

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160907 B

(21) Patentansøgning nr.: 5550/86

(51) Int.Cl.⁵ G 03 F 7/033

(22) Indleveringsdag: 20 nov 1986

(41) Alm. tilgængelig: 22 maj 1987

(44) Fremlagt: 29 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 nov 1985 DE 3541162

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

(72) Opfinder: Gerhard *Hoffmann; DE, Horst *Koch; DE, Guenther *Schulz; DE

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

(54) **Fotosensitive optegnelsesmaterialer med elastomere podocopolymerisat-bindemidler samt reliefforme fremstillet på basis deraf**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

5550-86

Optegnelsesmaterialerne, der er fremkaldelige i vandige opløsningsmidler og som omfatter a) et polymert bindemiddel, b) en fotoinitiator og c) fortrinsvis yderligere forligelige fotopolymeriserbare monomere, indeholder som polymert bindemiddel et fortrinsvis i vand opløseligt polyalkylenoxid-vinylester-podocopolymerisat, der er forsæbet eller delforsæbet og eventuelt derefter delforestret eller omestret, og som indeholder alkylenoxid-, podede alkylenoxid-, vinylalkohol- og vinylester-strukturenhederne i bestemte mængder og forhold. De elastomere podocopolymerisater og dermed fremstillede optegnelsesmaterialer tjener til fremstilling af reliefforme, især trykforme til flexotryk. De her omhandlede bindemidler er opløselige eller dispergerbare i vandige opløsningsmidler og er let fremstillelige.

Opfindelsen angår i vandige opløsningsmidler fremkaldelige fotosensitive optegnelsesmaterialer indeholdende et i et vandigt opløsningsmiddel opløseligt eller dispergerbart elastomert bindemiddel, eventuelt dermed forligelige
5 fotopolymeriserbare monomere samt en fotoinitiator til fremstilling af reliefforme, især trykforme til flexotryk.

Fotosensitive optegnelsesmaterialer med elastomere bindemidler, fotopolymeriserbare monomere og fotoinitiatorer
10 er f.eks. beskrevet i DE-OS 3 012 841, US-PS 4 415 649, US-PS 3 825 430 og E-PS 104 751. Med disse fremstillede flexotrykplader lader sig efter billedmæssig belysning dog kun fremkalde ved hjælp af større andele af organiske opløsningsmidler. I US-PS 4 247 624 beskrives ganske vist
15 fotofølsomme elastomere blandinger til fremstilling af flexografiske trykplader, der som bindemiddel indeholder vandopløselige elastomere på basis af carbaminererede polyvinylalkoholderivater, men disse elastomere er dog
20 vanskeligt fremstillelige og isolerbare.

Det er opfindelsens formål at tilvejebringe elastomere polymere bindemidler til fototværbindelige eller fotopolymeriserbare optegnelsesmaterialer, der er fremkaldelige
25 i vandige opløsningsmidler, hvilke bindemidler er opløselige eller dispergerbare i vandige opløsningsmidler, er let fremstillelige og frembringer reliefforme til flexotryk, herunder avis-flexotryk, med fordelagtige egenskaber.

30 Optegnelsesmaterialerne ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Herved opfyldes opfindelsens formål.

35 De modificerede podocopolymerisater, der anvendes ifølge opfindelsen, fremstilles i første trin ved polymerisation

af vinylestere i nærværelse af polyalkylenoxider og en initiator for den radikaliske polymerisation i sådanne mængdeforhold, der fremgår af de angivne mængdeangivelser hvad angår sammensætningen af strukturenhederne. Som vinylestere kommer de sædvanlige vinylestere af alifatiske monocarboxylsyrer med 2 til 18 C-atomer i betragtning, fortrinsvis vinylacetat. Som polyalkylenoxider kommer fortrinsvis copolymere af propylenoxid og ethylenoxid med mindst 50 mol-% ethylenoxid og især polyethylenoxider i betragtning. Ved de copolymere kan alkylenoxid-enhederne være statistisk fordelt eller foreligge i form af blokke, idet de f.eks. kan danne blokcopolymerisater af ethylenoxid og propylenoxid. Den gennemsnitlige molekylvægt efter antal af velegnede polyalkylenoxider ligger i almindelighed ved ca. 1.000 til 100.000, fortrinsvis ved ca. 4.000 til 50.000.

