



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К П А Т Е Н Т У

(11) 948300

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 21.12.78 (21) 2702501/23-04

(23) Приоритет - (32) 22.12.77  
08.03.78  
18.09.78

(31) 15884/77 (33) Швейцария  
2518/78  
9723/78

Опубликовано 30.07.82. Бюллетень № 28

Дата опубликования описания 30.07.82

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

G 03 C 1/68

(53) УДК 771.5  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Иностранцы  
Люис Фельдер (Швейцария), Рудольф Кирхмайр (Австрия)  
и Ринальдо Хюслер (Швейцария)

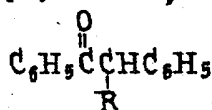
(71) Заявитель

Иностранная фирма  
"Циба-Гейги АГ"  
(Швейцария)

(54) ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ

Изобретение относится к фотополи-  
меризующимся композициям, которые  
могут быть использованы в фотоли-  
тографических процессах, например, в  
микроэлектронике, а также при изго-  
товлении УФ-отверждаемых печатных  
красок в полиграфии.

Известна фотополимеризующаяся  
композиция [1], включающая пленкооб-  
разующий компонент и фотоинициатор,  
представляющий собой смесь эфиров  
бензоила формулы



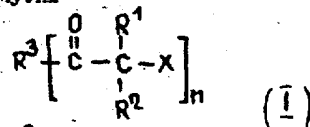
где R - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкокси.

Недостатком указанной композиции  
является то, что она обладает не-  
удовлетворительно низкой светочувст-  
вительностью и низкой стабильностью  
при хранении.

Цель изобретения - повышение  
светочувствительности и стабильности 25  
композиции при хранении в темноте.

Поставленная цель достигается  
тем, что фотополимеризующаяся компози-  
ция, включающая пленкообразующий  
компонент и фотоинициатор, в качест-

ве фотоинициатора содержит соедине-  
ние общей формулы



где n - 1 или 2;

R<sup>1</sup> - C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил;

R<sup>2</sup> - как R<sup>1</sup> или вместе с R<sup>1</sup> -

C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкилен;

R<sup>3</sup> - фенил, тетрагидронафтил

или моно- или дизамещенный

на хлор, бром C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил-

тио, фенокси, если n=1, и

R<sup>3</sup> - фенилен-О-фенилен или

фенилен-S-фенилен, если n=2,

X - NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, OR<sup>6</sup>;

R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> - C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил или R<sup>4</sup> и

R<sup>5</sup> вместе с атомом азота

образуют пиперидиновое или

морфолиновое кольцо;

R<sup>6</sup> - водород, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил,

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-алкоксиалкил, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-

-алкенил

и дополнительно сшивающий агент -  
ди- или триакрилат при следующем  
соотношении компонентов, вес.ч.:

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Пленкообразующий компонент      | 55-90  |
| Ди- или триакрилат              | 10-30  |
| Фотоинициатор указанной формулы | 0,5-10 |

С целью получения окрашенных изображений композиция может дополнительно содержать 20 вес.ч. пигмента и/или 0,5 вес.ч. вспомогательного средства, способствующего разливу.

В качестве фотоинициаторов структурной формулы I могут быть использованы соединения, структурные формулы и физические свойства которых приведены в табл. 1.

**Пример 1.** С помощью прибора для нанесения пленок на стеклянные пластины наносят пленки толщиной 40 мк из смеси смол, состоящей из 80 ч. Plex 6616 (акрилатная смола фирмы Röhm, Darmstadt), 20 ч. триметилпропан-три-акрилата и 2 ч. фотоинициатора. Пленки обдувают в течение примерно 20 с воздухом, а затем облучают под ртутной лампой среднего давления (прибор Hanovia, прибор 45080). При этом образцы перемешивают под ультрафиолетовой лампой на ленте транспортера с такой скоростью, чтобы эффективное время облучения за один проход составляло 0,16 с.

В табл. 2 приведено число проходов (D), необходимое для получения твердых, не клеящихся пленок, величины твердости пленок после различного количества проходов, измеренные по Кенигу с помощью маятникового прибора, а также приведена стабильность смеси смолы с фотоинициатором при хранении ее в темноте при 60°C.

