

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162468 B

(21) Patentansøgning nr.: 2277/84

(51) Int.Cl.⁵ G 03 F 7/031

(22) Indleveringsdag: 08 maj 1984

(41) Alm. tilgængelig: 10 nov 1984

(44) Fremlagt: 28 okt 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 maj 1983 GB 8312721 09 maj 1983 GB 8312722

(71) Ansøger: *E.I du Pont de Nemours and Company; Wilmington; Delaware 19898, US

(72) Opfinder: John Robert *Wade; GB, Rodney Martin *Potts; GB, Michael John *Pratt; GB

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

(54) **Strålingsfølsom plade belagt med en fotopolymeriserbar forbindelse, især til litografisk anvendelse**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 5379

(57) Sammendrag:

2277-84

Den strålingsfølsomme plade omfatter et substrat, der er overtrukket med et fotopolymeriserbart middel. Midlet omfatter en polymeriserbar forbindelse, der indeholder ethylenisk umættethed, en perester-fotoinitiator og eventuelt et optisk sensibiliseringsmiddel. Substratet kan være en plade af marmoreret og anodiseret aluminium, og pladen er anvendelig ved fremstilling af litografiske trykkeplader.

DK 162468 B

Opfindelsen angår strålefølsomme plader til fremstilling af litografiske trykplader.

Man kender strålingsfølsomme plader, der omfatter et strålingsfølsomt middel, der er overtrukket på et substrat.
5 Sådanne strålingsfølsomme plader anvendes til produktion af litografiske plader. Det er også kendt at overtrække strålingsfølsomme midler på et substrat, når man anvender midlerne som fotoresists.

Ved anvendelsen af strålingsfølsomme plader til fremstilling af litografiske trykplader exponeres midlet billedmæssigt for actinisk stråling, således at visse dele af midlet rammes af stråling og visse dele ikke rammes. Midlet er af en sådan art, at de af stråling ramte dele og de ikke af stråling ramte dele udviser forskellige opløseligheder i en fremkaldervæske. Den på billedmæssig måde exponerede plade fremkaldes derpå under anvendelse af væsken, således at man selektivt fjerner de mere opløselige dele og efterlader et billede, der består af de mindre opløselige dele. Billedet udgør det vandfrastødende, sværteoptagende trykkeareal af den litografiske trykplade, og det vandoptagende, sværtefrastødende ikke-trykkende areal af den litografiske trykplade består af overfladen af substratet, der afsløres under fremkaldelsestrinnet.
10
15
20

Man har anvendt mange forskellige strålingsfølsomme midler til at frembringe strålingsfølsomme plader. Det er kendt, at man som det strålingsfølsomme middel kan anvende en polymeriserbar forbindelse, der indeholder ethylenisk umættethed. I dette tilfælde polymeriserer midlet ved at blive udsat for bestråling i de dele, der er ramt af strålingen, og det bliver mindre opløseligt i opløsningsmidler for de dele af overtrækket, der ikke er ramt af bestråling. Den strålingsfølsomme plade er således negativt arbejdende.
25
30

I EP patentskrift nr. 0005379 er der beskrevet foto-polymeriserbare midler, der omfatter en komponent, der er i stand til at polymerisere efter initiering, og en initiator for komponenten som aktiveres ved stråling.

5 Komponenten kan være en forbindelse, der indeholder ethylenisk umættethed og benyttelsen af mange forskellige typer initiatorer er beskrevet. Peroxider er beskrevet som værende sådan en type initiator og to perestere er eksemplificeret som egnede peroxider.

10

Midlerne omfatter yderligere en farvedanner og en aktivator, der omfatter en protondonor og et carbo-nylhalogenid til at konvertere farvedanneren til et mørktfarvet produkt. Midlerne benyttes i form af tørre fotoresistfilm til fremstillingen af trykte kredsløb ved exponering for ultraviolet stråling. Der er intet forslag til, at peresteren kan være en keto-gruppe, der indeholder en perester, eller at midlet kan omfatte et optisk sensibiliseringsmiddel.

15

20 Det er opfindelsens formål at tilvejebringe nye strålingsfølsomme plader, der er baseret på polymeriserbare forbindelser, der indeholder ethylenisk umættethed.

Den strålingsfølsomme plade ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

25

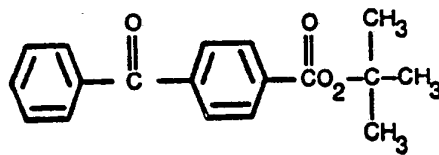
En særlig foretrukken udførelsesform for den strålingsfølsomme plade ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne.

I henhold til denne udførelsesform omfatter midlet generelt et optisk sensibiliseringsmiddel, dvs. et materiale, der kan udvide eller ændre det spektrale respons af det fotopolymeriserbare middel, således at det er responderende overfor den ønskede actiniske udstråling, f.eks.

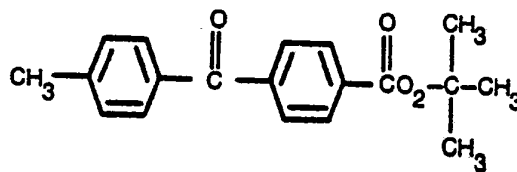
30

overfor den udstråling, der udsendes af en argon-ion-laser, eller overfor den stråling, der passerer gennem glasset af en ramme af den nedtrykkende type, der har en ultraviolet lyskilde. Eksempler på passende optiske sensibiliseringsmidler er coumariner og bis-coumariner (GB patentskrift nr. 1 578 662, US patentskrift nr. 147 552 og publiceret europæisk patentansøgning nr. 22188); α, β -umættede ketoner (GB patentskrift nr. 1 553 823, US patentskrift nr. 3 652 275, 4 162 161 og 4 268 667 og GB publicerede patentansøgning nr. 2 006 775); methinfarvestoffer (GB patentskrift nr. 1 566 405, US patentskrift nr. 2 732 301 og GB publiceret patentansøgning nr. 2 064 546); og pyryliumfarvestoffer (GB patentskrift nr. 1 023 377 og 1 566 405 og US patentskrift nr. 3 907 561 og 900 031).

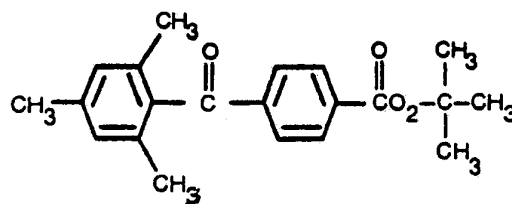
Særlig foretrukne initiatorer ifølge denne udførelsesform er:



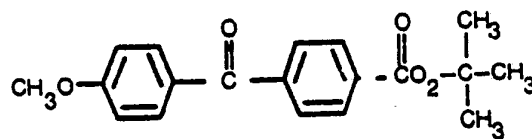
4-benzoyl-t-butylperbenzoat



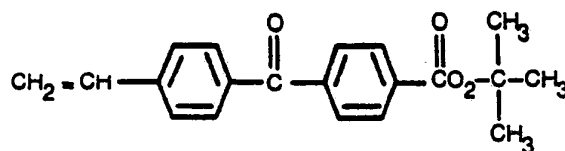
4-(1-methylbenzoyl)-t-butylperbenzoat



4-(2', 4', 6'-trimethylbenzoyl)t-butylperbenzoat



4-(1'-methoxybenzoyl)-t-butylperbenzoat



4-(1'-vinylbenzoyl)-t-butylperbenzoat

En særlig foretrukken udførelsesform for den strålingsfølsomme plade ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 4 angivne.

5 I det tilfælde, hvor cycloalkan(di)onkernen indeholder et heteroatom, kan dette f.eks. være N, S eller O, og i det tilfælde, hvor cycloalkan(di)onkernen er substitueret, kan substituenterne f.eks. være OH, alkyl eller aryl. I det tilfælde, hvor ring C er substitueret, kan substituenten f.eks. være alkyl, alkoxy eller $N R_6 R_7$, hvor R_6 og R_7 har de i det følgende angivne betydninger. Den nitrogenholdige heterocycliske ring, der er dannet af R_{15} og R_{14} , er fortrinsvis quinolin, benzoxazol, benzothiazol, benzoselenazol, naphthothiazol, naphthoselenazol eller benzo-2, 3-dihydroindol.

15 I krav 5 er formlerne 1 til 14 typiske perester-fotoinitiatorforbindelser, hvor Q repræsenterer (1b(krav 4)), formlerne 15 til 24 er typiske perester-fotoinitiatorforbindelser, hvor Q repræsenterer (2b), og formlerne 25 til 50 er typiske perester-fotoinitiatorforbindelser, hvor Q repræsenterer (3b).

20 En særlig foretrukken udførelsesform for den strålingsfølsomme plade ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 6 angivne.

25 I det tilfælde, hvor cycloalkan(di)onkernen indeholder et heteroatom, kan dette f.eks. være N, S eller O, og i det tilfælde, hvor cycloalkan(di)onkernen er substitueret, kan substituenten eller substituenterne være OH, alkyl eller aryl.

30 Formlerne 51 til 96 er typiske perester-fotoinitiatorforbindelser i henhold til den ovenfor anførte udførelsesform ifølge krav 6, hvor V og R_{10} i den generelle for-

mel sammen repræsenterer de ringradikaler, der er nødvendige til at komplettere en eventuelt substitueret cycloalkan(di)on-ring-kerne, der eventuelt kan omfatte et heteroatom, og som eventuelt kan være fusioneret til en aromatisk kerne.

De perester-fotoinitiator-forbindelser, der anvendes i henhold til udførelsesformerne i henhold til krav 4 og 6, udgør genstanden for vor samtidigt indleverede, sideløbende ansøgning.

10 Peresterforbindelserne kan fremstilles ved konvertering af passende carboxylsyrer ved to generelle metoder:

- 1) konvertering af syren til det tilsvarende syrechlorid ved reaktion med thionylchlorid, fulgt af reaktion mellem det isolerede syrechlorid og et hydroperoxid i nærværelse af triethylamin ved en temperatur under 5 °C.
- 2) konvertering af syren til det tilsvarende imidazolid ved reaktion med 1,1'-carbonyl-diimidazolid. Imidazolidet bliver derpå konverteret til peresteren in situ ved reaktion med et hydroperoxid ved en temperatur under 5 °C.

Passende carboxylsyre-præcursorer kan fremstilles på følgende måde:

Forbindelser med formlerne 1-4

25 Anthroquinon-2-carboxylsyrerne fremstilles ved konventionel oxidation af tilsvarende 2-methylanthroquinon, som beskrevet af Whitmore og Carnalon (Journal of the American Chemical Society 958, 51, 1929).

Forbindelser med formlerne 5-7

Passende syrer (fluorenon-2- og fluorenon-4-carboxylsyrer) kan rekvireres kommercielt fra Aldrich eller kan fremstilles (fluorenon-3-carboxylsyre) ved hjælp af den metode, der er beskrevet i Kruber (Ber, 1382, 65, 1932).