Som initiatorer for den radikaliske polymerisation kan man anvende de kendte initiatorer i sædvanlige mængder, f.eks. peroxider som diacetylperoxid, dibenzoylperoxid, succinylperoxid, di-tert.butylperoxid, dilaurylperoxid, tert.-butylperbenzoat eller tert.-butylhydroperoxid, desuden azobisisobutyronitril eller blandinger af kendte initiatorer. Man foretrækker benzoyl- og laurylperoxid. Initiatorerne anvendes i mængder på mellem ca. 0,1 og 10 vægt-%, især mellem 0,2 og 2 vægt-%, og fortrinsvis i mængder mellem 0,5 og 1,5 vægt-%, beregnet i forhold til mængden af vinylester.

Som polymerisationstemperatur af vinylesteren i nærværelse af polyalkylenoxiderne vælges fortrinsvis en temperatur mellem 50 og 150 °C, især mellem 80 og 120 °C. Med henblik på fremstilling af podepolymerisaterne kan polyalkylenoxiderne opløses i vinylesteren og efter tilsætning af initiatoren polymeriseres kontinuerligt eller diskontinuerligt. Det har især vist sig fordelagtigt at gennemføre podecopolymerisationen af vinylesteren i nær-

værelse af polyalkylenoxidet på en sådan måde, at monomerkoncentrationen under polymerisationen forbliver så ringe som muligt. Dette kan med fordel foregå sådan, at man bringer polyalkylenoxiderne til at foreligge, at man opvarmer dem til polymerisationstemperatur, og at man
5 langsomt tilsætter en blanding af vinylester og initia-
tor, enten trinvist eller fortrinsvis kontinuerligt. Et
tilløb ved 90 °C i løbet af ca. 2-6 timer har vist sig
fordelagtigt. Det har vist sig gunstigt at gennemføre po-
10 depolymerisationen i fravær af et opløsningsmiddel, og
det foretrækkes at gennemføre den i smeltet polyalkylen-
oxid. De resulterende podecopolymerisater har i alminde-
lighed en K-værdi i henhold til H. Fikentscher på 10 til
200, fortrinsvis på 20 til 100 (bestemt i 1 vægt-% opløs-
15 ning af ethylacetat ved 25 °C). I det resulterende pode-
copolymerisat skal antallet af de ikke-podede alkylen-
oxidstrukturenheder (n) være overvejende i sammenligning
med antallet af de podede (m), men m skal dog mindst være
2. Den molære mængde af den påpodede vinylester skal i
20 almindelighed være mellem 1/3 af og 4 gange den molære
mængde af alkylenoxidstrukturenhederne i det forelagte
polyalkylenoxid, især 30-60 mol-% af podecopolymerisatet.

Derpå kan estergrupperne i det resulterende podecopoly-
25 merisat på kendt måde helt eller delvist forsæbes ved
tilsætning af en base, såsom natriumhydroxid eller ka-
liumhydroxid, eller ved tilsætning af syre, hvor man ved
forsøbning eller delforsøbning også skal forstå en om-
estring, ved hvilken der opstår vinylalkohol-struktur-
30 enheder. Omsætningen med 0,02 til 2% natriumhydroxid
(beregnet i forhold til mængden af anvendt vinylester)
som katalysator i 20 til 60 vægt-% methanolisk opløsning
af podecopolymerisatet ved 20-30 °C har vist sig at være
fordelagtigt. Den derved opståede gel opløses ved tilsæt-
35 ning af vand, og derpå bliver katalysatoren neutra-
liseret, f.eks. med eddikesyre.

Den tilstræbte forsæbningsgrad retter sig foruden af arten af det foreliggende polyalkylenoxid og arten af den foreliggende vinylester frem for alt af den ønskede opløselighed i vandige opløsningsmidler eller i vand. I almindelighed andrager forsæbningsgraden mindst 50 mol-%, fortrinsvis ca. 65 til 99 mol-% af vinylester-strukturenhederne i podecopolymerisatet. Fortrinsvis andrager andelen af $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^2$ -vinylestergrupper under 20 og især under 10 mol-%.

