



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 482 A1

4(51) G 03 C 1/68

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 250 685 4

(22) 06.05.83

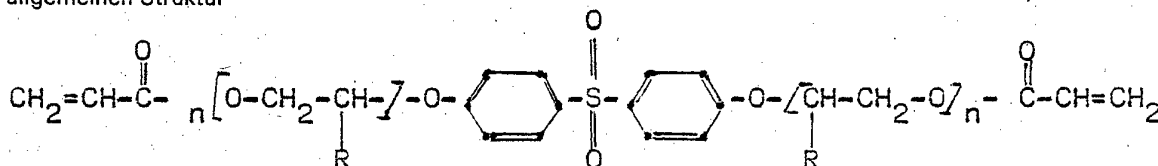
(44) 06.02.85

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen, DD

(72) Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Weigt, Wilfried, Dipl.-Chem.; Plaschnick, Dieter, Dipl.-Chem., DD

(54) Fotopolymerisierbare Zusammensetzung

(57) Die Erfindung betrifft eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung zur Herstellung von Reliefbildern für Informationsaufzeichnungsmaterialien, Druckplatten, gedruckten Schaltungen und Überzügen. Ziel und Aufgabe ist es, eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung zu entwickeln, die in wäßrigen Entwicklungsbädern eine verbesserte Entwickelbarkeit zeigt. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die fotopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend aus mindestens einer fotopolymerisierbaren Verbindung, mindestens einem Initiator, der bei Bestrahlung mit Licht Radikale bildet und gegebenenfalls Bindemittel mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Struktur



in der R H oder CH₃ und n 1 bis 10 bedeuten, enthält.

VEB Filmfabrik Wolfen

Wolfen, den 5. 4. 83

- 1 -

PN 1013 Wk/Br

Dr. Roth, Christoph
DC. Weigt, Wilfried
DC. Plaschnick, Dieter

Int.Cl.³: G 03 C 1/68

Fotopolymerisierbare Zusammensetzung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung zur Herstellung von Reliefbildern für Informationsaufzeichnungsmaterialien, Druckplatten, gedruckte Schaltungen und Überzügen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, durch Bestrahlung mit Licht aus organischen oder anorganischen Verbindungen Radikale zu erzeugen, die in Gegenwart von ethylenisch ungesättigten Verbindungen eine Polymerisation initiieren. Durch diese lichtinduzierte Polymerisation erfolgt eine Änderung in den physikalischen Eigenschaften, die für die Herstellung von Informationsaufzeichnungsmaterialien, Druckplatten, gedruckte Schaltungen, Überzügen oder für hochwertige Druckfarben technisch genutzt wird. Gebräuchliche fotopolymerisierbare Zusammensetzungen enthalten meist mindestens einen Fotoinitiator, eine fotopolymerisierbare Verbindung und ein Bindemittel. Zusätzlich können Sensibilisatoren, Stabilisatoren zur Unterdrückung der thermischen Polymerisation, Weichmacher und Pigmente enthalten sein.

- 2 -

-6.MAI 1983*088131

Als Initiatoren für ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind Benzophenon und Benzophenonderivate (DE-OS 1 949 010), Michlers Keton, Anthrachinon, Oximester (DE-OS 1 795 089), Benzoin und Benzoinderivate (DE-OS 2 232 365), Hexaacrylbisimidazole (US-PS 3 615 454), Metallkomplexe (US-PS 3 297 440) oder Farbstoff-Redoxsysteme (US-PS 3 092 096) bekannt.

Als Bindemittel finden meist hochmolekulare synthetische Polymerisate Anwendung. Bei der Herstellung von Reliefbildern bestimmt ihre Löslichkeit die Art der Entwicklung. Für fotopolymerisierbare Zusammensetzungen, die mittels organischer Lösungsmittel entwickelt werden, eignen sich Butadienpolymerisate (US-PS 4 052 231), chlorierte Polyolefine (US-PS 4 058 443), Polymethacrylsäureester (US-PS 2 760 863), Vinylchloridpolymerisate (DE-OS 2 759 164) oder Polyamide (US-PS 4 145 222).