Forbindelser med formlerne 8-14

Passende thioxanthon- og xanthon-carboxylsyrer kan fremstilles ved de metoder, der er beskrevet i GB patentskrift nr. 2 050 378.

10 Forbindelser med formlerne 15-24

Passende præcursorer kan fremstilles ved at omsætte carboxy-aryl-ketoner med arylaldehyder under anvendelse af de metoder, der er beskrevet i US patentskrift nr. 4 162 162. Carboxy-arylketonerne kan fremstilles under anvendelse af de metoder, der er beskrevet af Allinger og Jones (Journal of Organic Chemistry 70,27, 1962).

Forbindelser 25-50

Disse forbindelser kan fremstilles under anvendelse af metoder, som er illustreret ved følgende typiske eksempler:

20 A) Fremstilling af forbindelsen med formel 25

Til en isafkølet opløsning af terephthaloyl-chlorid (2,33 g) i toluen (60 ml) tilsattes en opløsning af t-butylhydroperoxid (1,29 g, 80%) og triethylamin (1,22 g) i 1:1 diethylether/toluen (30 ml), dråbevis over 1 time. Temperaturen af den omrørte opløsning blev holdt under 5 °C under tilsætningen.

1,2-dimethylbenzothiazolium-p-toluen-sulphonat (3,35 g) blev tilsat til den før angivne opløsning efterfulgt af

en opløsning af triethylamin (2,33 g) i toluen (15 ml),
dråbevis over en halv time ved 10-15 °C. Reaktionsblan-
dingen blev omrørt i 2 timer ved stuetemperatur og blev
derpå filtreret. Filtraterne blev ekstraheret med fortyndet
5 saltsyre (ca. 1 M), vasket med vand og tørret over
vandfrit magnesiumsulfat. Fast produkt blev isoleret ef-
ter fjernelse af overskydende solvent fra de tørrede ex-
trakter på en roterende evaporator. Ved rekrystallisa-
tion af dette materiale i ethylacetat fremkom (1,4 g),
10 smp. 160 °C (dekomp.).

B. Fremstilling af forbindelsen med formel 27

4-t-butylperoxycarbonylbenzoyl-chlorid (BPCBC) blev frem-
stillet som beskrevet i det første afsnit af (A). Produk-
tet blev isoleret som en farveløs olie, der langsomt
15 størknede, når den blev opbevaret i køleskabet efter at
solvent var blevet afdampet fra filtratet af reaktions-
blandingen.

En blanding af 1,2-dimethylbenzo-selenazolium-p-tosylat
(1,78 g), BPCBC (2,75 g) og tørt pyridin (10 ml) blev op-
varmet på et vanddampbad i 2 timer. Den resulterende
20 blanding blev fortyndet til et volumen af 100 ml med to-
luen og holdt under omrøring, og opløsningen blev sepa-
reret fra en tjæreagtig remanens, der havde dannet sig.

Toluenopløsningen blev vasket med vand og derpå tørret
25 over magnesiumsulfat.

Produktet blev isoleret efter fjernelse af overskydende
solvent fra den tørrede opløsning på den roterende eva-
porator. Ved rekrystallisation af dette materiale i
ethyl-acetat fremkom et produkt med smeltepunkt 120 °C
30 (dekomp.).

C) Fremstilling af forbindelsen med formel 40

Til en under omrøring stående opløsning af 1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin (3,6 ml) i tørt toluen (20 ml) tilsattes dråbevis en opløsning af BPCBC (6,1 g) i tørt toluen (15 ml). Når tilsætningen var afsluttet, blev blandingen opvarmet til 60 °C og holdt på denne temperatur i 1,5 timer før filtrering. Efter afkøling til stuetemperatur blev toluenopløsningen ekstraheret med base og vasket med vand før tørring over magnesium-sulfat. Et rødt, fast stof fremkom ud fra toluenopløsningen efter fjernelse af solvent på en roterende evaporator. Ved rekrystallisation af dette materiale i chloroform/methanol fremkom et produkt med smeltepunkt 76 °C (dekomp.).

Forbindelser med formlerne 51-90

15 Passende carboxylsyre-præcursorer kan fremstilles ved base-katalyseret kondensation af arylaldehyder med cycloalkanoner eller aryl-ketoner som illustreret ved følgende præparationer.

2-(4'-carboxyl)-benzylidenindan-1-on

20 Indan-1-on (1,32 g) og 4-carboxylbenzaldehyd (1,50 g) blev tilsat til ethanol (15 ml). Den resulterende blanding blev opvarmet til tilbagesvaling før tilsætning af en 10% w/v vandig opløsning af natriumhydroxid (15 ml). Man fortsatte tilbagesvalingen i 1 time. Ved afkøling blev reaktionsblandingen hældt ud i 25 ml 1 M saltsyre til dannelse af et hvidt, fast stof, der blev opsamlet ved pumpen, vasket syrefrit med vand og tørret. Udbyttet af produkt var 2,54 g, smp. 208-211 °C (dekomp.).

4-(4'-dimethylaminocinnamoyl)-benzoesyre

4-acetylbenzoesyre (1,5 g) og 4-dimethylaminobenzaldehyd (1,38 g) blev opvarmet i 10% vandig kaustisk soda (35 ml) indtil de var opløst. Man lod opløsningen afkøle under
5 omrøring. Der dannedes en olie, der krystalliserede til dannelse af et rødbrunt fast stof (natriumsalt), der blev filtreret fra og konverteret til syren med varm 1 M eddikesyre. Produktet blev rekrystalliseret fra ethanol og havde et smeltepunkt på 246-249 °C.

10 Forbindelser med formlerne 91-96

Disse forbindelser kan fremstilles ud fra triphenyl-phosphonium-saltet af 4-(4'-brommethyl-benzoyl)-methylbenzoat, som kan fremstilles ved hjælp af den metode, der er beskrevet af Gupta et al (Journal Polymer Science 855 19 1981).
15 Metoderne til konvertering af phosphoniumsaltet til det sluttelige produkt er illustreret i de følgende eksempler.

Fremstilling af forbindelsen med formel 92i) fremstilling af 4-(4'-benzylidenbenzoyl)-methylbenzoat

Til en isafkølet opløsning af triphenylphosphoniumsolt af
20 4-(4'-brommethylbenzoyl)-methylbenzoat (17,85 g) i methanol (100 ml) tilsattes dråbevis en opløsning af natrium-methoxid (1,62 g) i methanol (40 ml), efterfulgt af benzaldehyd (3,3 g). Der dannedes et lyserødt bundfald. Man fortsatte omrøringen i 1/2 time ved stuetemperatur, før
25 bundfaldet blev opsamlet og vasket. Der opnåedes adskillige yderligere udbytter fra filtraterne. Produktet blev rekrystalliseret fra chloroform.

ii) Fremstilling af 4-(4'-benzylidenbenzoyl)-benzoesyre

Til en dispersion af 4-(4'-benzylidenbenzoyl)-methylbenzoat (4,07 g) i toluen (120 ml) tilsættes en opløsning af kaliumhydroxid (0,9 g) i methanol (20 ml). Den resulterende blanding blev omrørt i 72 timer ved stuetemperatur. Den resulterende suspension blev ekstraheret adskillige gange med vand, og de vandige portioner blev kombineret, filtreret og gjort sure med 1 M H_2SO_4 .

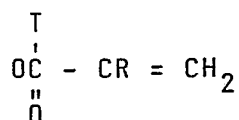
iii) Konvertering til benzoesyren

Til en isafkølet opløsning af 4-(4'-benzylidenbenzoyl)-benzoesyre (1,40 g) i THF tilsættes en opløsning af 1,1'-carbonyldiimidazol (0,7 g) i THF (10 ml), under omrøring. Efter 2 timer tilsættes langsomt en opløsning af t-butylhydroperoxid (0,5 g, 80%) i THF (10 ml). Omrøring blev fortsat i yderligere 1 time ved 0 °C, hvorefter opløsningen blev filtreret og solventet fjernet. Den resulterende olie blev rensed ved søjlekromatografi (silica) med dichlormethan som eluent. Den resulterende, farveløse olie størknede ved afkøling natten over til dannelsen af et produkt med et smeltepunkt på 72-76 °C.

I henhold til de i krav 4 og 6 angivne udførelsesformer for opfindelsen behøver optiske sensibiliseringsmidler generelt ikke at blive inkorporeret i det strålingsfølsomme middel. Når de er tilstede, kan sensibiliseringsmidlet sammen med perester-fotoinitiator-forbindelsen udgøre op til ca. 20% af midlets totale vægt. Det optimale indhold af sensibiliseringsmidlet er ca. 5 vægt-% af midlet. På lignende måde er perester-fotoinitiator-forbindelsen eventuelt tilstede i en mængde af ca. 5%.

Enhver additionspolymeriserbar forbindelse, der indeholder ethylenisk umættethed kan anvendes i det photopolymeriserbare middel i den strålingsfølsomme plade ifølge opfindelsen. Man foretrækker simple forbindelser, eller mo-

nomere, som de undertiden kaldes, indeholdende ethylenisk umættethed, samt polymere med endegrupper eller udragende grupper termineret med ethylenisk umættethed. Det er f.eks. tilstræbt, at betegnelsen "additionspolymeriserbar forbindelse" skal omfatte polymere, der har tilbagevendende enheder med strukturen



hvor T er enhver gruppe, der kan danne skelettet i en polymer, og R er hydrogen eller methyl.

10 Andre eksempler på brugbare additionspolymeriserbare forbindelser indeholdende ethylenisk umættethed omfatter monomere (meth)acrylater, (meth)acrylamider, allyl-forbindelser, vinylethere, vinylestere, N-vinyl-forbindelser, styrenere, acrylonitriler og crotonater. Mange eksempler på
15 hver af disse klasser er kendte, såsom f.eks. dem, der er sammenstillet i GB patent nr. 1 534 137.

En i høj grad foretrukken klasse af additionspolymeriserbare forbindelser omfatter (meth)acrylat-forbindelserne. Særligt anvendelige eksempler omfatter alkyl-(meth)acrylater med fra 1 til 30 og især 1 til 5 carbonatomer i alkyl-
20 kildelen, såsom methyl- og ethyl-(meth)acrylat; pentaerythritol-tri- og tetra-(meth)acrylater; estere af polyoler, herunder glycol-di(meth)acrylater, såsom tripropylenglycol-diacrylat, tetraethylenglycol-diacrylat og triethylenglycol-dimethacrylat; alkandiol-di(meth)acrylater; urethan-
25 (meth)acrylater, såsom reaktionsprodukterne af hydroxyl-gruppeholdige (meth)acrylater med di- eller poly-isocyanater; epoxy-(meth)acrylater; og blandinger af de før angivne.