**Пример 2.** На стеклянные пластины наносят пленки толщиной 30 мк из смеси смол, состоящей из 60 ч. Uvimer DV-530 (уретанакрилата фирмы Polychrom), 37 ч. гександиолдиакрилата и 3 ч. фотоинициатора. Пленки освещают так же, как и в примере 1. Результаты приведены в табл. 3.

**Пример 3.** 2% фотоинициатора растворяют в ненасыщенной полиэфирной смоле (Crystic PKE 306, фирма Maeder, Killwangen, Швейцария). Эту смесь наносят на стеклянные пластинки в виде пленок толщиной 60 мк, которые затем освещают так же, как и в примере 1. В табл. 4 приведены данные по числу проходов пластин через прибор для облучения, необходимых для получения прочных к стиранию пленок, а также по твердости по маятниковому прибору в зависимости от числа проходов.

**Пример 4.** Смесь смол, состоящую из 90 ч. Zäromer ZR 8496 (ак-

рилатная смола фирмы BASF, ФРГ), 10 ч. гександиолдиакрилата, 0,5 ч. Вук 300 (средство, способствующее разливу, фирмы Вук-Mallinckrodt, ФРГ) и 3 ч. фотоинициатора для отверждения в атмосфере воздуха, соответственно 0,5 ч. фотоинициатора для отверждения в атмосфере азота, с помощью спирали толщиной 15 мк электромоторным способом наносят на куски картона. После непродолжительной выдержки на воздухе проводят отверждение с помощью ультрафиолетового прибора (модель PPG/Q, C-процессор) с ультрафиолетовой лампой мощностью 80 Вт/см. В табл. 5 приведены максимальные скорости транспортировки в м/мин, при которых в атмосфере воздуха или соответственно азота получают неклеящие пленки.

**Пример 5.** На стеклянные пластины с помощью аппарата для наклейки наносят слой смеси смол толщиной 30-40 мк, состоящей из 70 ч. Elecryl (полиэфиракрилат фирмы UCB, Бельгия), 30 ч. триметилпропантриакрилата, 0,5 ч. Вук (средство, способствующее разливу, фирмы Вук-Mallinckrodt, ФРГ) и 3 ч. фотоинициатора. После непродолжительной выдержки на воздухе проводят отверждение с помощью ультрафиолетового прибора (модель PPG/Q, C-процессор) с ультрафиолетовой лампой мощностью 80 Вт/см. После отверждения пластины выдерживают в течение получаса в нормальных климатических условиях, а затем определяют твердость по маятниковому прибору по Кенигу. В табл. 6 приведены измеренные значения твердости в зависимости от скорости транспортировки пластин под лампой.

**Пример 6.** Синюю печатную краску получают следующим образом. Берут 55 вес.ч. сеталина AP 560 (Setalin - акрилатная смола фирмы Synthese, Голландия), 17 вес.ч. 4,4'-ди(β-акилоилоксиэтокси)-дифенил-пропана-2,2' (Ebecryl 150), 20 вес.ч. Ingalith GLSM (синий пигмент фирмы Цига Гейги, Базель), 4 вес.ч. N-метил-диэтанолamina и 4 вес.ч. соединения 8 а) в качестве фотоинициатора.

Сначала измельчают Setalin и Ingalith в шаровой мельнице с получения густотертой краски. N-метил-диэтанолamin и фотоинициатор растворяют в Ebecryl и гомогенизируют с густотертой краской в дисковой терочной машине.

Полученной таким образом печатной краской набивают специальную бумагу с помощью пробного печатного набора.

