

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 160908 B

(21) Patentansøgning nr.: 5502/86

(51) Int.Cl.⁵ G 03 F 7/038

(22) Indleveringsdag: 18 nov 1986

(41) Alm. tilgængelig: 20 maj 1987

(44) Fremlagt: 29 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 nov 1985 DE 3540950

(71) Ansøger: *BASF Aktiengesellschaft; Carl-Bosch-Strasse 38; D-W 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Horst *Koch; DE, Walter *Ziegler; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Blandinger, der er tværbindelige ved fotopolymerisation

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5502-86

Blandingerne omfatter bindemidler, hermed forligelige
fotopolymeriserbare monomere og photoinitiatorer,
hvorved de som bindemidler indeholder copolymerisater,
der er fremstillet af:

- a₁) 30 til 70 vægtprocent ethylen
- a₂) 5 til 40 vægtprocent (meth)acrylsyre og
- a₃) 5 til 50 vægtprocent af mindst en vinylester, vinyl-
ether, (meth)acrylsyreester og/eller
(meth)acrylsyreamid.

På basis af blandingerne kan man fremstille trykforme og
reliefforme, der har en god lagerstabilitet, og som i
den belyste tilstand udviser en god opløselighedsdif-
ferentiering mellem belyste og ubelyste andele, en høj
fleksibilitet, elasticitet og kemikalie- og termostabi-
litet.

DK 160908 B

Opfindelsen angår blandinger, der er tværbindelige ved fotopolymerisation og på basis af bindemidler hermed forligelige fotopolymeriserbare monomere og fotoini-
tiatorer, der som bindemiddel indeholder copolymerisater
5 på basis af ethylen, (meth)acrylsyre og mindst én yderligere comonomer, og hvilke egner sig til fremstilling af fototværbindelige trykforme, reliefplader og fotoresistere samt fototværbindelige trykforme, reliefforme og fotoresistere. Desuden angår opfindelsen fototværbundne trykplader, reliefplader og fotoresistere samt trykforme, reliefforme og fotoresistere med forbedrede egenskaber, fremstillet under anvendelse af blandingerne.

Blandinger af denne art er alment kendt og beskrevet
15 mange steder. De udviser dog hyppigt ulemper, såsom fx en for ringe fleksibilitet, elasticitet, lagerstabilitet eller kemikaliestabilitet, en for høj ozonfølsomhed, termostabilitet eller kvældbarhed i trykfarveopløsningsmidler eller en for dårlig opløselighed eller dispergerbarhed i flydende polære medier. Dette vanskeliggør
20 eller forhindrer ofte deres anvendelse til fremstilling af fototværbundne høj- eller fladtrykforme, reliefforme eller af fotoresistere.

Ligeledes kender man blandinger, der indeholder ethylen-copolymerisater.
25

Således beskriver US-PS 4 010 128 flexotrykforme, der fx består af ethylen-ethylacrylat-copolymerisater og styren-1,3-butadien-styren-blokcopolymerisater. Det drejer sig derved imidlertid ikke om fototværbindelige
30 blandinger; det trykkende relief må indføres i disse lag ved indpresning af en konventionel trykforme-matrix.

DE-OS 25 48 451 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af højtryksforme, der består af et fibermateriale.

- Derved påfører man på et fiberlag af kunstfibre en overfladefilm af fx ethylen-vinylacetat-, ethylen-acrylsyre- eller ethylen-acrylsyreester-copolymerisater, i hvilken man indpresser trykmønsteret ved hjælp af en matrice.
- 5 Heller ikke herved drejer det sig om fototværbindelige blandinger.

Disse blandinger og de deraf fremstillede forme kan således heller ikke løse de problemer, der optræder ved anvendelse af sædvanlige fototværbindelige blandinger.

- 10 DE-OS 27 18 047 beskriver en med vand fremkaldelig, fototværbindelig blanding, der indeholder en vandopløselig methacrylsyrepolymer. Denne sidste kan også indeholde ethylen, ganske vist kun i en mængde af indtil 30%, fortrinsvis indtil 15%, angivet som forholdet af gentagelsesenhederne i polymerkæden, fordi vandopløseligheden i modsat fald går tabt. Disse blandinger anvendes fremfor alt til fremstilling af offset-trykforme. Til andre anvendelsesformål er de fototværbundne forme, der er fremstillet af disse fototværbindelige blandinger,
- 15
- 20 hårde og sprøde.

- Ethylen-copolymerisater, der ved siden af ethylen desuden mindst udviser to yderligere comonomere, er også kendte og anvendes til de mest forskelligartede formål. Således beskriver GB-PS 1 386 794 anvendelsen af et
- 25 ethylen-copolymerisat, der indeholder 2 til 40 vægtprocent methacrylsyre og 5 til 48 vægtprocent af en vinyl-ester, et acrylacrylat eller et alkylmethacrylat til fremstilling af stålaminater. DE-OS 2 359 626 beskriver en copolymerisat-latex til fremstilling af klæbestoffer,
- 30
- hvorved copolymerisatet i det væsentlige indeholder 5 til 25 vægtprocent ethylen, 0,1 til 10 vægtprocent (meth)-acrylsyre, 60 til 90 vægtprocent af en vinylester og 0,1 til 10 vægtprocent af et hydroxyalkylacrylat. DE-OS 21 36 076 anbefaler copolymerisater af 50 til 93 vægt-

procent ethylen, 2 til 40 vægtprocent methacrylsyre og 5 til 48 vægtprocent af en blanding af en vinylester og et alkyl(meth)acrylat til at forbinde en silicatglasplade med en formstofplade. EP-PS 115 190 beskriver isomere af fx 10 til 87 vægtprocent ethylen, 3 til 30 vægtprocent acrylsyre og 10 til 60 vægtprocent af et alkylacrylat eller en vinylester, hvis carboxylgrupper er neutraliseret i et omfang af indtil 3 til 90%, og anvendelsen deraf som overtræk til golfkugler. Anvendelsen af sådanne ethylen-copolymerisater i blandinger, der er tværbindelige ved fotopolymerisation, er ikke kendt.