Tilsætningen til det photopolymeriserbare middel af en polymer binder er ønskelig for at styrke midlet og for at forbedre adhæsionen af midlet til substratet. Typiske bindere er acryliske polymere, vinylacetat-polymere og novolak-harpikser. Mange eksempler på passende polymere er opført i patentlitteraturen, og der kan f.eks. henvises til US patent nr. 3 652 275 og 4 268 667 og GB publiceret patentansøgning nr. 2 006 775. Bindere kan foreligge i en mængde op til mængden af den polymeriserbare forbindelse.

Som bekendt bliver polymerisationen af vinylgrubeholdige monomere inhiberet ved tilstedeværelsen af oxygen. Det er derfor ønskværdigt, at man over overtrækket af det photopolymeriserbare middel tilvejebringer et barrierelag, som er transparent for stråling og også impermeabelt for oxygen. Et lag af polyvinylalkohol er særligt velegnet til dette formål.

Substratet kan være ethvert substrat, der konventionelt anvendes med photoresist eller ved produktion af litografiske trykplader, og et substrat dannet af marmoreret og anodiseret aluminium er særligt foretrukket.

De følgende eksempler skal illustrerer opfindelsen.

EKSEMPEL 1

En opløsning i ethylmethylketon af et photopolymeriserbart middel omfattende

3 vægtdele af dimethacrylatesteren af diglycidylether af bisphenol A,

1 vægtdel af en vinylacetat/crotonsyre-copolymer,

0,15 vægtdele 4-(2',4',6'-trimethyl-benzoyl)-t-butylperbenzoat, og

0,15 vægtdele Ethyl Michler's ketone,

blev hvirvelovertrukket på et lag af ad elektrokemisk vej marmoreret og anodiseret aluminium og tørret til dannelse

af en strålingsfølsom plade. Overtræksvægten var 1 g/m^2 .

Det tørrede overtræk blev overtrukket med poly(vinylalkohol) for at forhindre oxygeninhibering.

Den strålingsfølsomme plade blev exponeret gennem en
 5 Stouffer trinkile med kontinuerlig tone for ultraviolet
 lys (1/2 enhed fra en Berkey-Ascor ramme af den nedtryk-
 kende type) og derpå fremkaldt med en vandig opløsning
 indeholdende natriumpropanoat, natriumbenzoat og et over-
 fladeaktivt middel. Det fremkaldte billede fra den resul-
 10 terende litografiske trykplade havde en trinkilde med
 karakteren fast 3, hale 7.

Når trykpladen blev anordnet på en trykpresse, frem-
 bragte den mange tilfredsstillende kopier.

EKSEMPEL 2

15 Eksempel 1 blev gentaget under anvendelse af de fire al-
 ternative optiske sensibiliseringsmidler, der er anført
 i det følgende, og de fremkaldte billeder fra de resul-
 terende trykplader udviste de nedenfor viste trinkildeaf-
 løsninger.

20	<u>Sensibiliseringsmiddel</u>	<u>fast/hale</u>
	2-benzoylmethylen-3- methylnaphthothiazolin	4 , 9
	2-dibenzoylmethylen-3- methylbenzoselenazolin	2 , 7
25	7-diethylamino-4-methyl-coumarin	3 , 7
	3-carboethoxy-7-diethylamino- coumarin	2 , 7

Når trykkepladerne anordnedes på en trykkepresse, frembragte de mange tilfredsstillende kopier.

EKSEMPEL 3

5 Man gentog eksempel 1 under anvendelse af 4(1-methoxybenzoyl)-t-butyl-perbenzoat som initiator. Lignende resultater opnåedes med undtagelse af, at den strålingsfølsomme plade var følsommere, idet der ved fremkaldelse frembragtes en trinkile med karakteren fast 5, hale 9.

EKSEMPEL 4

10 Eksempel 1 blev gentaget, med undtagelse af, at Ethyl Michler's keton blev erstattet med 0,15 vægtdele 2,6-bis(4'-diethylaminobenzyliden-)cyclohexanon som optisk sensibiliseringsmiddel, og pladen exponeret i 20 sekunder for lys fra en xenonbue gennem et Wratten 45 filter, 15 der transmitterer lys i området 440-540 nm. Det fremkaldte billede havde en trinkile med karakteren fast 5, hale 13. Når dette sensibiliseringsmiddel blev udeladt fra overtrækket, frembragte den resulterende plade ikke noget billede, når den blev exponeret under lignende betingelser.

EKSEMPEL 5

20 Man gentog eksempel 4 under anvendelse af t-benzoyl-t-butylperbenzoat som initiator og de fire alternative optiske sensibiliseringsmidler, der er angivet i det følgende. De fremkaldte billeder udviste de trinkileaflysninger, der er vist i det følgende:

<u>Sensibiliseringsmiddel</u>	<u>fast/hale</u>
3,3'-diethyloxacarbocyanin-iodid	6 , 15
3,3'-diethyl-9-methyloxacarbocyanin-iodid	3 , 10
3,3'-9-triethyloxacarbocyanin-iodid	4 , 13
3,3'-carbonylbis(7-diethyl-amino-courmarin	4 , 12

EKSEMPEL 6

Et stykke af ad elektrokemisk vej marmoreret og anodiseret aluminium blev hvirvelovertrukket med en opløsning i ethyl-methylketon af et photopolymeriserbart middel omfattende:

- 5 3 vægtdele af dimethacrylatesteren fra eksempel 1,
 0,15 vægtdele af Ethyl Michler's keton, og
 0,15 vægtdele af perester-initiatoren fra eksempel 1

Der påførtes intet oxygen-inhiberende lag. Den resulterende strålingsfølsomme plade blev exponeret under en Stouffer trinkile på en Laserite 65R laser-exponeringsenhed (EOCOM Corporation) med en Argon-ion-laser emitterende ved 351,1 nm og 363,8 nm. Exponeringsenergien var 2mJcm^{-2} . Efter fremkaldelse som i eksempel 1 opnåede man en trinkileaf-løsning med karakteren fast 2, hale 9.

15 EKSEMPEL 7

Man gentog eksempel 1 to gange under anvendelse af et aromatisk urethan-acrylat (EBECRYL 210) og et polyester-acrylat (EBECRYL 810) som den polymeriserbare forbindelse. (EBECRYL er et varemærke fra ucb s.a. fra Drogenbus, Belgium). Der opnåedes lignende resultater.

20 EKSEMPEL 8

For at sammenligne egenskaberne af forbindelserne med for-
mel 1 til 96 gentog man eksempel 1 under anvendelse af
strålingsfølsomme plader fremstillet i henhold til eksem-
pel 1, men med initiatoren erstattet med forbindelserne 1
25 til 96. De resultater, der er opnået i hvert enkelt til-
fælde, er vist i den følgende tabel, der også angiver det
optiske sensibiliseringsmiddel (hvis et sådant anvendes)
og exponeringsbetingelserne.

De optiske sensibiliseringsmidler, der er angivet i tabellen, er som følger:

- 5
- EMK = Ethyl Michler's ketone
 BNTZ = 2-benzoylmethylen-3-methylnaphthothiazolin
 DOC1 = 3,3'-diethyloxacarbocyanin-iodid.

Exponeringsbetingelserne var:

- 10
- A = 1/2 enhed på Berkey-Ascor ramme
 B = 20 sekunder for Xe-bue gennem Wratten 45 filter (transmission 440 - 540 nm)
 C = 20 sekunder for Xe-bue gennem Wratten 47 filter (transmission 400 - 500 nm).

15

Alle exponeringer blev udført gennem en Stouffer trinkile. Den angivne absorptionsbølglængde er den længste stråling med en absorptionsstop.

TABEL

Initiator-formel	Optisk sensibiliseringsmiddel	Exponeringsring	Trinkile fast hale	Absorptions (nm)
1	EMH	A	3 , 9	324
2	"	"	3 , 9	323
3	"	"	2 , 8	328
3	DOC 1	B	3 , 9	
4	"	B	1 , 7	396
5	EMH	A	4 , 9	352
6	"	"	0 , 5	343
7	"	"	0 , 4	345
8	"	"	3 , 8	350
9	NONE	"	4 , 10	396
10	"	"	5 , 12	404
11	"	"	6 , 12	418

Initiator formel	Optisk sensibili- serings- middel	Expone- ring	Trinkile fast hale	Absorbans (nm)
12	NONE	A	8 , 13	400
13	"	"	0 , 7	388
14	"	"	1 , 8	406
15	"	C	6 , 12	441
16	"	"	7 , 13	432
17	"	"	7 , 12	465
18	"	"	2 , 7	486
19	"	"	8 , 13	451
20	"	"	9 , 14	462
21	"	"	4 , 10	439
22	"	"	2 , 7	422
23	"	"	3 , 7	440
24	"	"	7 , 12	433
25	"	A	10 , 14	397
26	"	"	4 , 9	396
27	"	"	2 , 5	394
28	"	"	12 , 18	401
29	"	A (5 enhed)	2 , 5	373
30	"	A	9 , 13	395
31	"	"	3 , 8	392
32	NONE	A	8 , 13	404
33	"	A	4 , 9	378
34	"	"	5 , 11	385
35	"	"	3 , 7	382
36	"	"	9 , 13	397
37	"	"	11 , 16	398
38	"	"	8 , 14	406
39	"	"	3 , 9	380
40	"	"	10 , 14	395
41	"	"	11 , 15	395
42	"	"	2 , 8	417
43	"	"	3 , 7	398
44	"	"	3 , 7	397

Initiator formel	Optisk sensibili- serings- middel	Expone- ring	Trinkile fast hale	Absorbans (nm)
45	NONE	A(5 enhed)	9 , 14	409
46	"	"	7 , 13	407
47	"	"	2 , 7	398
48	"	"	2 , 6	372
49	"	"	5 , 11	395
50	"	"	0 , 5	404
51	BNTZ	"	5 , 11	304
52	"	"	1 , 8	312
53	"	"	0 , 5	300
54	"	"	2 , 7	340
55	"	"	2 , 8	298
56	"	"	3 , 9	301
57	"	"	1 , 7	296
58	"	"	2 , 9	311
59	"	"	4 , 11	299
60	"	"	6 , 12	378
60	NONE	"	3 , 9	378
62	BNTZ	"	4 , 11	311
62	"	"	1 , 6	315
63	BNTZ	A	1 , 7	323
64	"	"	1 , 7	303
65	"	"	4 , 11	317
66	"	"	3 , 8	
67	"	"	1 , 6	
68	"	"	3 , 8	
69	"	"	5 , 10	8
70	"	"	2 , 7	98
71	"	"	2 , 8	112
72	"	"	4 , 11	341
73	"	"	1 , 7	306
74	"	"	2 , 8	311
75	"	"	2 , 8	313
76	"	"	4 , 11	322
77	"	"	0 , 6	311
78	"	"	0 , 5	

Initiator formel	Optisk sensibili- serings- middel	Expone- ring	Trinkile fast hale	Absorbans (nm)
79	NONE	B	2 , 7	443
80	NONE	A	3 , 8	406
81	"		3 , 9	364
81	EMK		6 , 11	364
82	"	"	3 , 9	308
83	"	"	1 , 7	300
84	NONE	"	2 , 8	402
85	"	"	4 , 11	400
86	"	B	2 , 9	425
87	"	"	5 , 12	448
88	"	"	3 , 10	477
89	EMK	A	4 , 10	328
90	NONE	"	3 , 9	386
91	EMK	"	6 , 12	308
92	"	"	5 , 9	312
93	"	"	3 , 8	341
94	NONE	A	5 , 10	400
94	"	B	7 , 12	400
95	"	A	6 , 11	412
95	"	B	9 , 14	412
96	"	A	4 , 10	428
96	"	B	8 , 13	428

EKSEMPEL 9

Eksempel 1 blev gentaget. med undtagelse af, at mængden af initiator blev forøget til 0,3 vægtdele. Det fremkaldte billede havde en trinkile med karakteren fast 12, hale 16.