Условия следующие:

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| Печатная краска,<br>г/м <sup>2</sup>       | 2  |
| Набивное давле-<br>ние, кгс/м <sup>2</sup> | 25 |
| Скорость набив-<br>ки, м/с                 | 2  |

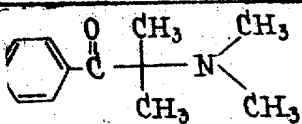
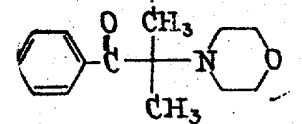
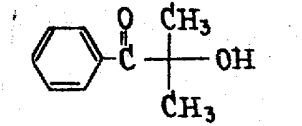
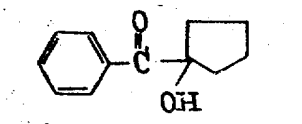
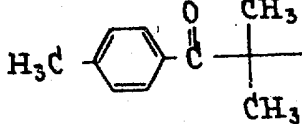
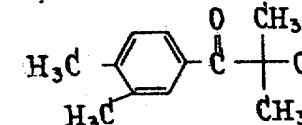
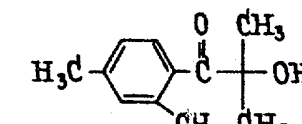
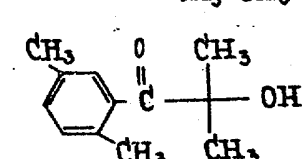
Пробы облучают УФ-лучами (мощность лампы 80 Вт/см, расстояние от лампы 11 см), время облучения варьируют изменением скорости транспортировки проб. Высушивание поверхности определяют испытанием трения, прижимаемая к пробе белую бумагу под давле-

нием 25 кгс/см<sup>2</sup>. Если бумага остается белой, результат считается положительным, что имеет место на всех пробах, облученных при скорости транспортировки 75 м/мин.

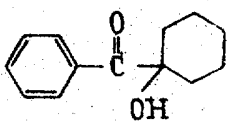
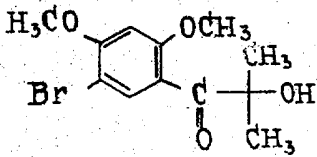
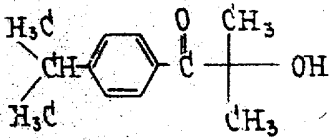
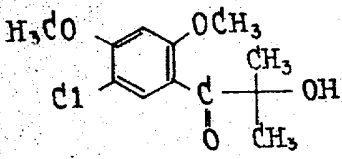
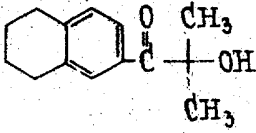
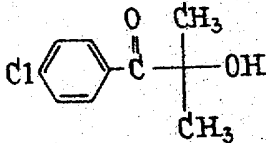
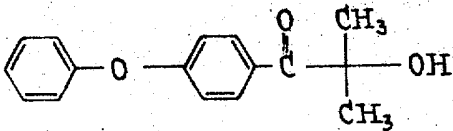
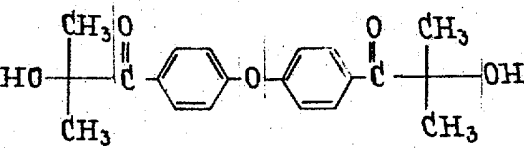
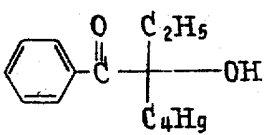
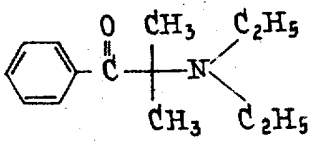
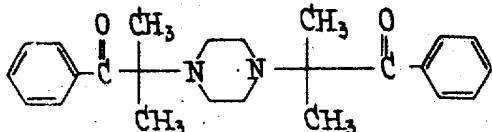
При использовании в качестве фотoinициатора изобутилового эфира бензоина (по прототипу), максимальная скорость транспортировки составляет не более 15 м/мин.

Печатная краска с соединением 8а сохраняется в темноте без ухудшения свойств не менее 30 дней, а краска с изопропиловым эфиром бензоина желатинизируется в течение одних суток.