Als Bindemittel, die eine wäßrige Entwicklung ermöglichen, sind Polyvinylalkohol (DE-OS 2 510 873), Mischpolymerisate auf der Basis von Styren und Maleinsäurehalbester (US-PS 4 092 172) oder Mischpolymerisate der Acryl- oder Methacrylsäure mit Vinylmonomeren (DE-OS 2 320 859) bekannt. Einen wesentlichen Einfluß auf die Anwendbarkeit der fotopolymerisierbaren Zusammensetzung hat die Struktur der verwendeten ethylenisch ungesättigten Verbindungen. Sie müssen folgenden Anforderungen gerecht werden:

- a) hohe Polymerisationsgeschwindigkeit
- b) gute Verträglichkeit mit den Bindemitteln
- c) restlose Entfernbare in den Entwicklungsbädern
- d) gute Löslichkeit in den Antragslösungsmitteln
- e) keine negative Beeinflussung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der lichtempfindlichen Schicht.

Als ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind sowohl kristalline Monomeren, wie beispielsweise Acrylamid, N-Vinylsuccinimid (US-PS 3 871 885, 3 899 338) wie auch flüssige bekannt.

Um optimale Eigenschaftsänderungen zwischen polymerisierten und nichtpolymerisierten Bereichen zu erzielen, werden bevorzugt polyfunktionelle Verbindungen eingesetzt, die bei Bestrahlung zu unlöslichen Netzwerken polymerisieren.

Beispiele dafür sind Di-, Tri- oder Tetraacrylsäureester (DE-OS 2 651 507, 2 205 146), Bisacrylamide (US-PS 3 081 168), Divinylsulfone (US-PS 3 865 594), Urethanacrylate (DE-OS 2 121 253), polyvalente Metallacrylate (US-PS 3 531 282), ungesättigte Polyester (US-PS 3 615 628) oder Oligomere auf der Basis von Butadien (DE-OS 2 610 206).

Diese bekannten ethylenisch ungesättigten Verbindungen erfüllen nur bedingt diese Anforderungen. Acrylsäureester, wie beispielsweise Trimethyloltriacrylat, Hexandioldiacrylat oder Pentaerythrittetraacrylat lassen sich in wäßrigen Entwicklungsbädern nicht restlos entfernen, wodurch bei der Herstellung von Reliefbildern ein hoher Schleier zu verzeichnen ist.

Oligomere auf der Basis von Butadien und Urethanacrylaten zeigen eine geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und eignen sich somit nicht für die Herstellung hochempfindlicher fotopolymerisierbarer Zusammensetzungen. Ein weiterer Nachteil dieser Verbindungen besteht in der erforderlichen Entwicklung mit organischen Lösungsmitteln. Polyvalente Acrylsäuresalze, wie beispielsweise Bariumdiacrylat, Zinkdiacrylat, Aluminiumtriacrylat lösen sich nur schwer in organischen Lösungsmitteln, wodurch ihr Einsatz nur auf wasserlösliche Bindemittel und Initiatorsysteme begrenzt ist.

Ziel der Erfindung

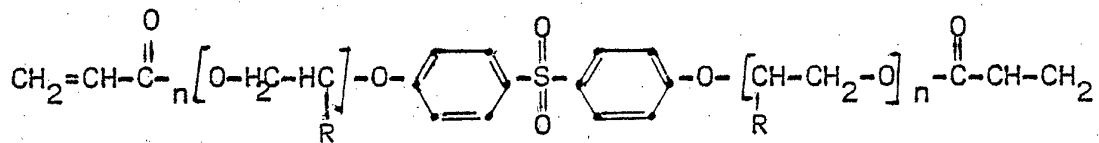
Ziel der Erfindung ist eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung, die in wäßrigen Entwicklungsbädern eine verbesserte Entwickelbarkeit besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung mit einer neuen ethylenisch ungesättigten Verbindung



zu entwickeln, die sich durch hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, gute Verträglichkeit mit den bekannten Bindemitteln sowie durch eine gute Löslichkeit in wäßrigen Entwicklungsbädern auszeichnet. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die fotopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend aus mindestens einer fotopolymerisierbaren Verbindung, mindestens einem Initiator, der bei Bestrahlung mit Licht Radikale bildet und gegebenenfalls Bindemittel als fotopolymerisierbare Verbindung eine ethylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Struktur



in der R H oder CH₃ und n 1 bis 10 bedeuten, enthält.