EKSEMPEL 10

En opløsning i ethylmethylketon af et photopolymeriserbart middel omfattende:

5 3 vægtdele af dimethacrylatesteren af diglycidylether af bisphenol A,
1 vægtdel af en vinylacetat/crotonsyre-copolymer, og

10 0,15 vægtdele af photoinitiatoren med formel (25) blev hvirvelovertrukket på en plade af marmoreret og anodiseret aluminium og tørret til dannelse af en strålingsfølsom plade. Overtræksvægten var 1 g/m^2 .

Det tørrede overtræk blev overtrukket med poly(vinylalkohol) for at forhindre oxygeninhibering.

15 Den strålingsfølsomme plade blev exponeret gennem en Stouffer trinkile med kontinuerlig tone for ultraviolet lys (0,03 enheder) fra en Berkey-Ascor ramme af den nedtrykkende type og fremkaldt med en vandig opløsning, der indeholder natrium-propanoat, natriumbenzoat og et overfladeaktivt middel. Det fremkaldte billede af den resulterende litografiske trykkeplade havde en trinkile med
20 karakteren fast 10, hale 14.

EKSEMPEL 11

25 Eksempel 10 blev gentaget med undtagelse af, at opløsningen også indeholdt 0,15 vægtdele Ethyl Michler's keton optisk sensibiliseringsmiddel. Det fremkaldte billede havde en trinkile med karakteren fast 11, hale 18.

EKSEMPEL 12

Eksempel 10 og 11 blev gentaget under anvendelse af photoinitiatoren med formel 26.

Der opnås lignende resultater som dem fra eksempel 10 og 11.

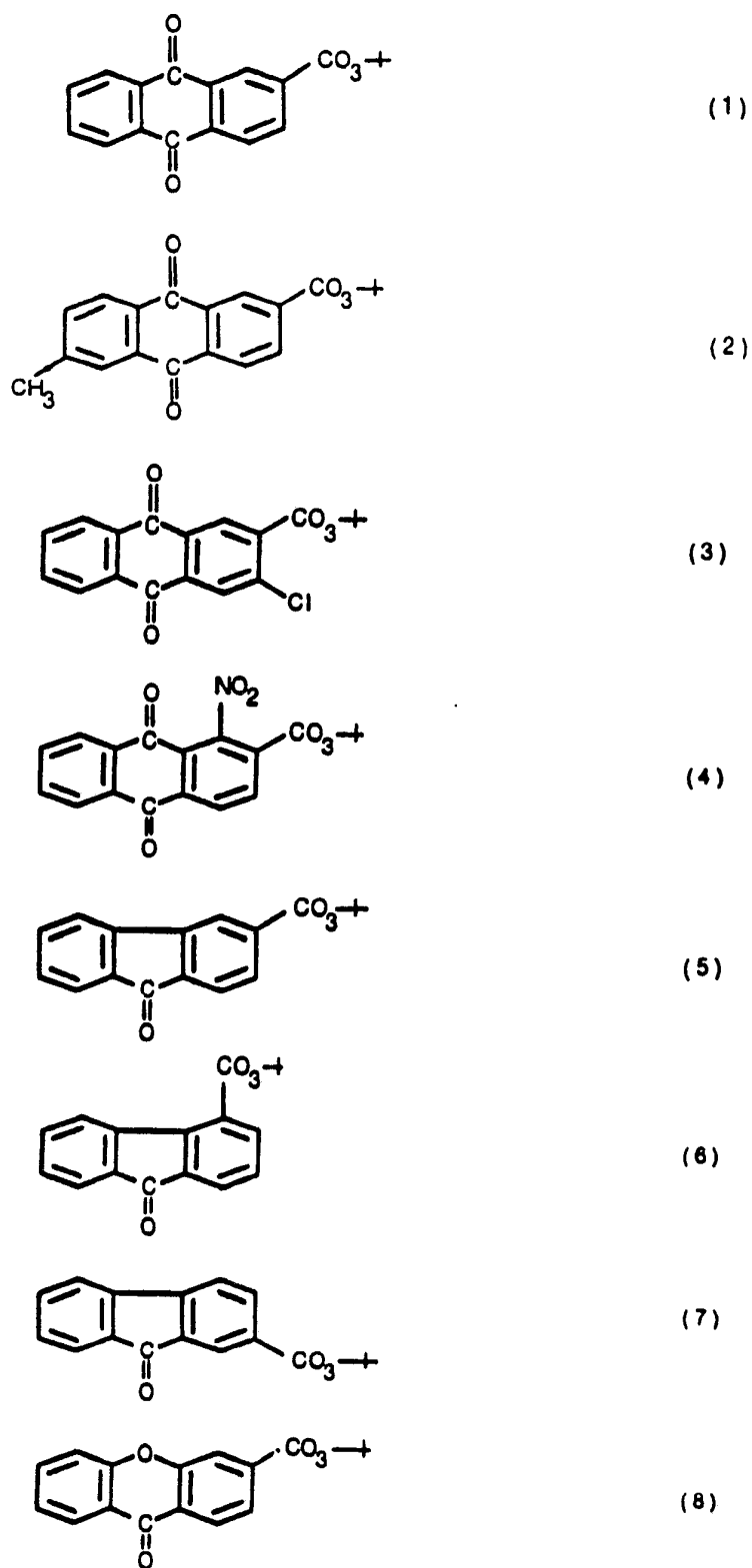
EKSEMPEL 13

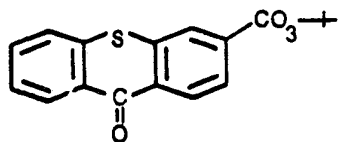
5 Et stykke marmoreret og anodiseret aluminium blev hvirvel-
overtrukket til en vægt af 1 g/m^2 med en opløsning i ethyl-
methyketon af et photopolymeriserbart middel omfattende
3 vægtdele af den monomere fra eksempel 10, 1 vægtdel
phthaloyleret poly(vinylbutyral), og 0,15 vægtdele af
initiatoren med formel 94.

10 Den resulterende strålingsfølsomme plade blev exponeret
gennem en Stouffer trinkile i 20 sekunder for lys fra en
xenon-bue gennem et Wratter 45 filter, som transmitterer
lys i området 440 - 540 nm. Det fremkaldte billede af den
15 resulterende litografiske trykplade havde en trinkilde
med karakteren fast 9, hale 14.

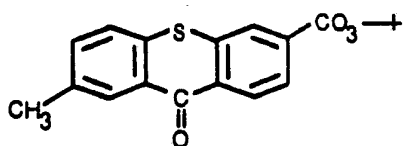
EKSEMPEL 14

Eksempel 13 blev gentaget med undtagelse af, at den strå-
lingsfølsomme plade blev exponeret med en Laserite 65R
laser exponeringsenhed (EOCOM Corporation) med en Argon-
20 ion-laser, der emitterer ved 488 nm. Exponeringsenergien
var 5 mJcm^{-2} . Efter fremkaldelse opnåede man en trinkile-
aflæsning på fast 3, hale 8.

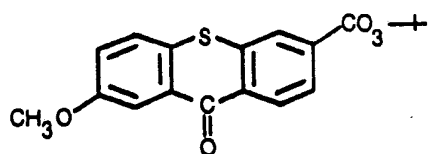




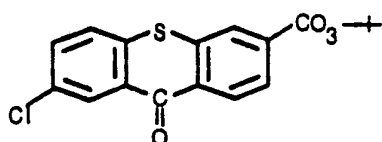
(9)



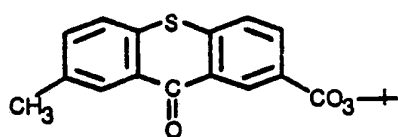
(10)



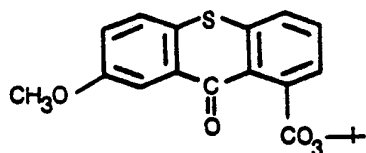
(11)



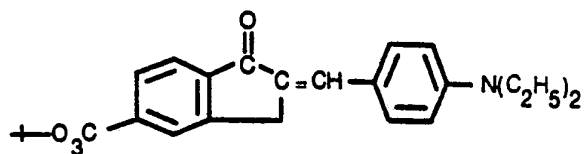
(12)



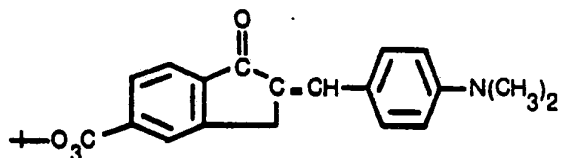
(13)



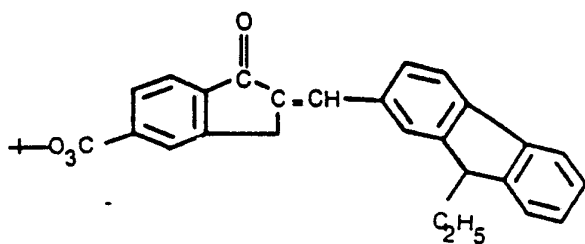
(14)