10

Hvis man ønsker fremstilling af podecopolymerisater, der udviser laterale, olefinisk umættede grupper, og på denne måde muliggør fototværbindingen af podecopolymerisaterne eller ved samtidig anvendelse af fotopolymeriserbare monomere accelererer disse, er det hensigtsmæssigt, at man efter forsæbningen eller den partielle forsæbning af podecopolymerisatet indfører sådanne grupper som sidegrupper i den polymere ved omsætning af hydroxylgrupper i vinylalkohol-strukturenhederne med olefinisk umættede forbindelser, der udviser reaktive grupper, der er omsættelige med hydroxylgrupper. Dette kan f.eks. foregå ved omsætning med estere, et chlorid eller fortrinsvis et anhydrid af en olefinisk umættet carboxylsyre, såsom acrylsyre, methacrylsyre, crotonsyre eller maleinsyre. Der skal i denne henseende henvises til angivelserne i DE-OS 31 44 905 og DE-OS 33 22 993 eller beskrivelsen af en analog forestring i f.eks. US-PS 2 929 710 og 3 427 161, GB-PS 834 337 eller DE-OS 15 22 359. Selvom mængden af de således indførte laterale dobbeltbindinger bestemmes af den ønskede vandopløselighed af bindemidlets anvendelsesformål, har podecopolymerisater med et indhold af ca. 2 til ca. 15 mol-% af acryl- og/eller methacrylatergrupper som bindemiddel for med vand fremkaldelige optegnelsesmaterialer især vist sig at være fordelagtige. De lader sig ved et højere indhold af umættede dobbeltbindinger sammen med fotoinitiatorer anvende som fototværbindingelige optegnelsesmaterialer, også uden eller kun

35

med en meget ringe tilsætning af fotopolymeriserbare monomere.

De podocopolymerisater, der anvendes ifølge opfindelsen, har elastomere egenskaber, dvs. de har en glastemperatur på under 20 °C, og fortrinsvis under 0 °C. De polymere muliggør gummielastiske (entropielastiske) formændringer. De udviser efter 100% forlængelse og påfølgende afspænding en rest forlængelse på under 30 % og fortrinsvis under 20%, f.eks. 10-20%. Trækspænding for 100% forlængelse, dvs. forlængelse til den dobbelte længde, andrager fortrinsvis under 10⁷ Pa. Særligt velegnede podocopolymerisater udviser en brudforlængelse på mindst 100%, fortrinsvis mindst 150%. Det er naturligvis muligt at anvende dem i blanding med andre, dermed forligelige polymere bindemidler til optegnelsesmaterialer.

Ved de foretrukne udførelsesformer forarbejdes polymerbindemidlerne i blanding med mindst en med polymerbindemidlet forligelig fotopolymeriserbar olefinisk umættet forbindelse under tilsætning af en fotoinitiator til fotofølsomme optegnelsesmaterialer. Ved betegnelsen "forligelig" menes herved den evne hos forskellige komponenter, at de kan forblive dispergeret i hinanden uden at frembringe en væsentlig spredning af aktinisk lys. Blandinger af uforligelige komponenter bliver meget uklare. Velegnede monomere med en eller flere fotopolymeriserbare olefinisk umættede dobbeltbindinger er f.eks. de forligelige mono- og di-acrylater og -methacrylater med mindst divalente alkoholer, såsom ethylenglycol, di-, tri-, tetra- eller polyethylenglycoler, de sidste fortrinsvis med 10 til 15 ethylenglycolenheder, 1,3-propandiol, glycerol, 1,1,1-trimethylolpropan, 1,2,4-butantriol eller pentaerythritol, f.eks. ethylenglycol-monomethacrylat, 1,3-propandiol-monomethacrylat, glycerol-mono- og -diacrylat, 1,2,4-butantriol-monomethacrylat, pentaerythritol-triacrylat, ω -methylpolyethylenglycol-monoacrylat, tetrade-

caethylenglycol-dimethacrylat eller triether af glycerol og 3 mol N-methylolacrylamid eller -methacrylamid. Mængden af tilblandet monomer ligger i almindelighed på ca. 5 til 70 vægt-%, fortrinsvis på ca. 15 til 40 vægt-%, af
5 summen af blandingskomponenterne a) + b) og retter sig efter forligelighed og ønsket belysningsvarighed, hårdhed og andre lignende anvendelsestekniske egenskaber af optegnelsesmaterialerne eller de af disse fremstillede reliefforme. I almindelighed skal disse sidste udvise el-
10 stomere egenskaber.