Det er opfindelsens formål at tilvejebringe nye, ved fotopolymerisation tværbindelige blandinger til fremstilling af fototværbindelige trykplader, reliefplader og fotoresistere samt af fototværbundne trykforme, reliefforme og fotoresistere, hvilke i den ubelyste tilstand udviser en god opløselighed eller dispergerbarhed i flydende polære medier og en god lagerstabilitet samt i den belyste tilstand en god opløselighedsdifferentiering mellem belyste og ubelyste andele, en høj fleksibilitet, elasticitet, kemikalie- og termostabilitet, slidresistens og dimensionsstabilitet, en ringe kvældbarehed i trykfarveopløsningsmidler og fremfor alt en meget ringe ozonfølsomhed, samt at tilvejebringe forbedrede fototværbindelige trykplader, reliefplader og fotoresistere samt forbedrede fototværbundne trykforme, reliefforme og fotoresistere..

Blandingerne ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelige ved det i den kendtegnende del af krav 1 angivne.

En særligt foretrukken udførelsesform for blandingerne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i krav 2 angivne.

Det har desuden vist sig, at disse blandinger er fremragende velegnede til fremstilling af fototværbindelige trykplader, reliefplader og fotoresistere samt af fototværbindelige trykforme, reliefforme og fotoresistere.

- 5 Desuden er der tilvejebragt fototværbindelige trykplader, reliefplader og fotoresistere samt fototværbundne trykforme, reliefforme og fotoresistere med høj kautsjukelasticitet og ozonstabilitet, hvilke blev fremstillet under anvendelse af disse blandinger.

- 10 De angivne plader, forme og fotoresistere betegnes i det følgende for kortheds skyld som "lysfølsomme optegnelsesmaterialer".

- Begrebet "flydende polære medier" betegner inden for rammerne af opfindelsen opløsningsmiddelblandinger eller
15 blandinger af opløsningsmidler og additiver, der viser et højt dipolmoment og/eller ioniske ladninger, og som derfor er i stand til, at de med sig selv eller med andre forbindelser kan indgå dipol-dipol-, dipol-ion- eller ion-ion-vekselvirkninger. Begrebet betegner også
20 sådanne opløsningsmidler, opløsningsmiddelblandinger eller blandinger af opløsningsmidler og additiver, der udviser de i det foregående angivne egenskaber, og som desuden udviser løst bundne protoner eller hydroxylioner.

- 25 I forhold til teknikkens kendte stade, som anført, var det overraskende og for den sagkyndige ikke forudsigeligt, at man ved hjælp af de copolymerisater, der anvendes ifølge opfindelsen, kan fremstille blandinger, der kan tværbindes ved fotopolymerisation, hvilke er kautsjukelastiske, hvilke på trods af deres høje ethylenindhold er opløselige eller i det mindste let dispergerbare i flydende polære medier, og hvilke desuden også
30 er ozonstabile og derfor egner sig udmærket til fremstilling af lysfølsomme optegnelsesmaterialer. Disse udviser

tillige overraskende fordele. De har således i den ubelyste tilstand god lagerstabilitet, er dimensionsstabile og ikke klæbrige. Efter den billedmæssige belysning med aktinisk lys udviser de en fremragende opløselighedsdiffer

5 ferentiering mellem deres belyste og ubelyste andele, således at de på simpel måde er fremkaldelige ved hjælp af flydende polære medier, men især vandige medier. De fremkaldte lysfølsomme optegnelsesmaterialer er desuden så fleksible, at de flere gange kan påspændes på små

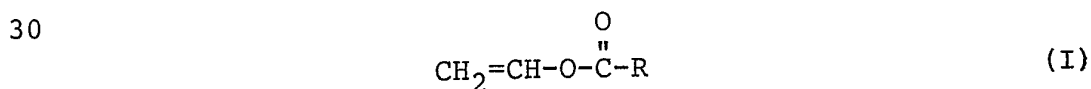
10 trykcylindre. De kvælder næppe heller under påvirkning af vandige trykfarver: de er dimensionsstabile og slidfaste og derudover ozonstabile. Også ved høje trykoplæg muliggør de en udmærket, også hvad angår de fineste elementer, nøjagtig og originaltro billedreproduktion. Op-

15 tegnelsesmaterialerne ifølge opfindelsen udviser desuden andre væsentlige fordele, der kan opnås på basis af kendt teknik, såsom fx bedre mellemdybder i med rater forsynede halvtoneflader og negativlinier.

De som bindemiddel anvendte copolymerisater af a_1 ethylen, a_2 (meth)-acrylsyre og a_3 mindst en vinylester, vinylether, (meth)acrylsyreester og/eller (meth)acrylsyreamid er i og for sig kendt. Fremstillingen deraf foregår i henhold til LDPE-højtrykspolymerisationsmetoden (hvor LDPE = low density polyethylene) ved temperaturer mellem 200

20 og 400°C og et tryk på over 800 kg/cm² [jævnfør fx DE-PS 23 41 462, US-PS 3 264 272 og tysk patentansøgning nr. 35 39 469.2].

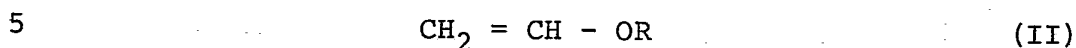
Som comonomere a_3 velegnede vinylestere er især sådanne med den almene struktur (I):



hvor R er en alkyl- eller cycloalkylgruppe med 1 til 10 C-atomer, fx vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat,

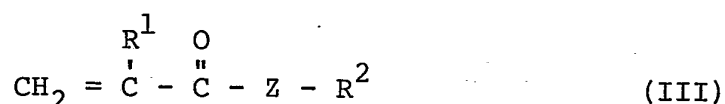
valerianesyrevinylester eller hexancarboxylsyrevinylester. Vinylacetat foretrækkes.