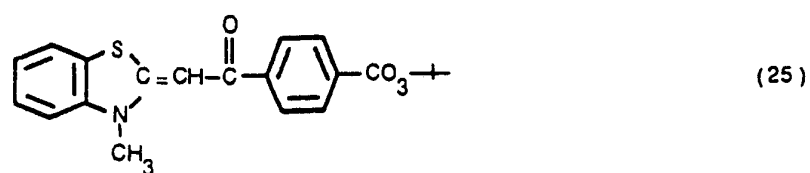
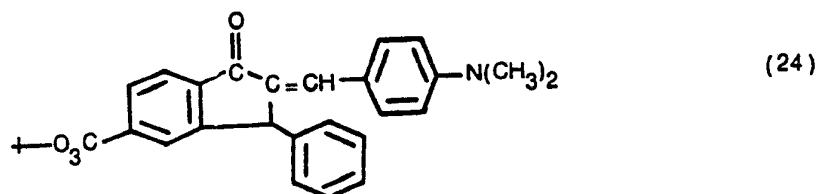
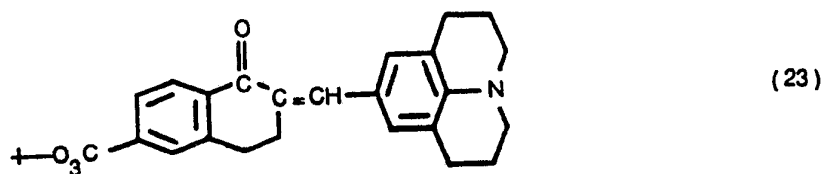
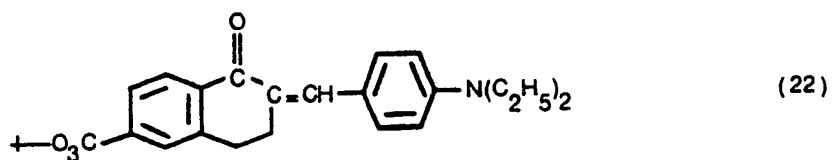
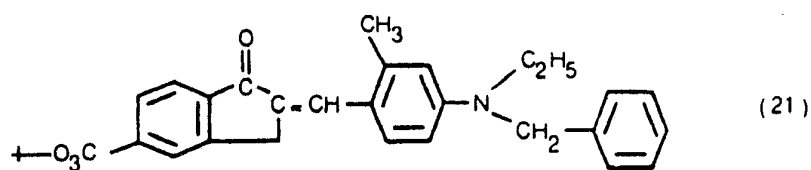
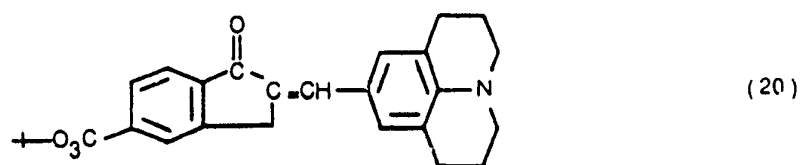
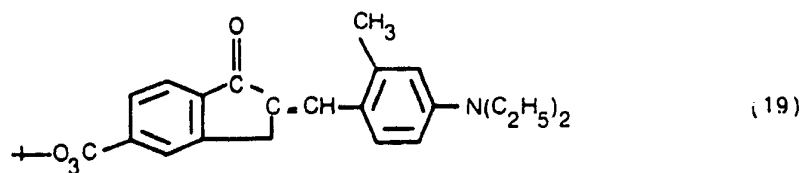
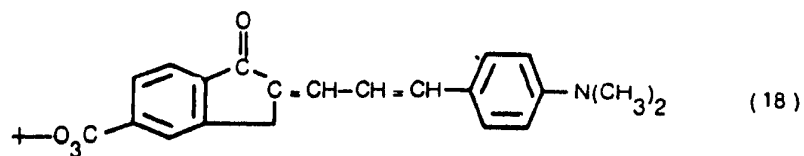
(15)

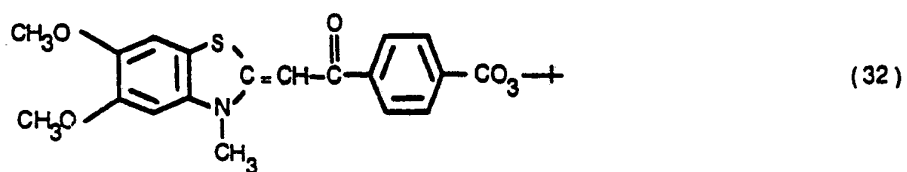
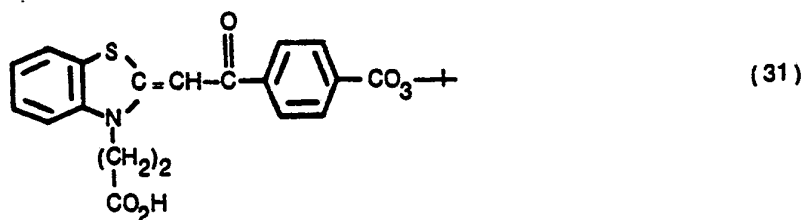
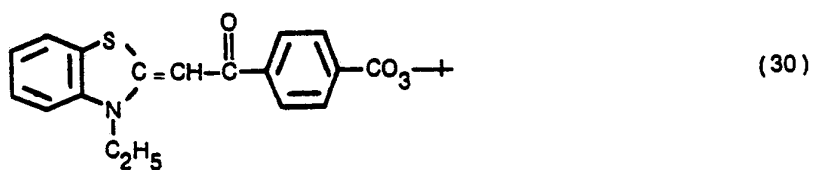
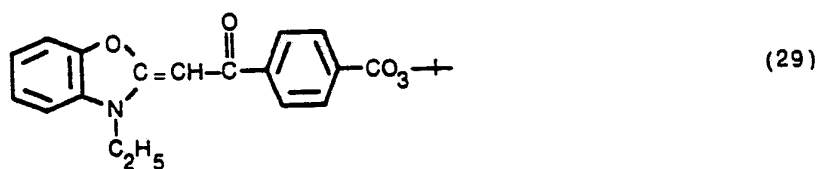
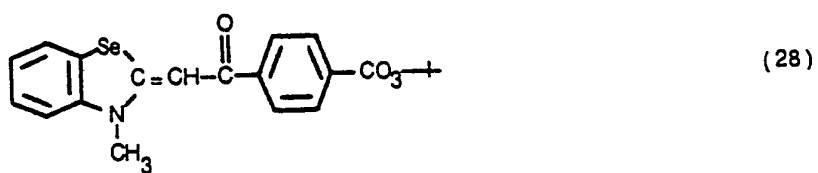
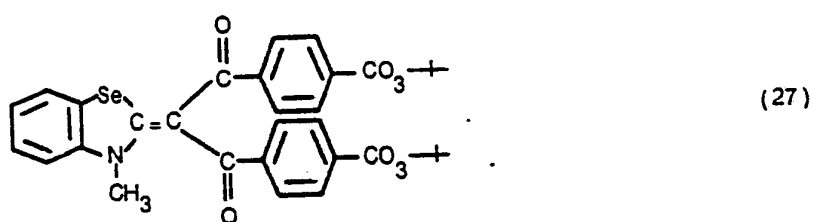
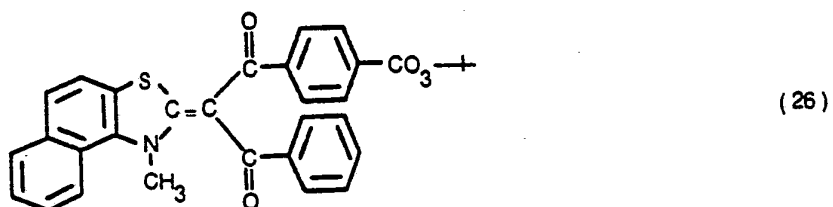


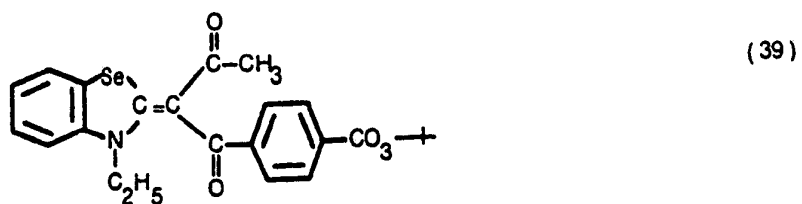
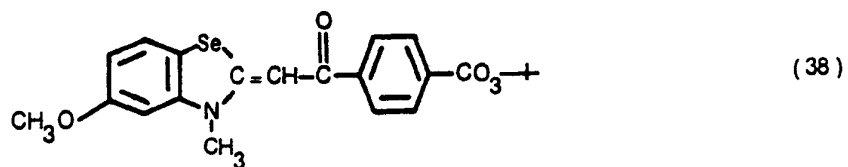
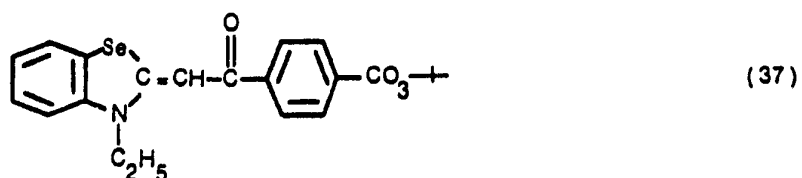
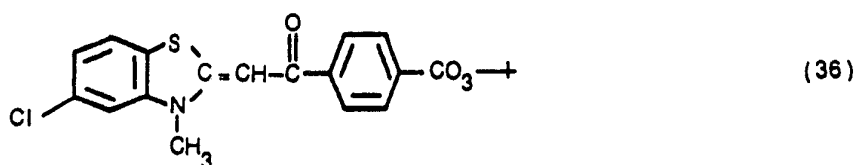
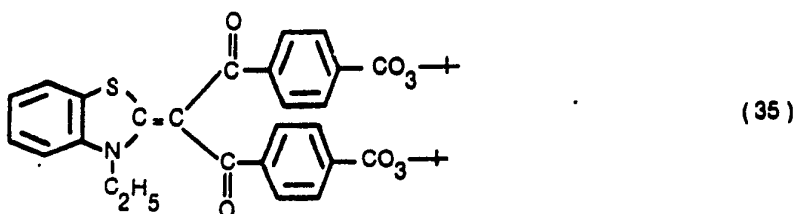
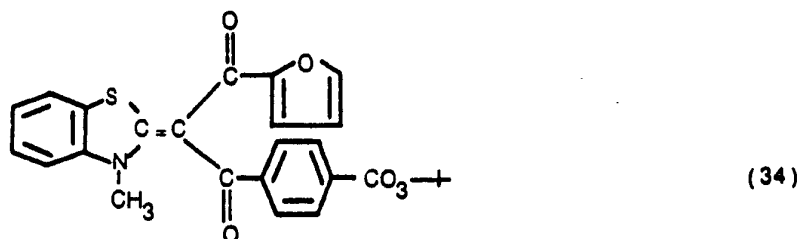
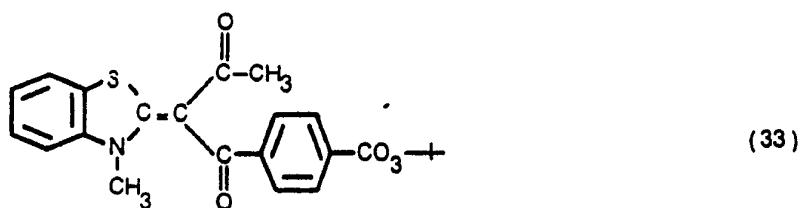
(16)