Som fotoinitiatorer til optegnelsesmaterialerne ifølge opfindelsen kommer de kendte fotoinitiatorer i betragtning, som udviser en tilstrækkelig termisk stabilitet ved
15 forarbejdningen af optegnelsesmaterialerne, en tilstrækkelig radikaldannelse ved belysning under initiering af en fotopolymerisation af de monomere b) eller initiering af en fototværbinding af de polymere med laterale, umættede grupper. De skal absorbere stråling i bølgelængdeområdet mellem ca. 2500 og ca. 5000 Å under dannelse af
20 radikaler. Eksempler på velegnede fotoinitiatorer er acyloiner og disses derivater, såsom benzoin, benzoinalkylethere, f.eks. benzoinisopropylether, α -methylolbenzoin og dettes ethere, såsom α -methylolbenzoinmethylether, vicinale diketoner og disses derivater, f.eks.
25 benzil, benzilacetal, såsom benzildimethylketal og fortrinsvis acylphosphinoxid-forbindelser, såsom 2,6-dimethoxybenzoyl-diphenylphosphinoxid og især 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid. Fotoinitiatorerne lader
30 sig også anvende på kendt måde i indbyrdes blandinger eller i forbindelse med cointiatorer eller aktivatorer, såsom Michlers-ke-ton og dens derivater eller 2-alkylanthraquinoner. Mængden af fotoinitiator andrager i almindelighed ca. 0,01 til 10 vægt-%, fortrinsvis ca. 0,5 til
35 5 vægt-%, af optegnelsesmaterialiet.

Det er ofte en fordel, at man til optegnelsesmaterialer
desuden sætter yderligere hjælpe- og tilsætningsstoffer,
såsom inhibitorer for den termiske polymerisation, såsom
hydroquinon og dets derivater, 2,6-di-tert.butyl-p-cresol,
5 nitrophenoler, nitrosaminer, såsom N-nitrosodiphenylamin,
eller salte af N-nitrosocyclohexylhydroxylamin,
f.eks. dennes alkali- eller aluminiumsalte. Yderligere
sædvanlige additiver er farvestoffer, pigmenter, for-
arbejdningshjælpemidler og blødgøringsmidler. Især ud-
10 mærker det ifølge opfindelsen anvendte podocopolymeriseret
sig ved sin gode forlidelighed med blødgøringsmidler, så-
som ethylenglycol, polyethylenglycol, glycerol, N-alkyl-
benzensulfonamider eller dialkylphthalater, der f.eks.
kan tilblandes i mængder fra ca. 5 til 40 vægt-%, for-
15 trinsvis fra ca. 10 til 30 vægt-% af optegnelsesmaterialerne.

Optegnelsesmaterialerne ifølge opfindelsen fremstilles
ved blanding af komponenterne og opløsningsmidlerne eller
20 ved blanding i æltet eller ekstrudere. De homogene blandinger
påføres i almindelighed i en tykkelse på 25 til 6000 μm ,
fortrinsvis 200 til 300 μm , på sædvanlig dimensionsstabil
bærer, hvorved der om nødvendigt mellem det fotofølsomme
optegnelseslag og bæreren kan foreligge
25 mellemlag, f.eks. til forbedring af adhæsionen. Velegnede
bærere er i afhængighed af anvendelsesformålet f.eks. polyester-
folier, stål- eller aluminiumblik, skumstoflag og gummielastiske
bærere. Det kan også være en fordel, at man på det fotofølsomme
optegnelseslag påfører et dæk- eller beskyttelseslag, f.eks.
30 et tyndt lag af polyvinylalkohol eller polyvinylalkohol-polyethylenoxid-copolymeriseret.