Som comonomere a_3 velegnede vinylethere er især sådanne med strukturen (II):



fx vinylethylether, vinyl-1-propylether, vinyl-1-butylether, vinyl-2-butylether eller vinyl-1-pentylether. Vinyl-1-butylether foretrækkes.

10 Som comonomere a_3 velegnede (meth)acrylsyreestere og -amider er især sådanne med strukturen (III)



hvor R^1 er et hydrogenatom eller en methylgruppe, Z er et oxygenatom eller en NR^3 -gruppe - med $\text{R}^3 = \text{H}$ eller $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl, og R^2 er en alkyl- eller cycloalkylgruppe med 1 til 10 C-atomer eller en ω -alkyl-poly(alkylenoxid)- α -oxyl-gruppe. Velegnede (meth)acrylsyreestere og -amider er fx methylacrylat, methylmethacrylat, ethylacrylat, ethylmethacrylat, propylacrylat, propylmethacrylat, n-butylacrylat, n-butylmethacrylat, n-pentylacrylat, n-pentylmethacrylat, n-hexylacrylat, n-hexylmethacrylat, tert.-butylacrylat, cyclohexylacrylat, cyclohexylmethacrylat, 2-ethylhexylacrylat, 2-ethylhexylmethacrylat, dicyclopentadienylacrylat, ω -methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-(meth)acrylat, ω -methyl-poly(propylen-1,2-oxid)- α -yl-(meth)acrylat, ω -methyl-poly(propylen-1,3-oxid)- α -yl-(meth)acrylat, N-ethylacrylamid, N-methyl-N-butylmethacrylamid eller N-ethyl-N-(2-ethylhexyl)acrylamid. Man foretrækker n-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat, ω -methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-

acrylat og dicyclopentadienylacrylat, hvoraf de første tre er særligt foretrukne.

Foretrukne bindemidler er således ethylen-(meth)acrylsyre-copolymerisater, hvilke indeholder n-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat og/eller ω -methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat som comonomere a_3 i indpolymeriseret tilstand, og hvilke udviser en Shore A hårdhed på over 10, især mellem 15 og 75. De copolymerisater, der skal anvendes ifølge opfindelsen, anvendes i en mængde på mellem 30 og 99,5 vægtprocent, fortrinsvis mellem 40 og 95 vægtprocent, især mellem 50 og 93 vægtprocent, og i særdeleshed mellem 60 og 90 vægtprocent, beregnet i forhold til en blanding ifølge opfindelsen.

Velegnede fotopolymeriserbare monomere er ikke gasformige og må via en kædeforplantningsreaktion og additionspolymerisation, der er aktiveret ved hjælp af frie radikaler, kunne danne en højpolymer og desuden være forlignelig med bindemidlerne ifølge opfindelsen. Ved "forlignelig" skal her forstås evnen af to eller flere bestanddele til at forblive dispergeret i hinanden.

En klasse af velegnede fotopolymeriserbare monomere udgøres af umættede estere af alkoholer, især estere af α -methylen-carboxylsyre og substituerede α -methyl-carboxylsyre, især estere af denne art af alkylenpolyoler og polyalkylenpolyoler, hvorved alkylenpolyoldi- og -triacrylater og polyalkylenpolyoldi- og -triacrylater, der er fremstillet af alkylenpolyoler med 2 til 15 carbonatomer eller polyalkylenetherpolyoler eller -glycoler med 1 til 10 etherbindinger især foretrækkes.

De følgende specielle forbindelser anskueliggør yderligere velegnede monomere: ethylenglycoldiacrylat, diethylenglycoldiacrylat, glyceroldiacrylat, glyceroltriacrylat, trimethylolpropantriacrylat, ethylenglycol-

- dimethacrylat, 1,3-propandioldimethacrylat, 1,2,4-butan-
 trioltrimethacrylat, 1,4-cyclohexandioldiacrylat, 1,4-
 benzendioldimethacrylat, 1,2-benzendimethanoldiacrylat,
 pentaerythrittriacyrat, pentaerythrittetramethacrylat,
 5 1,3-propandioldiacrylat, 1,3-pentandioldimethacrylat,
 p- α , α -dimethylbenzylphenylacrylat, tert.-butylacrylat,
 N,N-diethylaminoethylacrylat, N,N-diethylaminoethylmeth-
 acrylat, 1,4-butandioldiacrylat, 1,6-hexandioldiacrylat,
 1,6-hexandioldimethacrylat, 1,10-decandioldiacrylat,
 10 2,2-dimethylolpropandiacrylat, tripropylenglycoldiacrylat,
 2,2-di(p-hydroxyphenyl)propandiacrylat, 2,2-di-(p-hy-
 droxyphenyl)propandimethacrylat, polyoxyethyl-2,2-di(p-
 hydroxyphenyl)propandimethacrylat, polyoxypropyltrimeth-
 ylolpropantriacyrat (molekylvægt 462), 1,4-butandiol-
 15 dimethacrylat, 1,6-hexandiolmethacrylat, 2,2,4-trimeth-
 yl-1,3-pentandiol-dimethacrylat, 1-phenylethylen-1,2-
 diol-dimethacrylat, trimethylolpropandi(meth)acrylat,
 triethylenglycoldiacrylat, tetramethylenglycoldiacrylat,
 ethylenglycolacrylatphthalat, polyoxyethyltrimethylol-
 20 propantriacyrat, diacrylat- og dimethacrylatester af
 diepoxypolyethere, der er afledt af aromatiske poly-
 hydroxyforbindelser, fx bisphenoler, novolakker og lig-
 nende forbindelser, såsom fx de i US-PS 3 661 576 beskrev-
 ne forbindelser, bisacrylaterne og -methacrylaterne af
 25 polyethylenglycoler med molekylvægt 200 til 500 og lig-
 nende. Men man kan også anvende alkylpolyalkylenoxid-
 mono(meth)acrylater, såsom fx ω -methyl-poly(ethylenoxid)-
 α -yl-acrylat. Desuden kommer også omsætningsprodukter af
 glycerol, epichlorhydrin og acrylsyre i molforholdet fx
 30 1:3:3 i betragtning.