Vorzugsweise enthält die fotopolymerisierbare Zusammensetzung 1 bis 15 Gew.-% eines Initiators, 40 - 80 Gew.-% Bindemittel und 20 - 50 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Verbindung. Zusätzlich können noch Stabilisatoren und Pigmente oder Farbstoffe enthalten sein. Es ist möglich, die neue ethylenisch ungesättigte Verbindung im Gemisch mit bekannten fotopolymerisierbaren Verbindungen einzusetzen. Für spezielle Anwendungszwecke kann man die erfindungsgemäße fotopolymerisierbare Verbindung auch ohne Bindemittel einsetzen.

Die Herstellung der neuen ethylenisch ungesättigten Verbindung erfolgt in bekannter Weise durch Alkoxylierung von 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, wie sie von G.Gawalek, "Tenside", Akademie Verlag Berlin, 1975, beschrieben wird und anschließender Acylierung mit Acrylsäure oder Acrylsäurechlorid (US-PS 3 427 161, 3 380 831). Als Initiatoren können alle bekannten Initiatoren eingesetzt werden, die bei Bestrahlung mit Licht freie Radikale bilden und eine radikalische Polymerisation initiieren können.



Geeignete Verbindungen sind

- organische Carbonylverbindungen
- Azoverbindungen
- Schwefelverbindungen
- Halogenverbindungen
- heterocyclische Verbindungen
- Metallcarbonyle
und Farbstoffe.

Beispiele dafür sind Benzoinisopropylether, Benzochlorethylether, Benzophenon, Michlers Keton oder 9,10 Anthrachinon.

Als Bindemittel können sowohl organisch lösliche wie auch wasserlösliche Polymerisate eingesetzt werden. Beispiele dafür sind Polyamide, Ethylen-Vinylacetat- Mischpolymerisate, Polyvinylchlorid, Polystyren, Butadien-Styren-Mischpolymerisate oder Polymethylmethacrylat. Vorzugsweise werden alkali-lösliche Polymerisate, wie Mischpolymerisate von Maleinsäurehalbestern mit Ethylen, Propylen oder Styren oder Mischpolymerisate der Acryl- und Methacrylsäure mit Vinylmonomeren, die eine wäßrige Entwicklung ermöglichen, verwendet.

Zur Verbesserung der Lagerstabilität werden vorzugsweise, 0,01 bis 0,1 Gew.-% eines Stabilisators, wie beispielsweise Hydrochinon, p-Methoxyphenol oder 2,6-Di-tert. Butylkresol zugesetzt. Weiterhin können zur Kontrastierung der Reliefbilder Pigmente wie Ruß in der Zusammensetzung enthalten sein. Bei der Herstellung von hochempfindlichen Informationsaufzeichnungsmaterialien oder Druckplatten ist es vorteilhaft, störenden Luftsauerstoff durch Aufbringen einer Schutzschicht aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon auszuschließen.

Zur Beschichtung der fotopolymerisierbaren Zusammensetzung eignen sich organische Lösungsmittel, wie Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol oder Methylenchlorid. Die erfindungsgemäße fotopolymerisierbare Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie eine hohe Empfind-



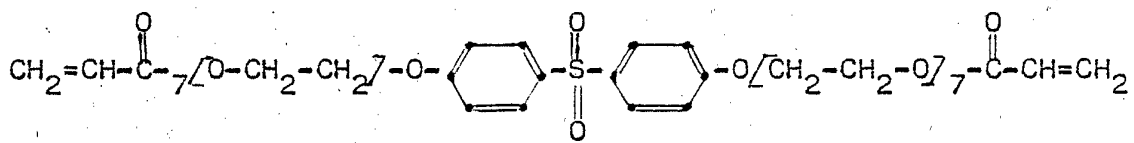
lichkeit, Schichten mit guten physikalisch-mechanischen Eigenschaften ergeben und in wäßrigen Entwicklungsbädern restlos entfernbar sind.

