappen van de diazoverbinding zijn
vergroot door een voorbehandeling met een laserbundel.
6. Lithografische plaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
de lichtreactiviteitseigenschappen van de diazoverbinding zijn ver-
20 groot door een voorbehandeling met een elektronenbundelbron.
7. Lithografische plaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
de lichtreactiviteitseigenschappen van de diazoverbinding zijn ver-
groot door een voorbehandeling met een diepe ultraviolette energie.
8. Lithografische plaat die een drager omvat met een aluminium-
25 oppervlak en een daarop liggende laag van een diazoverbinding, die
reactief is ten opzichte van licht ten einde drukkende en niet-
drukkende gebieden te verkrijgen, met het kenmerk, dat de diazoverbin-
ding is voorverwarmd op een temperatuur van boven ongeveer 35°C
tot 120°C gedurende ongeveer 1-150 uren, waardoor de reactiviteits-
30 eigenschappen van de diazoverbinding zijn vergroot, zodat de relatieve
belichtingsgevoeligheid daarvan is verbeterd.
9. Lithografische plaat volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat
de diazoverbinding p-diazodifenylamine is.
10. Lithografische plaat volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat
35 de diazoverbinding 4-diazo-e-methoxydifenylamine is.

8103455

11. Lithografische plaat volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de diazoverbinding 4-diazo-2,5-dimethoxy-4'-methyldifenylsulfide is.
12. Werkwijze voor het vervaardigen van een lithografische plaat door op een drager met een metaaloppervlak een bovenliggende bekleding
5 aan te brengen van een diazoverbinding, die reactief is ten opzichte van licht, ten einde drukkende en niet-drukkende gebieden te verkrijgen, met het kenmerk, dat de diazoverbinding wordt voorbehandeld ten einde haar reactiviteit in aanwezigheid van licht te vergroten, waardoor de relatieve belichtingsgevoeligheid van de diazoverbinding
10 wordt verbeterd.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het metaaloppervlak aluminium is.
14. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de voorbehandeling omvat dat de diazoverbinding wordt verwarmd op een
15 temperatuur van boven ongeveer 35°C tot 120°C gedurende een tijdsduur, welke voldoende is om haar reactiviteitseigenschappen in aanwezigheid van licht te vergroten.
15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat de verwarmingsduur ongeveer 2-60 uur bedraagt.
- 20 16. Werkwijze voor het vergroten van de reactiviteit van een lichtgevoelige diazoverbinding en het verbeteren van haar relatieve belichtingsgevoeligheid ten opzichte van licht, met het kenmerk, dat de diazoverbinding wordt verwarmd op een temperatuur van boven ongeveer 35°C tot 120°C gedurende ongeveer 1-150 uur alvorens de
25 diazoverbinding bloot te stellen aan licht.