Optegnelsesmaterialerne ifølge opfindelsen lader sig på
35 kendt måde forarbejde til fladtrykplader, resists samt
reliefforme, især trykforme. Til dette formål belyses i
almindelighed laget af det fotofølsomme optegnelsesmate-

riale billedmæssigt med aktinisk lys fra lyskilder, såsom UV-fluorescensrør, kviksløvhøj-, -middel- eller -lavtryksstrålere, lysstofrør osv., hvorved den emitterede bølgelængde fortrinsvis ligger mellem 300 og 420 nm.

5 Fjernelsen af de ubelyste og ikke-tværbundne lagandele kan foretages ved sprøjtning, vaskning, børstning osv. med vandige opløsningsmidler eller vand. Det er en fordel ved de podecopolymerisater, der ifølge opfindelsen fortrinsvis anvendes som bindemidler at de muliggør en ud-

10 vaskning med rent vand uden tilsætning af organisk opløsningsmiddel. Hensigtsmæssigt bliver fremkaldte relief- og trykforme tørret ved temperaturer indtil 120 °C og eventuelt samtidig eller derefter efterbelyst med aktinisk lys.

15

De af optegnelsesmaterialer ifølge opfindelsen fremstillede trykforme egner sig til flexotryk, avisflexotryk og lignende tryk.

20

Opfindelsen skal illustreres ved de følgende forsøg og eksempler. De deri angivne dele og procenter refererer til vægten, hvis intet andet er angivet. Volumendele forholder sig til vægtdele som liter til kg. Shore-hårdheden målt i henhold til DIN 53 505.

25

Fremstilling af podecopolymerisater

Forsøg A

30

360 dele polyethylenoxid med en gennemsnitlig molekylvægt på 9000 g/mol opvarmes under nitrogen til 90 °C og smeltes derved. Til denne smelte drypper man under omrøring en opløsning af 2 dele benzoylperoxid i 440 dele vinylacetat så hurtigt, at uomsat vinylacetat netop medfører

35 en svag tilbagesvaling. Derpå udpolymeriserer man i 4-6 timer ved 90 °C. Efter afkøling til ca. 60 °C tilsættes der 800 dele methanol. Efter afkøling af den fremkomne

opløsning til stuetemperatur indleder man ved tilsætning af 24 dele af en 10% methanolisk natronlud omestringen af acetatgrupperne, hvorunder opløsningen gelerer. Efter en reaktionstid på 8-10 timer ved 20-30 °C opløses gelen ved
5 tilsætning af 1400 dele vand, opløsningen neutraliseres med iseddikesyre, og produktet udfældes i et stort overskud af acetone. Film af produktet, der er udstøbt i vand, udviser gummielastiske egenskaber. Produktets estertal ligger ved 14 mg/g, rest forlængelsen efter 50%
10 forlængelse og påfølgende afspænding ligger på 19%, og brudforlængelsen ligger ved 14 MPa.

Forsøg B

15 Man går frem som i forsøg A, men man anvender 400 dele polyethylenoxid med molekylvægt 12.000 g/mol og 600 dele af en opløsning af 10 dele benzoylperoxid i 1500 dele vinylacetat. Produktet har et estertal på 53 mg/g, efter midlertidig forlængelse til en længde, der er lig 150% af
20 begyndelseslængden har det en restforlængelse på 14% samt en øvre trækspænding på 8 MPa.

Forsøg C

25 Man går frem som i forsøg A, men man anvender 400 dele polyethylenoxid med en gennemsnitlig molekylvægt på 9.000 g/mol og 800 dele af en 1% opløsning af benzoylperoxid i vinylacetat. Produktet har et estertal på 156 mg/g, det er relativt blødt, men har udmærket elasticitet: restfor-
30 længelse (målt som under forsøg B) er 2%, trækspændingen ved 50% forlængelse er 2 MPa.