Sie eignet sich u.a. zur Herstellung von Informationsaufzeichnungsmaterialien und Negativ-Durckplatten mit geringem Schleier und verbesserten Detailwiedergabeeigenschaften.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Auf eine 100 µm starke Polyethylenterephthalat-Folie (PETP-Folie) werden folgende Zusammensetzungen beschichtet und die feste Schicht im Abstand von 20 cm mit einer 500 W Quecksilberhochdrucklampe 2 min bestrahlt. Als ethylenisch ungesättigte Verbindung wird die Verbindung A der Struktur



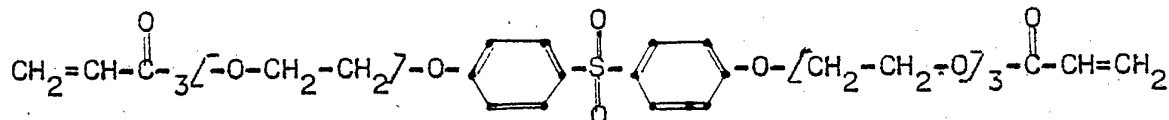
verwendet.

Verbindung	a	b	c
Benzoinchloroethylether (g)	1	-	1
Benzophenon/Michlers Keton (1:1)	-	1,5	-
Acrylsäure-Ethylacrylat (15:85)	-	15	15
Styren-Maleinsäurebutylhalbester (1:1)	15	-	-
Verbindung A	10	10	-
Hexandioldiacrylat	-	-	10
Methylethylketon (ml)	80	80	80
Methylenchlorid (ml)	20	20	20

Es werden nach der Variante a - c klebefreie, lösungsmittelbeständige Überzüge erhalten.

Beispiel 2

Analog des Beispiels 1 wird folgende Zusammensetzung beschichtet, wobei die fotopolymerisierbare Verbindung B der Struktur



verwendet wird.

- 9,2 g Styren-Maleinsäurebutylhalbester-Mischpolymerisat
- 10 ml acetonische Rußdispersion (4%-ig Ruß, 8 % Bindemittel auf der Basis von Styren-Maleinsäuremethylhalbester-Mischpolymerisat)
- 2 g Verbindung B
- 0,3 g Benzoinisopropylether
- 90 ml Aceton-Methylenchlorid (5:1)

Zur Verhinderung des Sauerstoffeinflusses wird auf die getrocknete Schicht eine Schutzschicht aus 2 %-iger Polyvinylalkohollösung gegossen. Die so beschichtete Folie wird 30 s im Kontaktverfahren unter einem fotografischen Stufenkeil mit einem Schwärzungsanstieg von $\sqrt{2}$ mit einer 500 W Quecksilberhochdrucklampe im Abstand von 25 cm belichtet.

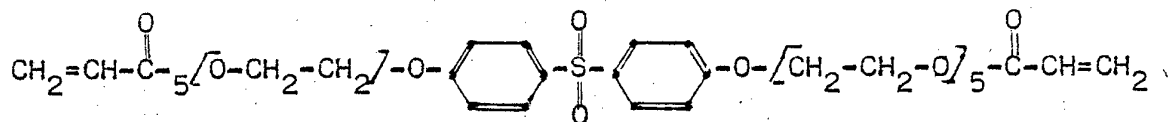
Das belichtete Material wird anschließend bei 25 °C in folgender Lösung aus

- 900 ml Wasser
- 50 ml Isopropanol
- 1 g Natriumhydroxid

entwickelt, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Es sind 8 Stufen erkennbar. Das Vergleichsbeispiel mit Hexandioldiacrylat ergibt nur 7 Stufen.