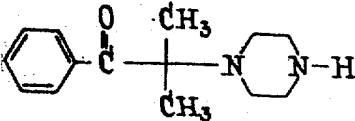
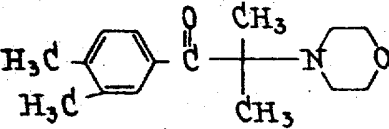
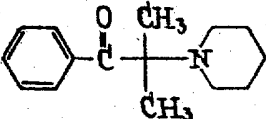
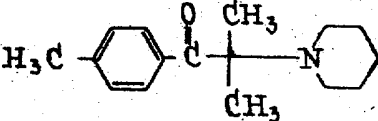
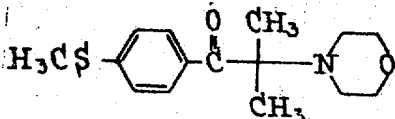
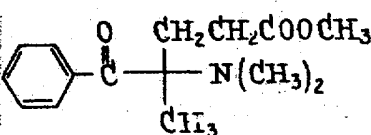
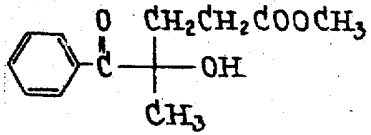
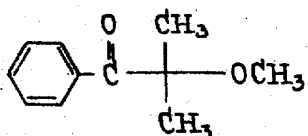
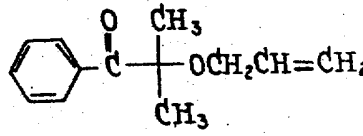
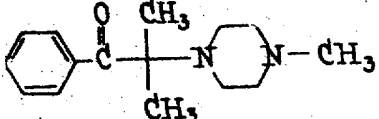
Т а б л и ц а 1

| Соединение |                                                                                     | Физические свойства                         |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1          | 2                                                                                   |                                             |
| 1          |    | Кр <sub>0,02</sub> 61°<br>т.кип.            |
| 2          |   | Кр <sub>0,02</sub> 110-112°<br>т.пл. 78-80° |
| 3          |  | Кр <sub>в</sub> 120°<br>т.кип.              |
| 4          |  | Маслянистая<br>жидкость                     |
| 5          |  | Кр <sub>0,1</sub> 150°<br>т.кип.            |
| 6          |  | Кр <sub>0,1</sub> 140°<br>т.кип.            |
| 7          |  | Кр <sub>0,1</sub> 130°<br>т.кип.            |
| 8          |  | Кр <sub>0,1</sub> 130°<br>т.кип.            |

Продолжение табл. 1

| 1  | 2                                                                                                                                |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8a |  <p>Т.пл. 42-50°</p>                            |
| 9  |  <p>Т.пл. 92-96°</p>                            |
| 10 |  <p>КР<sub>0,01</sub> 74°<br/>Т.кип.</p>        |
| 11 |  <p>Т.пл. 103-105°</p>                          |
| 12 |  <p>Т.пл. 54-58°<br/>Т.кип. 165°</p>           |
| 13 |  <p>Т.кип. 150°</p>                           |
| 14 |  <p>Т.кип. 180°</p>                           |
| 15 |  <p>Т.кип. 220°<br/>Воскообразный продукт</p> |
| 16 |  <p>Т.кип. 150°</p>                           |
| 17 |  <p>Т.кип. 150°</p>                           |
| 18 |  <p>Т.пл. 141-143°</p>                        |

Продолжение табл. 1

| 1                                                                                      | 2                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 19    | Т. кип. 150°                  |
| 20    | Т. пл. 110-112°               |
| 21    | Т. пл. 34°<br>Т. кип. 150°    |
| 22    | Т. кип. 150°                  |
| 23    | Т. пл. 68-71°<br>Т. кип. 210° |
| 24   | Маслянистая<br>жидкость       |
| 25  | Маслянистая<br>жидкость       |
| 26  | Маслянистая<br>жидкость       |
| 27  | Маслянистая<br>жидкость       |
| 28  | Т. пл. 38-41°                 |