Forsøg D

35 Man går frem som i forsøg C, men til omestring af den polymere anvendes 50 dele 10% methanolisk natronlud. Det resulterende produkt har et estertal på 32 mg/g. Produk-

tet er hårdere og har en større brudstyrke end det produkt, der er fremstillet i henhold til forsøg C. Restforlængelsen (målt som ved forsøg C) er 9%, trækspænding ved 50% forlængelse er 4 MPa, og brudforlængelsen er 200%.

Forsøg E

120 dele af det i henhold til forsøg D fremstillede, godt tørrede podocopolymerisat opløses i 480 dele dimethylformamid. Der tilsættes 2,4 dele 2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenol, 0,6 dele p-dimethylaminopyridin og 22 dele methacrylsyreanhydrid. Opløsningen omrøres i 8 timer ved 60 °C. Produktet udfældes derpå i 6000 volumendele acetone, frafiltreres og tørres. Det resulterende produkt indeholder 4 mol-% methacrylestergrupper.

Forsøg F

Man går frem som i forsøg E, men man anvender 120 dele af den i henhold til forsøg A fremstillede og godt tørrede podocopolymer, 60 dele methacrylsyreanhydrid og 1,8 dele p-dimethylaminopyridin. Det resulterende produkt indeholder 11 mol-% methacrylestergrupper.

Forsøg G

Man går frem som i forsøg D, men man anvender 400 dele af et polyethylenoxid med en gennemsnitlig molekylvægt på 35.000 g/mol samt 400 dele af en 0,75%-opløsning af benzoylperoxid i vinylacetat. Det resulterende produkt har et estertal på 13 mg/g og udviser god elasticitet. For at opnå en forlængelse af et tilsvarende prøvelegeme til det dobbelte af dets udgangslængde er en spænding på 4,9 MPa nødvendig; efter afspænding forbliver der en restforlængelse ca. 30%.

Forsøg H

Man går frem som i forsøg G, men man anvender 800 dele af en 1%-opløsning af benzoylperoxid i vinylacetat. Det
5 resulterende podecopolymerisat udviser i sammenligning med det i henhold til forsøg G fremstillede ved en hårdhed, der er omtrent lige så stor, et forbedret retableringsforhold. Den restforlængelse af prøvelegemet efter en forlængelse på 100% i forhold til udgangslængden og
10 derpå følgende afspænding andrager ca. 13%.

EKSEMPEL 1

På basis af 77,1 dele af et i henhold til forsøg A fremstillet podecopolymerisat, 10 dele ethylenglycol, 10 dele tetraethylenglycol-diacrylat, 2 dele benzildimethylketal, 0,03 dele af farvestoffet Duasyn Basiskrødt TM (C.I. 50240), 0,4 dele af kaliumsaltet af N-nitrosocyclohexylhydroxylamin og 0,5 dele 2,6,-di-tert.butyl-p-cresol
20 fremstiller man ved æltning i Plastograph ved 130 °C et fotosensitivt optegnelsesmateriale. Blandingen presses ved 130 °C således på en stålbærer, at der som resultat fremkommer et lag med en tykkelse af ca. 1000 µm. Derpå bliver laget i 15 minutter direkte belyst gennem et negativ og fremkaldt i 3 minutter ved 40 °C i en sprøjtevaske
25 ker med rent vand. Efter tørringen opnår man et elastisk relief med glat, klæbefri overflade med en Shore A hårdhed på 90.

30

35

EKSEMPEL 2

Som i eksempel 1 fremstilles en blanding af 77,1 dele af
5 et i henhold til forsøg A fremstillet podecopolymerisat,
10 dele methylpolyethylenglycol-acrylat (ca. 14 ethylen-
glycol-strukturenheder i molekylet), 10 dele tetraethyl-
englycolmonoacrylat og 2 dele benzildimethylketal. Bland-
ingen presses ved 130 °C således på en 125 µm tyk
10 polyesterfolie, at der fremkommer et lag med tykkelse på
ca. 1000 µm. Derpå belyses laget i 15 minutter gennem et
negativ, og der fremkaldes i 2 minutter i en sprøjtevas-
ker med rent vand. Man opnår efter tørringen et relief
med Shore A hårdhed på 82. Kvældningen i for flexotryk
15 typiske oliefarver andrager under 6 vægt-%.