En yderligere klasse af velegnede monomere udgøres af de
 i US-PS 2 927 022 beskrevne forbindelser, fx forbindel-
 ser med flere polyadditionspolymeriserbare olefiniske
 bindinger, især når de foreligger som terminale bindin-
 35 ger, især forbindelser, i hvilke mindst én og fortrins-
 vis de fleste af disse bindinger er konjugeret med et

dobbeltbundet carbonatom, herunder carbon, der er dobbeltbundet til carbon og heteroatomer som nitrogen, oxygen og svovl. Man foretrækker forbindelser, i hvilke de ethylenisk umættede grupper, især vinylidengrupperne, er konjugeret med ester- eller amidstrukturer. Specielle eksempler på sådanne forbindelser er de umættede amider, især sådanne med α -methylen-carboxylsyre, ω -diaminer og ω -diaminer, der er afbrudt af oxygen, fx methylen-bis-acrylamid. Methylen-bis-methacrylamid, ethylen-bis-methacrylamid, 1,6-hexamethylen-bis-acrylamid, diethylen-triamin-tris-methacrylamid, bis-(γ -methacrylamidopropoxy)-ethan, β -methacrylamidoethyl-methacrylat, n-(β -methacryloxyethyl)-acrylamid, vinylestere, fx divinylsuccinat, divinyladipat, divinylphthalat, divinylterephthalat, divinylbenzen-1,3-disulfonat og divinylbutan-1,4-disulfonat og diallylfumarat.

Som andre velegnede monomere skal anføres: styren og styren-derivater, 1,4-diisopropenylbenzen, 1,3,5-triisopropenylbenzen, addukter af itaconsyreanhydrid med hydroxyethylacrylat (1:1) med flydende butadien-acrylnitril-polymerisater, der indeholder terminale amino-grupper og addukter af itaconsyreanhydrid med diacrylater og dimethacrylater af diepoxypolyetherne, beskrevet i US-PS 3 661 576, polybutadien og butadien-acrylnitril-copolymerisater med terminale og sidestillede vinylgrupper og umættede aldehyder, fx sorbaldehyd (2,4-hexadienal).

Velegnede monomere, der er vandopløselige eller indeholder carboxylgrupper eller andre grupper, der kan reagere med alkali, er især velegnede, når materialet skal være fremkaldeligt med vandige medier. Desuden kan man anvende de i IS-patentskrifterne US-PS 3 043 805 og 2 929 710 angivne polymeriserbare, olefinisk umættede polymerisater og lignende materialer alene eller i blanding med andre materialer. Acrylsyre- og methacrylsyre-

estere af addukter af ethylenoxid og polyhydroxyforbindelser, sådan som disse er beskrevet i US-PS 3 380 831, er ligeledes velegnede.

Ved anvendelse af carboxylgruppelholdige monomere kan
5 carboxylgrupperne være delvist eller fuldstændigt neutraliseret med metalhydroxider, -carbonater og andre eller med uorganiske og organiske nitrogenbaser, såsom ammoniak eller triethylamin.

I almindelighed anvendes de velegnede fotopolymeriserbare monomere i en mængde af 1 til 40 vægtprocent, især
10 5 til 30 vægtprocent, beregnet i forhold til en blanding ifølge opfindelsen.

Man foretrækker trimethylolpropantriacrylat, 1,6-hexandioldiacrylat, 1,6-hexandioldimethacrylat, ω -methylpoly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat og tetraethylenglycoldiacrylat.
15

Velegnede fotoinitiatorer, der anvendes alene eller i blanding med hinanden, er for eksempel acyloiner og disses derivater, såsom benzoin, benzoinalkylethere, fx
20 benzoinisopropylether, α -methylolbenzoin og disses ethere, såsom fx α -methylolbenzoinmethylether eller α -methylbenzoin og α -methylbenzoinethylether; vicinale diketoner og disses derivater, såsom fx benzil, benzylacetater, såsom benzildimethylacetal, benzilmethylethylacetal, benzilmethylbenzylacetal eller benzulethylenglycolacetal, samt især acylphosphinoxid-forbindelser af den type, der for eksempel i DE-A-29 09 992 og DE-A-31 14 341 er beskrevet til anvendelse i photopolymeriserbare blandinger. Foretrukne repræsentanter for
25 initiatorer fra den klasse, der omfatter acylphosphinoxider, er 2,6-dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinsyreethylester og 2,4,6-tri-
30

- methyldiphenylphosphinsyre-natrium-salte. Foto-initiatorerne kan også anvendes i forbindelse med andre coinitiatorer og/eller aktivatorer, sådan som det er beskrevet i den hertil hørende litteratur. Men også foto-reaktive initiatorer, der initierer en kationisk polymerisation, såsom pyrryliumhexafluorarsenater i henhold til EP-PS 74 073, kommer i betragtning. Man foretrækker benzildimethylacetal og/eller 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.
- 5
- 10 I almindelighed anvendes velegnede fotoinitiatorer i en mængde på mellem 0,001 og 10 vægtprocent, fortrinsvis mellem 0,1 og 8 vægtprocent, især mellem 0,1 og 3 vægtprocent, i forhold til en blanding ifølge opfindelsen.
- 15 Blandingerne ifølge opfindelsen kan desuden indeholde velegnede, ikke-fotopolymeriserbare eller fototværbindelige hjælpe- og/eller tilsætningsstoffer. Til denne kategori hører for eksempel inhibitorer for den termisk initierede polymerisation, forarbejdningshjælpemidler og blødgøringsmidler, farvestoffer og pigmenter samt saltdannere, dvs. stoffer, der afgiver kationer.
- 20
- 25 Velegnede inhibitorer for den termisk initierede polymerisation er for eksempel hydroquinon, hydroquinon-derivater, 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol, nitrophenoler, N-nitrosaminer, såsom N-nitrosodiphenylamin eller saltene, især alkali-, calcium- og aluminiumsaltene, af N-nitrosocyclohexylhydroxylaminer. Man foretrækker 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol og alkalisk saltene af N-nitrosocyclohexylhydroxylaminer. I almindelighed anvendes de i en mængde af mellem 0,001 og 5 vægtprocent, beregnet i forhold
- 30 til en blanding ifølge opfindelsen.