Beispiel 3

Die Verfahrensweise des Beispiels 2 wird wiederholt, wobei als ethylenisch ungesättigte Verbindung 4 g der Verbindung C

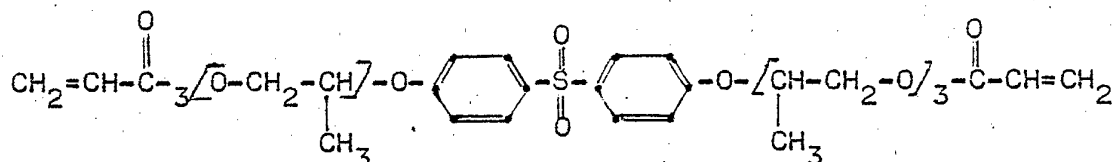


verwendet werden. Nach der Entwicklung sind 9 Stufen erkennbar.

Beispiel 4

Die Verfahrensweise des Beispiels 2 wird mit folgender Gießzusammensetzung wiederholt

- 8 g Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Mischpolymerisat (20:40:40)
- 0,075 g Kristallviolett
- 3 g Verbindung D der Struktur



- 0,45 g Benzoinethylether
- 100 ml Methylethylketon/Aceton/Methanol = (30:50:20)

Nach der Entwicklung sind 10 Stufen erkennbar.

Beispiel 5

Auf eine präparierte Aluminiumplatte werden folgende Zusammensetzungen beschichtet und durch eine Vorlage 2 min. mit einer 500 W Quecksilberhochdrucklampe im Abstand von 40 cm belichtet. Die belichtete Platte wird 60 s in einer wäßrigen Lösung aus

930 ml Wasser
70 ml Isopropanol
1 g Na OH
1 g Na-Dodecylbenzolsulfonat

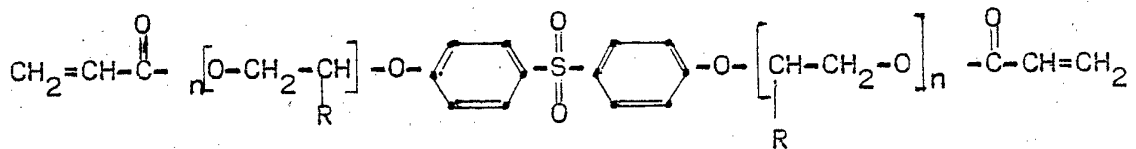
entwickelt, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Verbindung	d	e	f	g
Benzophenon/ Michler's Keton (g) (1 : 1)	0,5	0,5	-	0,6
Benzoinethylether (g)	-	-	0,6	-
Acrylsäure-Methylmethacrylat- Ethylacrylat (18:50:32) (g)	10	10	10	10
Verbindung B (g)	-	2,5	3,0	2,0
Pentaerythrittetraacrylat (g)	2,5	-	-	-
Trimethylolpropantriacrylat (g)	-	-	-	1,5
Kristallviolett (g)	0,1	0,1	0,1	0,1
Methylethylketon (ml)	70	70	70	70
Aceton (ml)	20	20	20	20
Methanol (ml)	10	10	10	10

Es werden Reliefbilder erhalten, die sich mit hydrophoben Druckfarben anfärben lassen. Die Vergleichsvariante D weist in den unbelichteten Bereichen noch Monomerrückstände auf, die sich ebenfalls anfärben lassen und einen hohen Schleier und eine verminderte Detailwiedergabe ergeben.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend aus mindestens einer fotopolymerisierbaren Verbindung, mindestens einem Initiator, der bei Bestrahlung mit Licht freie Radikale bildet und gegebenenfalls Bindemittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als fotopolymerisierbare Verbindung eine ethylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Struktur



in der

R H oder CH₃

n 1 bis 10

bedeuten,

enthält.

2. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Initiator, 40 - 80 Gew.-% Bindemittel und 20 - 50 Gew.-% der ethylenisch ungesättigten Verbindung enthält.
3. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung nach Punkt 1 bis 2, gekennzeichnet dadurch, das als Bindemittel alkalilösliche Polymerisate enthalten sind.