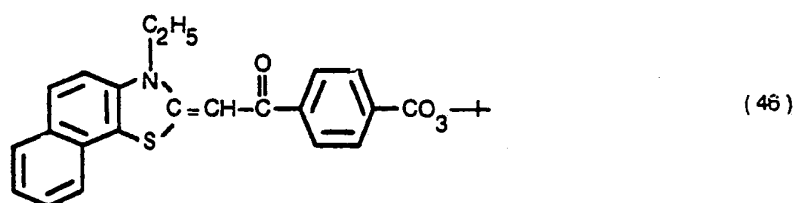
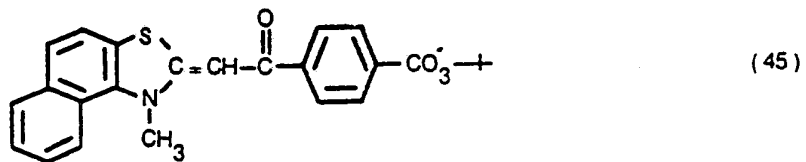
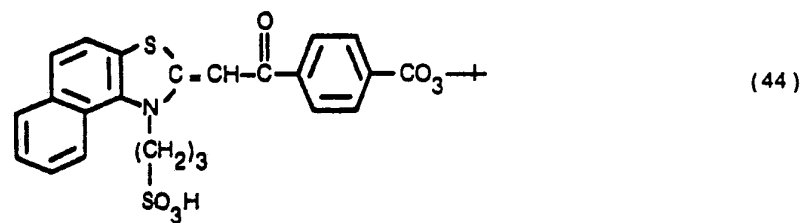
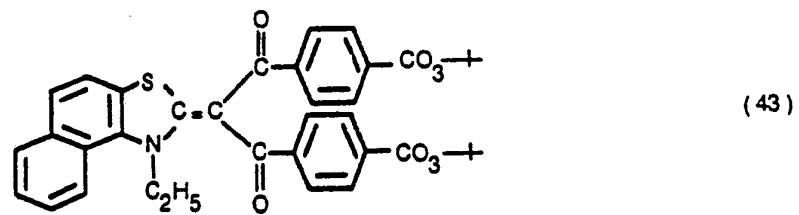
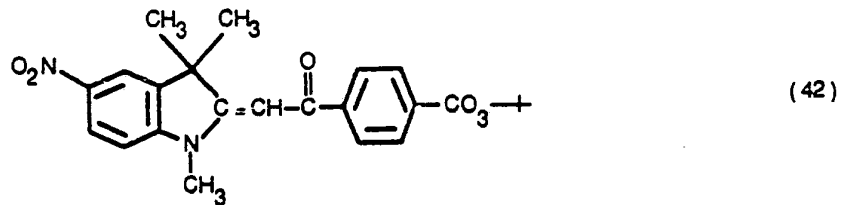
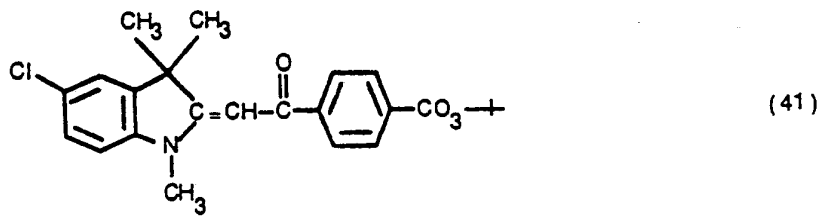
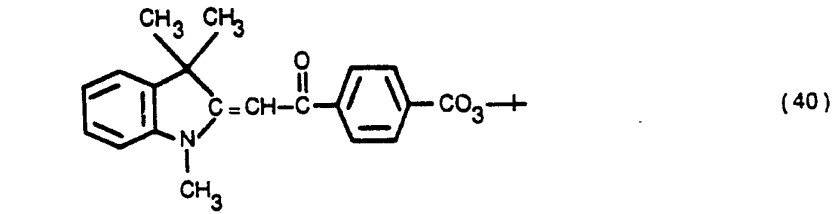


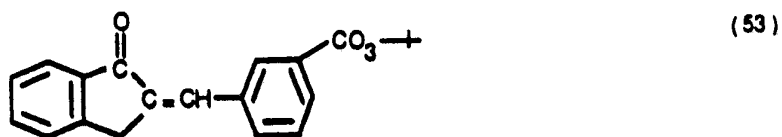
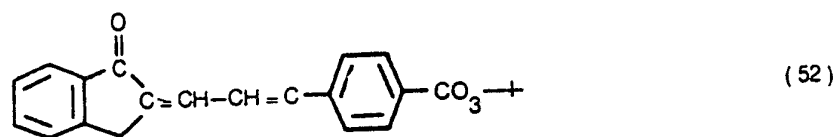
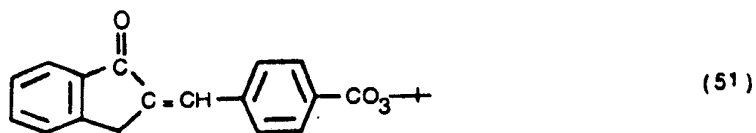
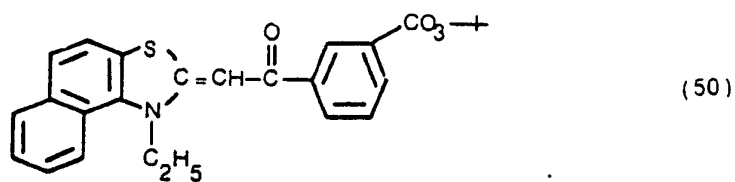
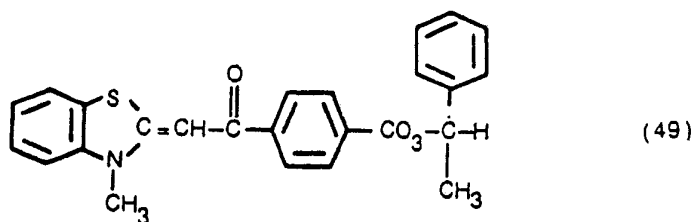
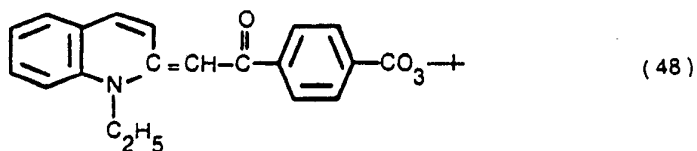
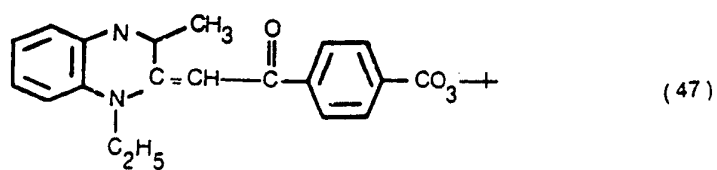
(17)

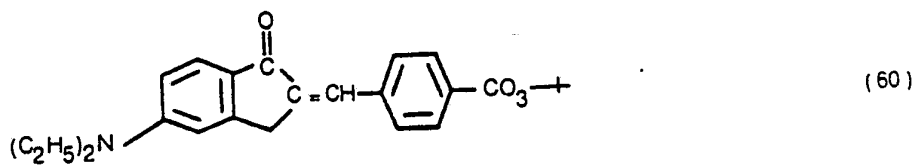
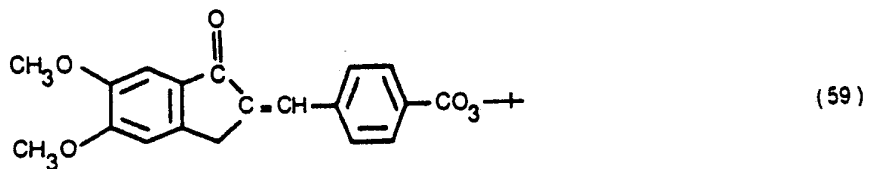
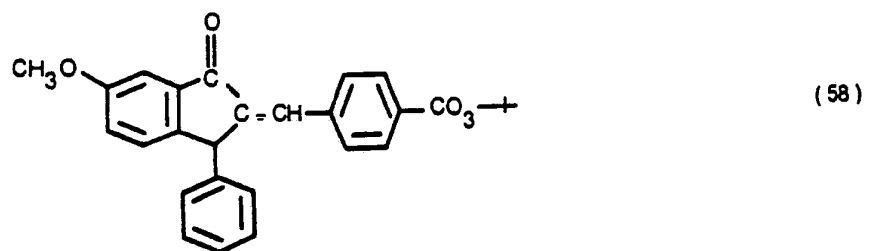
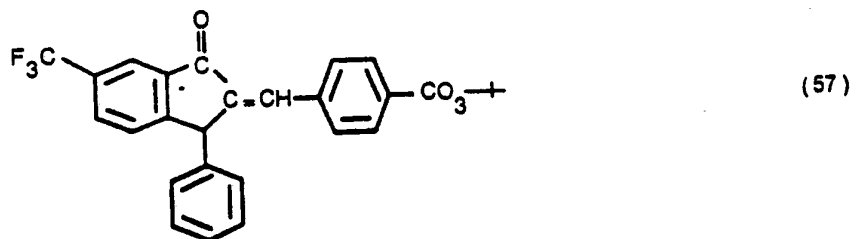
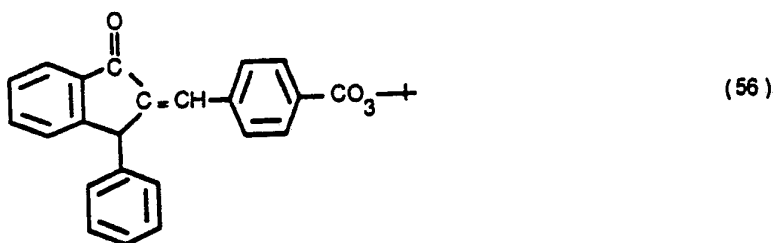
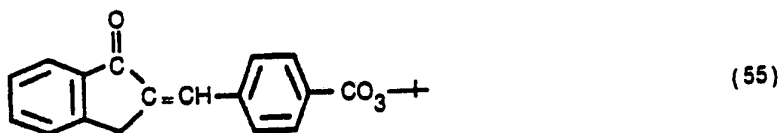
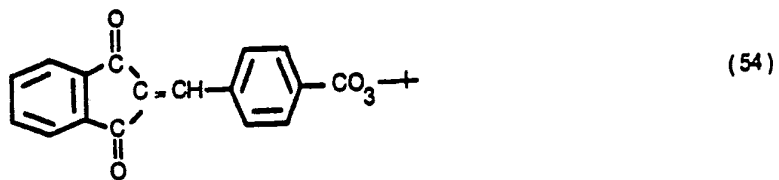