Som forarbejdningshjælpemidler og blødgøringsmidler kommer for eksempel dialkylphthalater, alkylphosphater, sul-

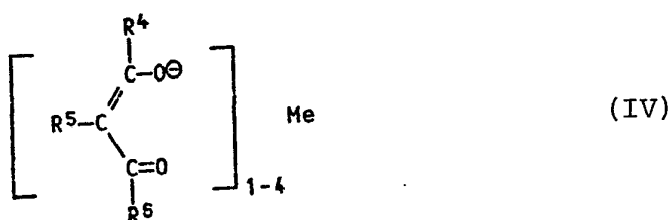
fonamider, polyethylenglycol, polyethylenglycolestere og -ethere i betragtning. Desuden kan man anvende amphiphiler på basis af polyethylenglycol/fedtsyrer eller polyethylenglycol-polypropylenoxid-blokcopolymerisater. I almindelighed anvendes de i en mængde på mellem 1 og 20 vægtprocent, beregnet i forhold til en blanding ifølge opfindelsen.

Blandt farvestofferne har de opløselige phenazinium-, phenoxazinium-, acridinium- og phenothiazinium-farvestoffer særlig betydning, såsom fx neutralrødt (C.I. 50 040), Safranin T (C.I. 50 240), Rhodanilblåt, saltet eller amidet af Rhodamin D (Basic Violet 10, C.I. 45 170), Methylenblåt (C.I. 52 015), Thionin (C.I. 52 025) og Acridinorange (C.I. 46 005); eller Sudan-dybsort x 60 (C.I. 26 150). Disse farvestoffer, der i almindelighed kan tilsættes i mængder mellem 0,0001 og 2 vægtprocent, beregnet i forhold til en blanding ifølge opfindelsen, anvendes med fordel sammen med en tilstrækkelig mængde af et reduktionsmiddel, der ikke reducerer farvestoffet i fravær af aktinisk lys, men som dog ved belysning kan reducere farvestoffet i en tilstand, hvori elektronerne er aktiveret. Eksempler på sådanne milde reduktionsmidler er ascorbinsyre, anethol, thiourinstof og dets derivater, såsom diethylallylthiourinstof og især N-allylthiourinstof samt hydroxylaminderivater, fortrinsvis salte af N-nitrosocyclohexylamin, især kalium-, calcium- og aluminiumsaltene. Disse sidste kan også anvendes som inhibitorer for den termisk initierede polymerisation. Mængden af det tilsatte reduktionsmiddel kan i almindelighed andrage ca. 0,005 til 5 vægtprocent, især 0,01 til 1 vægtprocent, beregnet i forhold til en blanding ifølge opfindelsen, hvorved tilsætningen af 3 til 10 gange af mængden af samtidigt anvendt farvestof har vist sig velegnet.

35 Velegnede saltdannere er:

1. uorganiske metalforbindelser, såsom oxider, hydroxider, alkoxider med 1 til 4 C-atomer i alkylgruppen eller carbonater af kationerne af Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Cd,
- 5 Mg, Cn, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pd eller lanthaniderne eller

2. organiske metalforbindelser med strukturen (IV)



hvor Me betyder en kation af et af de i det foregående angivne grundstoffer, R^4 , R^5 og R^6 er ensartede eller forskellige alkyl-, cycloalkyl-, aryl- eller alkylarylgrupper, hvorved grupperne R^4 og R^5 kan være cyclisk sammenknyttet via ringsystemer, og hvorved yderligere R^5 desuden kan betyde et hydrogenatom, eller

10

- 15 3. flerfunktionelle aminer, såsom ethylendiamin, diethyltriamin, N-methyl-N-ethyl-ethylendiamin, N,N-dimethyl-ethylendiamin, N,N'-diethylethylen-diamin, N,N,N',N'-tetramethylethylen-diamin, N,N'',N''-tetramethylethylentriamin, 1,3-diaminopropan, 1,4-
- 20 diaminobutan, pyrazin eller polyvinylpyridin eller

4. hydrazin.

Man foretrækker oxiderne, hydroxiderne, alkoxiderne, carbonaterne og acetylacetonaterne af $\text{Li}^\oplus$, $\text{Mg}^{2\oplus}$, $\text{Ca}^{2\oplus}$, $\text{Sr}^{2\oplus}$, $\text{Ba}^{2\oplus}$, $\text{Al}^{3\oplus}$, $\text{Sn}^{2\oplus}$, $\text{Sb}^{3\oplus}$ og $\text{Zn}^{2\oplus}$, hvorved bis(acetylacetonato)-Zn(II), MgO og LiOH er særligt foretrukket.

25

De kan anvendes i en mængde af 0,05 til 20 vægtprocent, fortrinsvis 0,5 til 15 vægtprocent og især 1 til 10 vægtprocent, beregnet i forhold til et copolymerisat, der anvendes ifølge opfindelsen.

- 5 Yderligere hjælpemidler og additiver er midler til forbedring af reliefstrukturen, såsom fx 9,9'-dianthronyl og 10,10'-disanthron i henhold til DE-OS 27 20 560.