EKSEMPEL 3

Som i eksempel 1 fremstilles en blanding af 67 dele af et
20 i henhold til forsøg B fremstillet podecopolymerisat, 20
dele ethylenglycol, 10 dele tetraethylenglycol-monoacry-
lat, 3 dele 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphin-
oxid, og der forarbejdes til et lag på en stålplade. Lag-
et belyses billedmæssigt i 15 minutter og bliver derpå i
25 3 minutter fremkaldt ved vask med vand. Den resulterende
kliché har en Shore A hårdhed på 70, og kvældningen i for
flexotryk typiske oliefarver andrager 2 vægt-%.

EKSEMPEL 4

30 78,1 dele af et podecopolymerisat i henhold til forsøg E,
20 dele tetraethylenglycol-diacrylat, 1 del benzildime-
thylketal, 0,5 dele 2,6-di-tert.butyl-p-cresol, 0,4 dele
af kaliumsaltet af N-nitroso-cyclohexylhydroxylamin og
35 0,03 dele af farvestoffet Duasyn Basiskrødt TH (C.I.
50240) opløses i en blanding af n-propanol/vand (volumen-
forhold 1:5). Opløsningen støbes på en sådan måde på en

125 μm tyk polyesterfolie, at der fremkommer en tørlags-
tykkelse på ca. 1000 μm . Derpå belyses laget i 20 minut-
ter billedmæssigt, og der fremkaldes i en sprøjtevasker
med rent vand. Den tørrede kliché har en Shore D hårdhed
5 på 67.

EKSEMPEL 5

74,2 dele af et i henhold til forsøg B fremstillet pode-
10 copolymerisat, 12 dele af en triether af glycerol med 3
mol N-methylolacrylamid, 8 dele af dimethacrylatet af en
polyethylenglycol med gennemsnitligt 14 ethylenglycolen-
heder, 1,5 dele benzoinisopropylether, 0,3 dele hydro-
quinonmonomethylether, 4 dele N-n-butyl-benzolsulfonamid
15 blandes med 16 ppm dibenzanthron og opløses i en blanding
af 40% methanol og 60% vand. Opløsningen påføres ved
hjælp af et rakelorgan med en sådan vådlagsstykkelse på en
med grundings- og overlak forsynet stålbærelplade, at der
efter tørringen ved højst 50 °C i 2 timer og derefter ved
20 80 °C i 22 timer forbliver en tørlagsstykkelse på 0,3 mm.
Den residuale fugtighed indstilles på $5 \pm 0,3\%$. Laget er
transparent og er ikke klæbrigt ved overfladen. Efter den
billedmæssige belysning med en med jern doteret kvik-
sølvbrænder med en effektoptagelse på 5 kW i 90 sekunder
25 udvaskes der mildt med håndvarmt vand, hvorved der frem-
kommer en perfekt reliefstruktur. Efter tørringen af kli-
chéen i 10 minutter ved 90 °C under samtidig efterbelys-
ning med neonrør, der er tilpasset til lyset, fremkommer
der en trykplade, der i en trykkemaskine med flad tryk-
30 flade og med oliefarve giver udmærkede tryk på meget ru
og tyndt avispapir. Det fotopolymeriserede lag udviser i
henhold til DIN 53305 en Shore A hårdhed på 72.

EKSEMPEL 6

35

Man går frem som angivet i eksempel 5, men man anvender
et podocopolymerisat, der er fremstillet i henhold til

forsøg A. Som resultat fremkommer der en sammenlignelig, god elastisk trykplade med en Shore A hårdhed på 83. Med denne opnås udmærkede trykkeresultater.