Т а б л и ц а 2

| Фотоинициатор                                    | Необходимое число проходов (D) | Твердость по маятниковому прибору по Кенигу в зависимости от числа проходов (D) |          |          | Стабильность при хранении (дни) |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|---------------------------------|
| 1                                                | 4                              | 78 (4)                                                                          | 94 (6)   | 98 (8)   | > 30                            |
| 2                                                | 4                              | 101 (4)                                                                         | 114 (4)  | 116 (8)  | > 30                            |
| 3                                                | 4                              | 116 (4)                                                                         | 119 (8)  | 131 (8)  | > 30                            |
| 9                                                | 3                              | 95 (3)                                                                          | 101 (4)  | 103 (5)  | -                               |
| 17                                               | 3                              | 73 (5)                                                                          | -        | -        | -                               |
| 18                                               | 3                              | 95 (3)                                                                          | 102 (4)  | 107 (5)  | < 30                            |
| 24                                               | 4                              | 47 (3)                                                                          | 72 (4)   | 88 (5)   | < 30                            |
| d -Оксипропиофенон (сравнение)                   | 3                              | 68 (3)                                                                          | 75 (4)   | 87 (5)   | 1                               |
| d -Метилбензоин (сравнение)                      | 5                              | 49 (3)                                                                          | 69 (4)   | 91 (5)   |                                 |
| трет-Бутиловый эфир бензоина (прототип)          | 5                              | 93 (5)                                                                          | 106 (7)  | 113 (9)  | 30                              |
| 2-Фенил-ди-метокси-ацетофенон (сравнение)        | 6                              | 112 (6)                                                                         | 121 (8)  | 130 (10) | 30                              |
| п-Метил- d, d -диморфолиноацетофенон (сравнение) | 8                              | 92 (8)                                                                          | 100 (10) | 109 (12) | < 5                             |
| d, d -Диморфолиноацетофенон (сравнение)          | 17                             | 84 (17)                                                                         | 98 (19)  | -        | < 1                             |

Т а б л и ц а 3

| Фотоинициатор                           | Необходимое число проходов для получения прочной к стиранию пленки | Твердость по маятниковому прибору по Кенигу в зависимости от числа проходов (D) |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                       | 3                                                                  | 129 (3)                                                                         |
| 2                                       | 3                                                                  | 157 (3)                                                                         |
| Диэтоксияцетофенон (сравнение)          | 10                                                                 | 156 (10)                                                                        |
| трет-Бутиловый эфир бензоина (прототип) | 12                                                                 | 136 (12)                                                                        |
| 2-Фенилдиметоксиацетофенон (сравнение)  | 8                                                                  | 155 (8)                                                                         |

Т а б л и ц а 4

| Фотоинициатор | Необходимое число проходов для получения прочной к стиранию пленки | Твердость по маятниковому прибору по Кеннигу в зависимости от числа проходов (D) |         |          |
|---------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------|----------|
| 1             | 13                                                                 | 21 (13)                                                                          | 34 (15) | 62 (17)  |
| 2             | 8                                                                  | 20 (8)                                                                           | 31 (10) | 89 (12)  |
| 3             | 10                                                                 | 28 (10)                                                                          | 71 (12) | 109 (12) |

Т а б л и ц а 5

| Фотоинициатор | Скорость транспортировки, м/мин |      |
|---------------|---------------------------------|------|
|               | Воздух                          | Азот |
| 3             | 20                              | 100  |
| 4             | 20                              | 100  |
| 5             | 30                              | 100  |
| 6             | 30                              | 100  |
| 7             | 5                               | 80   |
| 8             | 5                               | 80   |
| 9             | 3,3                             | 80   |
| 10            | 20                              | 120  |
| 20            | 10                              | 90   |
| 21            | 20                              | 90   |

Продолжение табл. 6

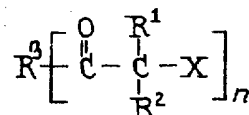
| Фотоинициатор | Твердость по маятниковому прибору, с |          |
|---------------|--------------------------------------|----------|
|               | 10 м/мин                             | 25 м/мин |
| 25            | 15                                   | 155      |
|               | 16                                   | 151      |
| 30            | 19                                   | 162      |
|               | 21                                   | 129      |
|               | 22                                   | 146      |
| 35            | 23                                   | 134      |
|               | 25                                   | 139      |
|               | 26                                   | 162      |
| 40            | 27                                   | 153      |
|               | 28                                   | 164      |