- Alle de angivne komponenter af de ved fotopolymerisation tværbindelige blandinger eller af de lysfølsomme opteg-
10 nelsesmaterialer er derved således afstemt efter hinanden, at de lysfølsomme optegningsmaterialer efter den billedmæssige belysning med aktinisk lys er udvaskbar, dvs. fremkaldelig med flydende polære medier. Flydende polære medier, der kommer i betragtning, er fx diethyl-
15 ether, di-n-butylether, ethylbutylether, tetrahydrofuran, dioxan, acetone, methylethylketon, methylbutylketon, acetonitril, propionitril, acetylacetone, acetyledikesyre-ethylester, pyridin, pyrrol, pyrazin, chloroform, vand, methanol, ethanol, propanol, n-butanol, ethanolamin,
20 diethanolamin, triethanolamin, eddikesyre eller propionsyre samt blandinger af disse, hvis de er blandbare med hinanden. De kan også indeholde additiver, såsom fx ammoniak, aminer, metalhydroxider, organiske og uorganiske syrer, organiske og uorganiske salte samt orga-
25 niske forbindelser. Man foretrækker en 0,5% alkali-hydroxidopløsning i vand, vand med 0,5 vægtprocent alkali-hydroxid og 0,01 vægtprocent paraffinsulfonatnatrium-salt med 12 til 18 carbonatomer i carbonhydridkæden samt en blanding af tetrachlorethylen og n-butanol i volu-
30 menforholdet 4:1.

- Fremstillingen af de ved fotopolymerisation tværbinde-
lige blandinger ifølge opfindelsen af de angivne kompo-
nenter udviser ingen metodiske særegenheder, men kan
gennemføres ved æltnings-, blandings- og opløsningstek-
35 nikker.

Blandingerne ifølge opfindelsen kan derpå på velegnet måde formes til flade genstande med de mest forskellige tykkelser med henblik på fremstilling af lysfølsomme optegnelsesmaterialer, fx ved støbning fra en opløsning, varmpresning, kalandrering eller ekstrudering. Disse flade genstande anvendes enten som sådanne eller i form af et laminat sammen med andre lagformede materialer som lysfølsomme optegnelsesmaterialer. I det følgende betegnes den flade genstand som "reliefdannende lag (RS)". Optegnelsesmaterialer, der udviser et reliefdannende lag (RS) lamineret til andre lagformede materialer, benævnes i det følgende "flerlagsselementer".

Tykkelsen af det reliefdannende lag (RS) kan, i afhængighed af anvendelsesformålet for de lysfølsomme optegnelsesmaterialer, svinge inden for vide grænser, og den vil i almindelighed ligge i området mellem 0,1 og 6000 μm . Til fremstilling af højtryksforme, reliefforme og fotoresisterer foretrækker man lagtykkelser i området mellem 20 og 6500 μm , og til fremstilling af fladtryksforme foretrækkes lagtykkelser mellem 1 og 200 μm .

I sådanne flerlagsselementer kommer som bærer (T) de til fremstillingen af trykforme, reliefforme eller fotoresistermønstre sædvanlige og kendte, dimensionsstabile, stive eller fleksible bærere i betragtning. Hertil hører især dimensionsstabile formstoffolier, såsom fx polyesterfolier, gummielastiske folier eller skumstoffer samt metalliske bærere, fx stål-, jern-, nikkel- eller aluminiumplader eller koniske nikkelrør (sleeves). Til fremstilling af fotoresisterlag kan også kobber, kobberovertrukne materialer, trykte kredsløb osv. finde anvendelse som bærematerialer til de reliefdannende lag (RS). Bærerne (T), især de metalliske, kan på i og for sig kendt måde være forbehandlet ad mekanisk vej, ad kemisk vej, ad elektrokemisk vej og/eller ved forsyning med en adhæsionsgrundbehandling. Med henblik på opnåel-

se af en tilstrækkelig adhæsionsevne mellem bærer (T) og reliefdannende lag (RS) kan der, især ved flerlags-elementer til fremstilling af tryk- og reliefforme, være anordnet et eller flere, i almindelighed mellem 0,4 og 5 40 μm tykke adhæsionslag mellem bæreren (T) og det reliefdannende lag (RS). Valget af bærermaterialet retter sig fortrinsvis efter det tilstræbte anvendelsesformål for flerlagselementerne. Til adhæsionslaget mellem bæreren (T) og det reliefdannende lag (RS) kommer for eksempel kendte 1- eller 2-komponentklæbere på polyurethan-basis eller adhæsionslag i henhold til DE-OS 30 15 419 i 10 betragtning.

På det reliefdannende lag (RS) i flerlagselementerne kan der desuden være påført mindst ét eventuelt matteret 15 dæklag og/eller beskyttelseslag, der for eksempel består af polyvinylalkohol med en høj forsæbningsgrad eller af blandinger af polyvinylalkohol med de copolymerisater, der skal anvendes ifølge opfindelsen. Imidlertid kommer også beskyttelses- og/eller dækfolier af 20 polystyren, polyethylen, polypropylen eller polyethylen-terephthalat i betragtning, hvilke efter eller før den billedmæssige belysning med aktinisk lys lader sig aftrække fra det reliefdannende lag (RS). Et beskyttelses- og/eller dæklag og en tilsvarende aftrækkelig folie 25 kan anvendes sammen, og derved ligger dæk- og/eller beskyttelseslaget af det reliefdannende lag (RS) direkte derpå og forbliver solidt forbundet dermed ved aftrækningen af folien. Mellem dæk- og/eller beskyttelseslaget og den tilsvarende folie kan der desuden befinde sig 30 et antiadhæsionslag i henhold til EP-PS 68 599. Dæk- og/eller beskyttelseslagene eller -folierne samt bæreren (T) kan indeholde lysringbeskyttelsesmidler, såsom flexogult.

De lysfølsomme optegnelsesmaterialer eller flerlagselementer 35 egner sig for eksempel til fremstilling af flad-

trykforme eller af fotoresists, såsom disse for eksempel finder anvendelse ved fremstillingen af trykte kredsløb, integrerede kredsløb, ved halvlederteknikken, ved ætseformeteknikken osv. samt til fremstilling af reliefstrukturer. Men fremfor alt egner de sig til fremstilling af flexotrykforme og højtrykforme, i forbindelse med de sidst anførte også til aktiviteter ved en bibeskæftigelse. Til dette formål bliver det reliefdannende lag (RS) af de lysfølsomme optegnelsesmaterialer eller flerlagselementerne på sædvanlig og i og for sig kendte måde billedmæssigt belyst med aktinisk lys og fremkaldt ved udvaskning af de ubelyste, ikke tværbundne lagandele med flydende polære medier.