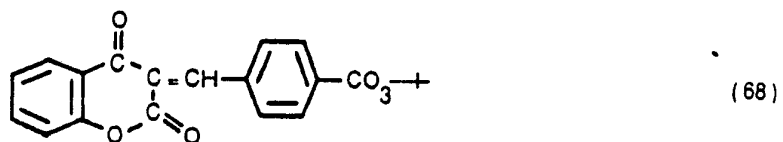
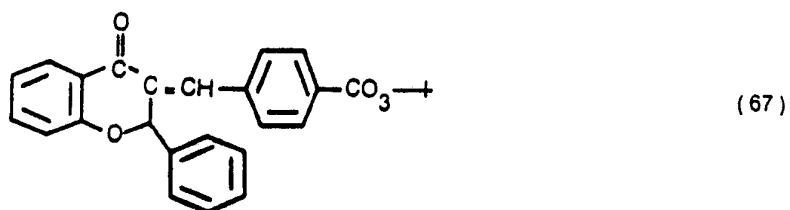
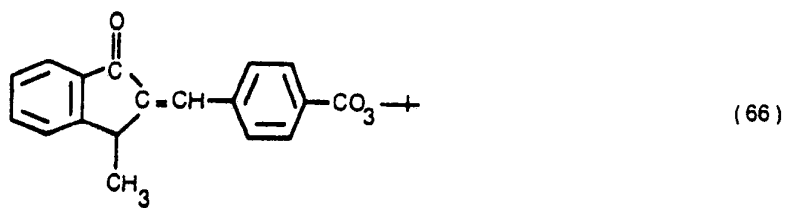
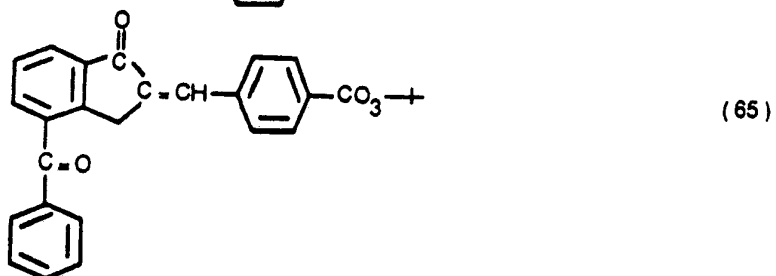
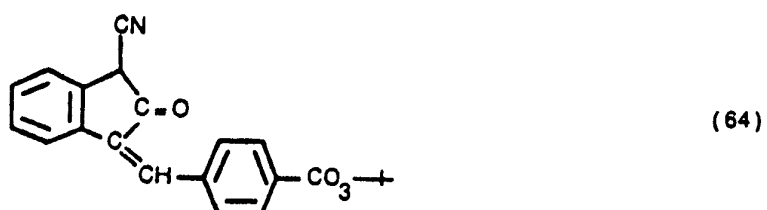
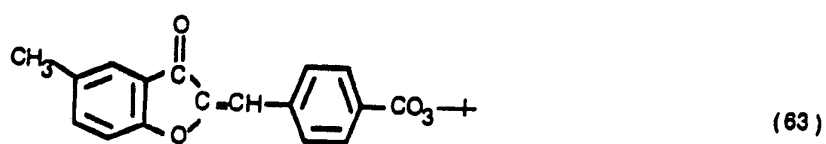
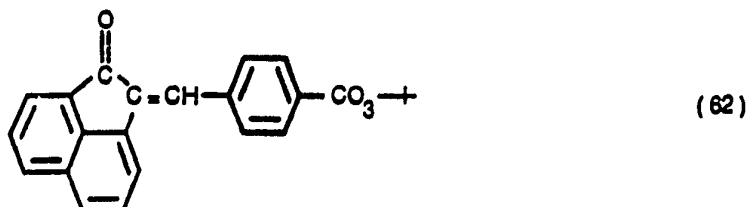
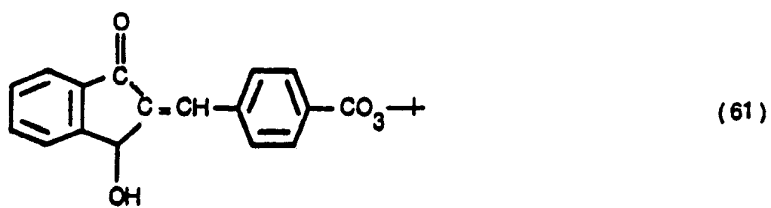


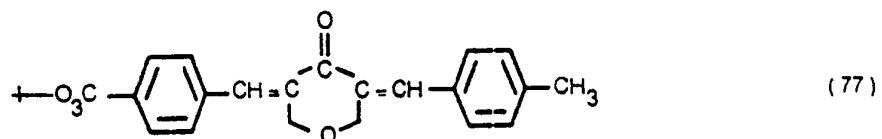
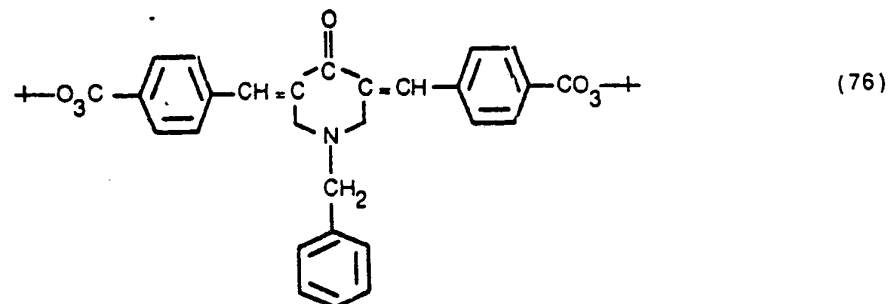
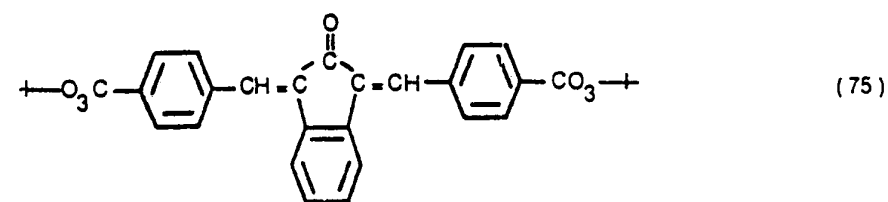
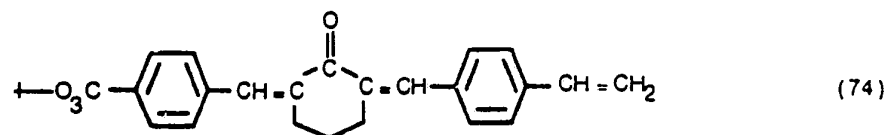
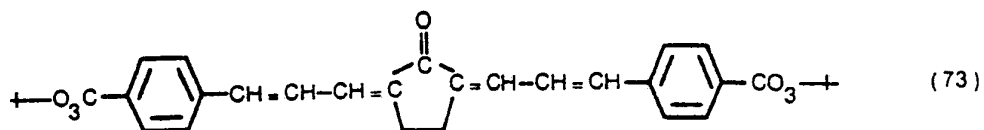
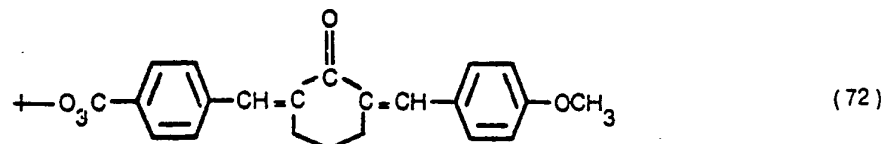
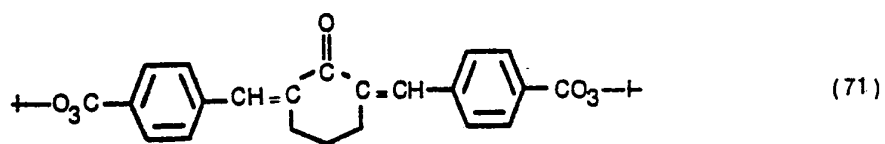
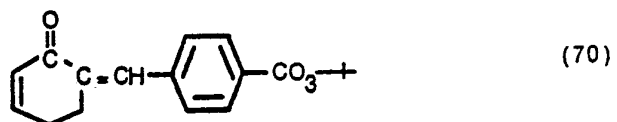
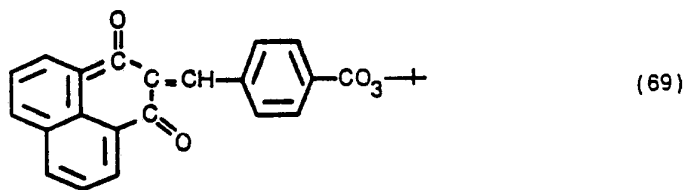