Т а б л и ц а 6

| Фотоинициатор | Твердость по маятниковому прибору, с |          |
|---------------|--------------------------------------|----------|
|               | 10 м/мин                             | 25 м/мин |
| 3             | 154                                  | 146      |
| 10            | 156                                  | 147      |
| 11            | 138                                  | 137      |
| 12            | 150                                  | 132      |
| 13            | 161                                  | 152      |
| 14            | 160                                  | 144      |

Формула изобретения

1. Фотополимеризующаяся композиция, включающая пленкообразующий компонент и фотоинициатор, отличающаяся тем, что, с целью повышения светочувствительности и стабильности композиции при хранении в темноте, в качестве фотоинициатора она содержит соединение общей формулы



где  $n$  - 1 или 2;

$R^3$  - фенил, тетрагидронафтил, или моно-, или дизамещенный на хлор, бром  $C_1$ - $C_4$ -алкил,  $C_1$ - $C_4$ -алкокси,  $C_1$ - $C_4$ -алкил-

тио, фенокси, если  $n=1$ , и  $R^3$  - фенилен-О-фенилен или фенилен-S-фенилен, если  $n=2$ ,  
 $X$  -  $NR^4R^5$ ,  $OR^6$   
 $R^1$  -  $C_1-C_6$ -алкил или  $CH_2CH_2COO-C_1-C_4$ -алкил;  
 $R^2$  - как  $R^1$  или вместе с  $R^1$  -  $C_4-C_5$ -алкилен;  
 $R^4$  и  $R^5$  -  $C_1-C_4$ -алкил или  $R^4$  и  $R^5$  вместе с атомом азота образуют пиперидиновое или морфолиновое кольцо;  
 $R^6$  - водород,  $C_1-C_6$ -алкил,  $C_3-C_6$ -алкоксиалкил,  $C_3-C_5$ -алкенил,  
 и дополнительно сшивающий агент - ди- или триакрилат при следующем соотношении компонентов, вес.ч.:

|                                 |        |    |
|---------------------------------|--------|----|
| Пленкообразующий компонент      | 55-90  |    |
| Ди- или триакрилат              | 10-30  | 20 |
| Фотоинициатор указанной формулы | 0,5-10 |    |

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что, с целью получения окрашенных изображений, она дополнительно содержит 20 вес.ч. пигмента и/или 0,5 вес.ч. вспомогательного средства, способствующего разливу.

Приоритет по признакам:

22.12.77 при  $R^1$  -  $C_1-C_6$ -алкил или  $CH_2CH_2COO-C_1-C_4$ -алкил;  
 $R^2$  - как  $R^1$  или вместе с  $R^1$  -  $C_4-C_5$ -алкилен;  
 $R^3$  - фенил или моно- или дизамещенный на хлор, бром  $C_1-C_4$ -алкил,  $C_1-C_4$ -алкокси,  $C_1-C_4$ -алкил-тио, если  $n=1$ , и  $R^3$  - фенилен-О-фенилен или фенилен-S-фенилен, если  $n=2$ ,  
 $X$  -  $NR^4R^5$ ,  $OR^6$ ;  
 $R^4$  и  $R^5$  -  $C_1-C_4$ -алкил или  $R^4$  и  $R^5$  вместе с атомом азота образуют пиперидиновое или морфолиновое кольцо,  
 $R^6$  - водород или  $C_1-C_6$ -алкил,  $C_3-C_6$ -алкоксиалкил,  $C_3-C_5$ -алкенил.  
 08.03.78 при  $R^3$  - замещенный фенокси;  
 18.09.78 при  $R^3$  - тетрагидронафтил, если  $n=1$ .

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Заявка ФРГ № 2107934, кл. 12 g 5/04, опублик. 1971.

Составитель А. Гольцев  
 Редактор Е. Папп Техред Л. Пекарь Корректор У. Пономаренко  
 Заказ 5684/80 Тираж 488 Подписное  
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
 по делам изобретений и открытий  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5  
 Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4