Til belysningen, der kan foregå i form af en flad- eller rundbelysning, er de sædvanlige lyskilder for aktinisk lys, såsom fx UV-fluorescensrør, kviksølvhøj-, -middel- eller -lavtryksstrålere, superaktiniske lysstofrør, xenonimpulslamper, metalhalogenid-doterede lamper, kulbuelamper osv. Den emitterede bølgelængde skal i almindelighed ligge mellem 300 og 420 nm og være afstemt på egenabsorptionen af den samtidigt anvendte fotoinitiator.

Fremkaldelsen af reliefbilledet kan foregå ved vaskning, børstning osv. med de polære fremkalderopløsningsmidler. På grund af den store vandbestandighed af det belyste, reliefdannende lag (RS) udviser optegnelsesmaterialerne eller flerlagselementerne den fordel, at udvaskningsbetingelserne ved fremkaldelsen kan forceres, uden at dette fører til en beskadigelse af trykformene, reliefformene eller fotoresisttermønstrene. Tværtimod kan man herved frembringe skarpere reliefstrukturer. Efter udvaskningen tørres de resulterende trykforme, reliefforme eller fotoresisttermønstre på sædvanlig måde, eventuelt ved temperaturer indtil 120°C. I mange tilfælde er det hensigtsmæssigt, at man derpå endnu en gang med

aktinisk lys efterbelyser de fremkomne trykforme, reliefforme eller fotoresisttermønstre over hele fladen for at forøge relieflagets styrke.

Disse lysfølsomme optegnelsesmaterialer, der fremstilles
5 under anvendelse af blandingerne ifølge opfindelsen, giver ikke blot anledning til fremkomsten af trykforme, reliefforme og fotoresisttermønstre med en overordentlig stor vandbestandighed, således at de også i et fugtigt-
varmt klima udviser en stor lagerstabilitet og en god
10 genanvendelighed, men også produkter med bedre mellemdybd-
er og bedre skarphed end de sædvanlige systemer, en udpræget reliefstruktur samt høj elasticitet og glat overflade.

Opfindelsen skal forklares ved de følgende eksempler.
15 De i eksemplerne angivne dele og procenter refererer i tilfælde af, at intet andet er angivet, til vægten. Volumendele forholder sig til dele som liter til kg.

Med henblik på eksemplerne ifølge opfindelsen fremstilles der en række af copolymerisater i overensstemmelse med
20 den tekniske lære fra DE-PS 23 41 462, US-PS 3 264 272 eller tysk patentansøgning nr. 35 39 469.2.
Sammensætningerne deraf fremgår af tabel 1, og vigtige og for anvendelsen relevante egenskaber deraf fremgår af tabel 2.

TABEL 1Sammensætning af copolymerisaterne

5	Copolymerisat/ monomere	Indhold af indpolymeriserede monomere (%)				
		1	2	3	4	5
	Ethylen	53,8	43,9	57,1	51,6	52
	Acrylsyre	9,2	19,2	18,9	14,4	17
	n-butylacrylat	37	37	24	-	19
10	ω -methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat	-	-	-	24	12
	2-ethylhexylacrylat	-	-	-	10	-

TABEL 2Copolymerisaternes egenskaber

15	Copolymerisat/ egenskab	1	2	3	4	5
	MFI ²	200 ²	15 ¹	48 ²	28 ¹	15 ¹
20	Shore A-hårdhed	21	14	40	35	22

²MFI = smelteflydeindeks

¹ = 160°C/325 p

² = 190°C/2,16 kp.

25 Fremstilling af ved fotopolymerisation tværbindelige
blandinger og af lysfølsomme optegnelsesmaterialer
eller flerlagselementer

EKSEMPEL 1

Man fremstillede en blanding af de i det følgende angiv-
ne komponenter:

- 76,494% copolymerisat 2 i henhold til tabel 1
10 % trimethylolpropantriacrylat
10 % tetramethylen glycoldiacrylat
3 % benzildimethylacetal
5 0,5 % 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol og
0,006% Sudandybsort x 60 (C.I. 26150).

Komponenterne opløstes i en opløsningsmiddelblanding af toluen og methylethylketon i et volumenforhold af 1:1, og opløsningens slutkoncentration indstilledes på 28%
10 med opløsningsmiddelblandingen, beregnet i forhold til opløsningens totale vægt. Opløsningen blev støbt på en 125 µm tyk polyethylenterephthalat-folie, således at der fremkom en tørlagstykkelse af 1000 µm. Efter pålamineringen af en 9 µm tyk polyesterfolie blev dette flerlagselement belyst i 25 minutter under et negativt forlag.
15 Derpå fjernede man den 9 mm tykke polyesterfolie, og det belyste lag blev fremkaldt i 20 minutter i 0,5% vandig natronlud med en børstevasker. Efter tørringen fremkom der et reliefbillede med en relieftykkelse på
20 700 m, hvilket reliefbillede svarede til negativets transparente områder. Kvældningen, hvad angår vægt efter 24 timers oplagring i vand ved 20°C, androg kun 0,6%. Den blødelastiske plade havde en klæbefri overflade og udmærkede sig ved god billedopløsning. Selv
25 efter en længere oplagringstid kunne man ikke konstatere nogen ozonrevner på overfladen. Den blødelastiske plade lod sig uden videre flere gange opspænde på små trykcyindre og leverede også efter flere ganges brug udmærkede trykresultater.