5 EKSEMPEL 7

48,9 dele af et i henhold til forsøg G fremstillet podedopolymerisat, 24 dele N-n-butyl-benzolsulfonamid, 24,5 dele af et reaktionsprodukt af 1 mol 1,4-butandiol-diglycidylether med 2 mol acrylsyre, 1,2 dele benzildimethylenketal, 0,03 dele af farvestoffet Duasyn Basiskrødt TH (C.I. 50240), 0,5 dele 2,6-di-tert.butyl-p-cresol og 0,4 dele af kaliumsaltet af N-nitrosocyclohexyl opløses i en blanding N-propanol/vand (volumenforhold 1:3). Opløsningen støbes således på en polyesterfolie, at der som resultat fremkommer et lag med en tørvægtstykkelse på 700 µm. Laget lamineres derpå på et blødtelastisk, af en 75 µm polyesterfolie begrænset, bærelag. Ved 20 sekunders bagsidebelysning, 15 minutters billedmæssig hovedbelysning, 5 minutters fremkaldelse med vand i en sprøjtevaske og tørring fremstilles en blødtelastisk trykkliche, hvis fotopolymeriserede lag har Shore A hårdhed på 50.

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. I vandige opløsningsmidler fremkaldelige, fototvær-
 5 bindelige eller fotopolymeriserbare elastomere optegnel-
 sesmaterialer, som indeholder

a) mindst et polymert bindemiddel,

10 b) eventuelt mindst en med bindemidlet forligelig, fo-
 topolymeriserbar olefinisk, umættet forbindelse samt

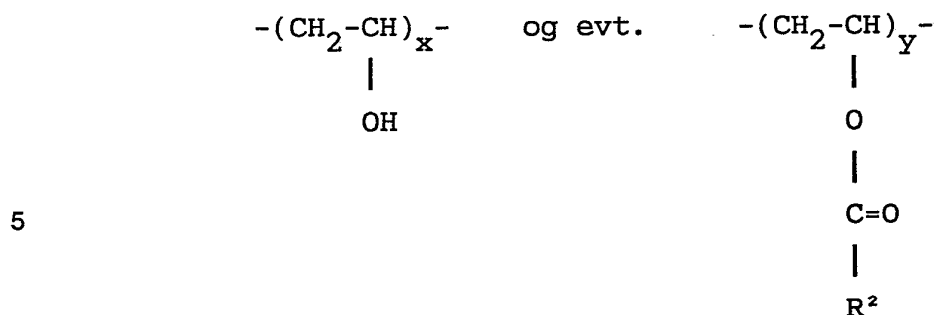
c) mindst en fotoinitiator,

15 k e n d e t e g n e t ved, at de som polymert bindemiddel
 indeholder et i et vandigt opløsningsmiddel opløseligt
 eller dispergerbart elastomert podopolymerisat, der er
 fremstillet ved polymerisation af vinylestere i nærvæ-
 relse af polyalkylenoxider og en initiator for den ra-
 20 dikaliske polymerisation, forsæbning eller delforsæbning
 af det resulterende podecopolymerisat og eventuelt ved
 påfølgende forestring eller omestring af vinylalkohol-
 enheder af det forsæbede eller delforsæbede podecopoly-
 merisat, og som i det væsentlige består af

25



30 hvori Z er påpodede sidegrene med strukturenhederne



5
10 R^1 er hydrogen og/eller alkylgrupper med 1 eller 2 C-atomer,

R^2 er alkyl- og/eller alkenylgrupper, eventuelt med carboxylsubstituent,

15 og $x > y$, $n > m$, m er mindst 2, $n + m = 20-2000$, fortrinsvis 50-1000, og

$$\begin{array}{ccccc}
 (n+m) & 1 & 3 & 2 & 2 \\
 \text{-----} & = & \text{til} & - & , \text{ fortrinsvis} & - & \text{til} & - . \\
 20 & (x+y) & 4 & 1 & 3 & 1
 \end{array}$$

2. Optegnelsesmaterialer ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at mindst 50 mol-% af grupperne R^1 i
strukturenhederne af det elastomere podedecopolymerisat er
25 hydrogen.

3. Optegnelsesmaterialer ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at restforlængelsen af podedecopolymerisatet efter 100% forlængelse og påfølgende af-
30 spænding er under 30%.

4. Reliefforme, k e n d e t e g n e t ved, at de er frem-
stillet ved billedmæssig belysning af lag af elastomere
optegnelsesmaterialer ifølge krav 1 og ved fjernelse af
35 de ubelyste lagandele.

5. Anvendelse af med dimensionsstabile bærere forbundne reliefforme ifølge krav 4 som trykforme til flexotryk.

5

10

15

20

25

30

35