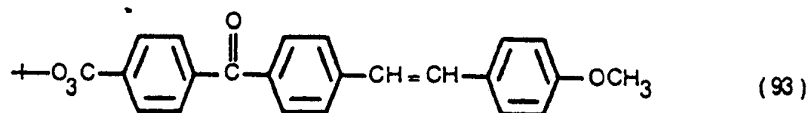
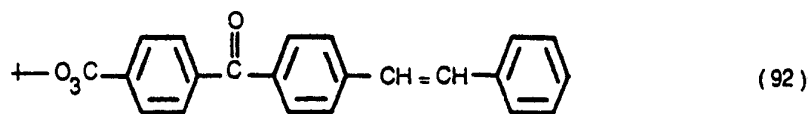
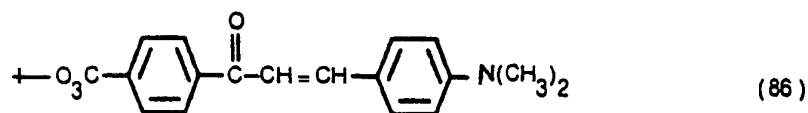
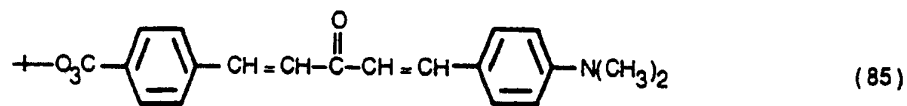
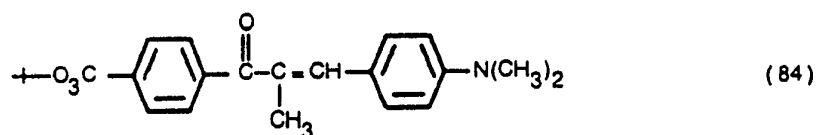
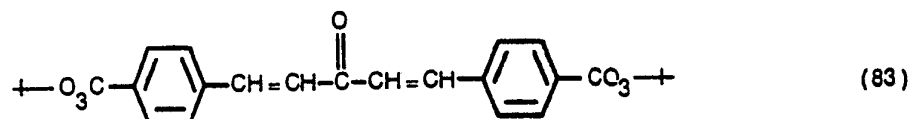
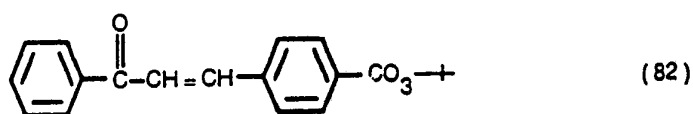
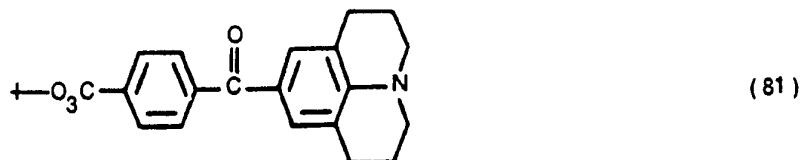
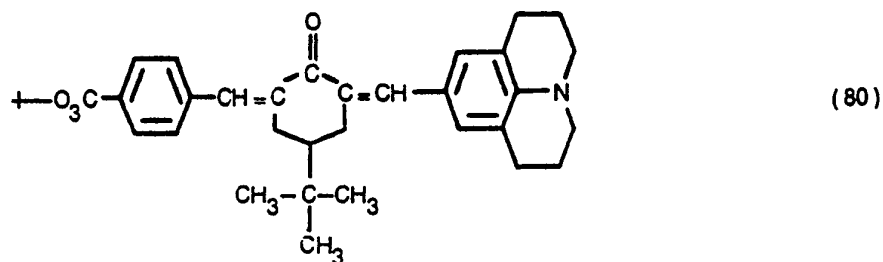
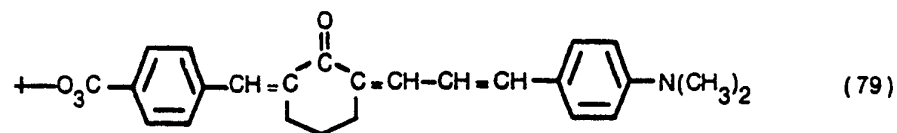
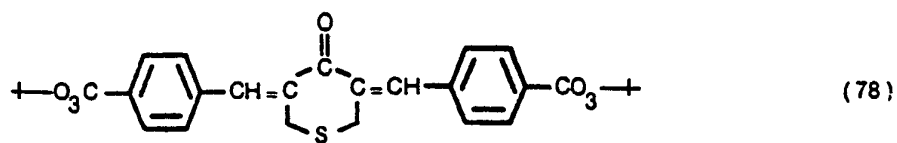








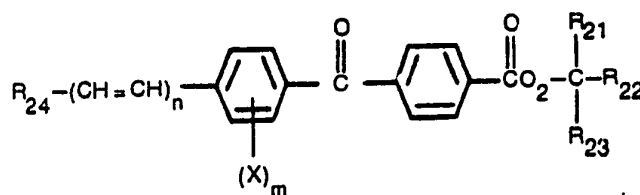




P a t e n t k r a v:

1. Strålingsfølsom plade, som omfatter et substrat, der er overtrukket med et photopolymeriserbart middel, der omfatter mindst én polymeriserbar forbindelse med ethylenisk umættethed og en peresterforbindelse, der ved exponering af midlet for stråling initierer polymerisationen af den polymeriserbare forbindelse, k e n d e t e g n e t ved, at peresterforbindelsen indeholder en ketongruppe.

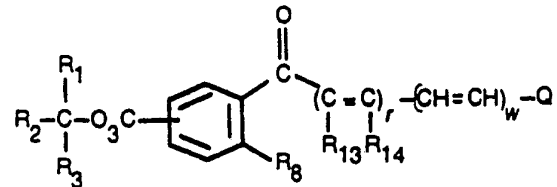
2. Strålingsfølsom plade ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at midlet omfatter et optisk sensibiliseringsmiddel, og at peresterforbindelsen har formlen



hvor $n = 0$ eller 1 ; $m = 0$ eller 1 ; R_{24} i tilfælde af, at $n = 0$, er hydrogen, eventuelt substitueret alkyl eller alkoxy eller et polymert skelet; R_{24} i tilfælde af, at $n = 1$, er hydrogen eller eventuelt substitueret alkyl; R_{21} , R_{22} og R_{23} , som kan være ens eller forskellige, hver for sig er hydrogen, eventuelt substitueret alkyl eller eventuelt substitueret aryl; og X repræsenterer eventuelt substitueret alkyl eller eventuelt substitueret alkoxy.

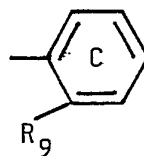
3. Strålingsfølsom plade ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at peresterforbindelsen er 4-benzoyl-t-butylperbenzoat; 4-(1-methyl-benzoyl)-t-butylperbenzoat; 4-(2',4',6'-trimethylbenzoyl)-t-butylperbenzoat; 4-(1'-methoxybenzoyl)-t-butylperbenzoat; eller 4-(1'-vinylbenzoyl)-t-butylperbenzoat.

4. Strålingsfølsom plade ifølge krav 1, kendt e t g-
n e t ved, at peresterforbindelsen har den almene for-
mel I



5 hvori R_1 , R_2 og R_3 , som kan være ens eller forskellige,
repræsenterer H, eventuelt substitueret alkyl eller even-
tuelt substitueret aryl; r og w , der kan være ens eller for-
skellige, er 0 eller 1; hvor Q - såfremt r og w begge
er 0 - er

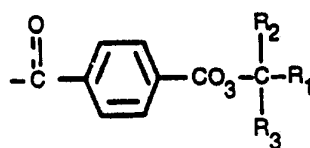
10



15

20

hvor R_8 og R_9 , taget sammen, repræsenterer $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $>\text{C}=\text{O}$,
 $-\text{CH}_2-$ eller en enkelt binding, og hvor ring C eventuelt
er substitueret; hvor Q - såfremt $r = 1$, R_{14} er H, og
 R_8 og R_{13} sammen repræsenterer de ringradikaler, der
er nødvendige til at komplettere en eventuelt substitueret
cycloalkan(di)on-kerne, som eventuelt kan omfatte et
heteroatom og eventuelt kan være fusioneret til en aroma-
tisk kerne - er et eventuelt substitueret aromatisk eller
heterocyclisk radikal (2b), og Q - såfremt $w = 0$, $r = 1$,
 R_8 er H, og R_{13} er H, acyl, heterocyclylcarbonyl, aroyl
eller

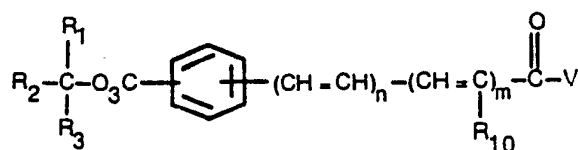




5 hvor R_{12} er eventuelt substitueret alkyl og R_{15} og R_{14} , taget sammen, er de ringradikaler, som er nødvendige til at komplettere en 5- eller 6-leddet nitrogenholdig ring, der eventuelt kan være fusioneret til en eventuelt substitueret aromatisk kerne.

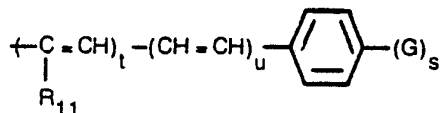
5. Strålingsfølsom plade ifølge krav 4, kendt gennemt ved, at peresterforbindelsen har en af formlerne 1 til 50.

10 6. Strålingsfølsom plade ifølge krav 1, kendt gennemt ved, at peresterforbindelsen har den almene formel II



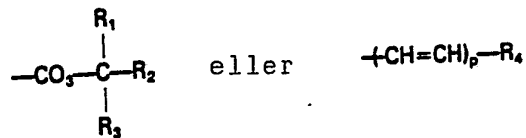
15 hvor R_1 , R_2 og R_3 har de før angivne betydninger; m og n , som er ens eller forskellige, er lig 0 eller 1; R_{10} er H eller eventuelt substitueret alkyl; og V enten er

(1)

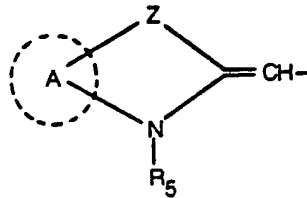


20 hvor R_{11} repræsenterer H, eventuelt substitueret alkyl, eller sammen med R_{10} de ringradikaler, der er nødvendige for at komplettere en eventuelt substitueret cycloalkan-(di)onkerne, som eventuelt kan omfatte et heteroatom og eventuelt kan være fusioneret til en aromatisk kerne;

t, u og s, som kan være ens eller forskellige, er 0 eller 1, med det forbehold, at m, n, s, t og u ikke alle er lig 0; og G repræsenterer



- 5 hvor p er lig 0, 1 eller 2; og R_4 repræsenterer
 (1a) et eventuelt substitueret arylradikal
 (2a) et eventuelt substitueret heteroradikal
 (3a)



- 10 hvor A repræsenterer en aromatisk kerne; Z repræsenterer O, S eller Se; R_5 repræsenterer H, eventuelt substitueret alkyl eller eventuelt substitueret phenyl;
 (4a) med det forbehold, at m, n, t, u og p alle er 0,



- hvor R_6 og R_7 , der kan være ens eller forskellige, repræsenterer H, eventuelt substitueret alkyl, eventuelt substitueret aryl eller en alkylkæde $-(CH_2)_x-$ hvor x er 2, 3 eller 4, covalent bundet til den deroptil stødende ring, eller
 20 (5a) med det forbehold, at m, n, t, u og p ikke alle er 0, H, eventuelt substitueret alkyl, eventuelt substitueret alkoxy, eventuelt substitueret phenoxy, et polymert skelet, eller N, R_6 , R_7 , hvor R_6 og R_7 har de før angivne betydninger,
 25

eller (2)

5 taget sammen med R_{10} , de ringradikaler, der er nødvendige for at komplettere en eventuelt substitueret cycloalkan(di)-on-ring-kerne, som eventuelt kan omfatte et heteroatom og eventuelt kan være fusioneret til en aromatisk kerne.

7. Strålingsfølsom plade ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at peresterforbindelsen har en af formlerne 51 til 96.

10 8. Strålingsfølsom plade ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den polymeriserbare forbindelse, der indeholder ethylenisk umættethed er et acrylat eller methacrylat.

15 9. Strålingsfølsom plade ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det polymeriserbare middel omfatter et polymert bindemiddel.

10. Strålingsfølsom plade ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at substratet er marmorert og anodiseret aluminium.