30

EKSEMPEL 2

En blanding af et flerlagselement fremstilledes som i eksempel 1 af:

- 86,5 % copolymerisat 3 i henhold til tabel 1
6,3 % 1,6-hexandioldiacrylat
3,7 % 1,6-hexadioldimethacrylat
3 % benzildimethylacetal og
5 0,5 % 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol

Flerlagselementet blev i 20 minutter belyst gennem et negativt forlag og blev fremkaldt i 30 minutter ved 40°C i 0,5% vandig kalilud med en børstevasker. Efter tørringen opnåede man klichéer med en Shore A-hårdhed
10 på 63 og en relieftykkelse på 700 µm, hvilke udviste udmærkede anvendelsestekniske egenskaber.

EKSEMPEL 3

En blanding fremstilledes af:

- 85 % copolymerisat 4 i henhold til tabel 1
15 10 % trimethylolpropantriacrylat
3 % benzildimethylacetal og
2 % 2,6-di-tert.-butyl-cresol

ved 20 minutters æltning ved 120°C i en Plastograph. Herefter blev først bindemidlet plastificeret, og derpå til-
20 satte man en blanding af monomer, initiator og inhibitor. Man opnåede en transparent, klæbrig masse, der blev sammenpresset til en lagtykkelse af 1250 µm mellem et stålunderlag og en polyesterfolie i en varmepresse ved 120°C. Efter afkølingen blev dette flerlags-
25 element billedmæssigt belyst i 10 minutter, polyesterfolien blev fjernet, og der blev fremkaldt med en børstevasker i 0,5% vandig natronlud, der indeholdt 0,01% paraffinsulfonatnatriumsalt. Efter tørringen opnåede man et relieflag med en relieftykkelse af 800 µm og en
30 hårdhed på 61 Shore A.

EKSEMPEL 4

Man fremstillede en blanding ved ekstrudering af:

- 82,994 % copolymerisat 5 i henhold til tabel 1, stabiliseret med 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol
10 % ω -methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat
5 5,0 % trimethylolpropantriacrylat
 2,0 % benzildimethylacetal og
 0,006 % Sudandybsort x 60 (C.I. 26150)

- i en ekstruder med to snegle. Derved blev copolymerisatet 5 indført regelmæssigt i ekstruderen via en transportsnegl og smeltet ved 140°C. De øvrige komponenter blev efter hinanden indpumpet i ekstruderen, og blandingen blev udtaget af en dyse med bred spalte. Med en kalandervalse fremstillede man et 3000 μ m tykt, reliefdannende lag mellem en 125 μ m tyk polyesterfolie og et
15 3 mm tykt substrat af polyvinylalkohol. Dette flerlags-element blev forbelyst i 3 minutter gennem polyvinylalkohol-substratet pålagt negativforlag. Efter fjernelse af negativforlaget blev optegnelsesmaterialiet delt og fremkaldt (a) med 0,5 % vandig natronlud ved 50°C i
20 en børstevasker og (b) med tetrachlorethylen-n-butanol (volumenforhold 4:1) i en sprøjtevasker. Efter begge fremkaldelsesprocesser opnåede man klichéer med en reliefdybde af 1000 μ m og en Shore A-hårdhed på 48 til
25 50. Kvældningen, hvad angår vægt i vand, var mindre end 5%. Begge klichéer var ozonbestandige og kunne påspændes flere gange på små trykcylindre uden derved at sønderbrydes.

EKSEMPEL 5

En blanding fremstilledes af:

88 % copolymerisat i henhold til tabel 1
6,7 % 1,6-hexandiolacrylat
3,3 % 1,6-hexandioldimethacrylat og
2 % benzildimethylacetal.

5 i henhold til eksempel 1.

Opløsningen blev støbt på en 300 µm tyk stålplade, således at der fremkom en 1600 µm tørlagstykkelse. Efter pålamineringen af en 9 µm tyk polyesterfolie belyste man dette flerlagsselement i 15 minutter gennem et negativforlag. Derpå fjernede man folien, og der fremkaldtes i 6 minutter med en blanding af tetrachlor-ethylen-n-butanol (volumenforhold 4:1). Efter tørringen opnåede man en kliché med god billedopløsning, en reliefdybde af 600 µm og en hårdhed på 44 Shore A.

P a t e n t k r a v :

1. Ved fotopolymerisation tværbindelige blandinger på grundlag af bindemidler, hermed forligelige fotopolymeriserbare monomere og fotoinitiatorer, k e n -
5 d e t e g n e t ved, at de som bindemidler indeholder copolymerisater, der er fremstillet af:
- a₁) 30 til 70 vægtprocent ethylen
a₂) 5 til 40 vægtprocent (meth)acrylsyre og
10 a₃) 5 til 50 vægtprocent af mindst en vinylester, vinylether, (meth)acrylsyreester og/eller (meth)acrylsyreamid.
2. Blandinger ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de som bindemidler indeholder copolymerisater, der er fremstillet af:
- 15 a₁) 40 til 60 vægtprocent ethylen
a₂) 8 til 30 vægtprocent (meth)acrylsyre og
a₃) 20 til 40 vægtprocent af mindst en vinylester, vinylether, (meth)acrylsyreester og/eller (meth)acrylsyreamid.
- 20 3. Blandinger ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at copolymerisaterne som byggesten a₃ indeholder n-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat og/eller ω -methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat i indpolymeriseret tilstand.
- 25 4. Blandinger ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at copolymerisaterne foreligger som salte af kationer af metaller, polyfunktionelle aminer og/eller hydrazin.
- 30 5. Anvendelse af blandinger ifølge krav 1, 2 eller 3, til fremstilling af fototværbinding trykplåder, re-

liefplader og photoresistere.

6. Anvendelse af blandingerne ifølge krav 1, 2 eller 3, til fremstilling af fototværbundne trykforme, reliefforme og fotoresistere.

5 7. Phototværbindelige trykplader, reliefplader og fotoresistere, k e n d e t e g n e t ved, at de er fremstillet under anvendelse af blandingerne ifølge et af kravene 1, 2 eller 3.

10 8. Fototværbindelige trykforme, reliefforme og fotoresistere, k e n d e t e g n e t ved, at de er fremstillet under anvendelse af blandinger ifølge kravene 1, 2 eller 3.