

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **81102626.9**

⑳ Anmeldetag: **08.04.81**

⑥ Int. Cl.³: **G 03 C 1/72, C 08 L 33/20,**
C 08 L 27/08
// G03C1/54

⑳ Priorität: **16.04.80 DE 3014538**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **21.10.81**
Patentblatt 81/42

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

⑦② Erfinder: **Seibel, Markus, Dr., Donnersbergstrasse 6,**
D-6500 Mainz 42 (DE)
Erfinder: **Bindrum, Irmgard, Am Hohen Stein 20,**
D-6200 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Huber, Bernd, Dr., Rebenstrasse 6,**
D-6200 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Bodenheimer, Dieter, Sonnenhang 34,**
D-6209 Aarbergen 3 (DE)

⑤④ **Lichtempfindliches Vesicularmaterial.**

⑤⑦ Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial für das Vesicularverfahren aus einer Unterlage und einer aufgetragenen Schicht aus Bindemittel und lichtempfindlicher Verbindung, wobei das Bindemittel ein in Butanon lösliches Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid enthält oder daraus besteht, insbesondere jedoch ein in Butanon lösliches Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid, zusammen mit einem Copolymerisat aus Vinylidenchlorid und Acrylnitril, das mit diesem in Butanon mischbar ist, enthält.

EP 0 038 016 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 80/K 025

- 1 -

6. April 1981

WLK-Dr.S-cb

Lichtempfindliches Vesicularmaterial

- 5 Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial für das Vesicularverfahren aus einer auf eine geeignete Unterlage aufgetragenen Schicht aus einem Bindemittel und einer lichtempfindlichen Verbindung.
- 10 Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von Vesicularbildern sind bekannt und bestehen aus einer Schicht eines thermoplastischen Harzes und einer in diesem dispergierten lichtempfindlichen Verbindung, die sich bei Belichtung unter Gasentwicklung zersetzt. Die lichtempfindliche
- 15 Schicht ist auf einer Unterlage aufgetragen. Bei Belichtung durch eine Vorlage zersetzen sich die in der Schicht befindlichen lichtempfindlichen Verbindungen entsprechend der Vorlage. Zur Entwicklung wird der Film mindestens bis auf die Glasübergangstemperatur des thermoplastischen
- 20 Harzes erwärmt, wodurch Erweichen eintritt, so daß sich das photolytisch entstandene, im Bindemittel eingeschlossene Gas aufbläht und Bläschen bildet. Diese Bläschen reflektieren bzw. brechen das Licht, wodurch unter geeigneten optischen Bedingungen ein Bild sichtbar gemacht
- 25 werden kann.

Es ist bekannt, als Bindemittel Gelatine zu verwenden (DE-PS 559 795), was sich jedoch als wenig praxisnah erwiesen hat, da das Bindemittel zwar eine sehr gute

30 Gasdichte, aber nur eine sehr geringe Beständigkeit gegen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

Feuchtigkeit bzw. Wasser besitzt. Unter Einfluß von Feuchtigkeit erweicht die Gelatine, und die ursprünglich vorhandenen Bläschen und damit das Bild fallen zusammen und verschwinden. Es wurden deshalb (DE-PS 11 55 329)
5 synthetische, thermoplastische und gasdichte Polymere, die nicht wasserempfindlich sind, als Bindemittel bekannt. Diese Filme leiden jedoch u.a. unter zu geringer thermischer Bildstabilität. Es ist auch bekannt (US-PS 3,161,511), zur Verbesserung der thermischen Bildstabilität Polymethacrylnitril als Bindemittel zu verwenden.
10 Dieses Polymer hat aber den Nachteil, daß es auf den üblichen Trägermaterialien nur schlecht Filme bildet.

Es wurden auch weitere Verbesserungen der Bindemittelmaterialien bekannt. Sie sind darauf gerichtet, die guten Eigenschaften, zum Beispiel die photographische Empfindlichkeit von Polymethacrylnitril mit denen anderer Harze zu kombinieren. Die entwickelten Copolymeren bestehen zum Beispiel gemäß US-PS 3,622,336 (DE-OS 20 61 523) aus
15 verschiedenen Vinylmonomeren, die mit Methacrylnitril copolymerisierbar und mit anderen organischen filmbildenden Materialien verträglich sind. Diese Vesicularmaterialien besitzen gegenüber den Methacrylnitrilhomopolymeren verbesserte physikalische Eigenschaften, jedoch zeigen
20 sie nicht die hochgradige Gasausnutzbarkeit. Diese Systeme haben sich auch als relativ unverträglich erwiesen.

Die Unverträglichkeit von Methacrylnitrilcopolymeren in
30 Mischung mit anderen zur Herstellung von Vesicularfilmen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

üblichen Harzen ist ausführlich aus der US-PS 3,661,589 bekannt. Dort sind Zweiphasensysteme hydrophober Harze beschrieben, die infolge der im Bindemittel vorhandenen Grenzphasen eine erhöhte Bilddichte ergeben sollen.

5 Hierzu wird zum Beispiel ein Methacrylnitril-Methylmethacrylat-Copolymer im Gemisch mit Acrylnitril-Vinylidenchlorid-Copolymer im Gewichtsverhältnis von 2 : 1 eingesetzt, dessen Unverträglichkeit miteinander betont wird. Die nach dieser Lehre hergestellten Kopien zeigen
10 eine unangenehm starke Schleierbildung.

Weiterhin (DE-AS 20 61 464) wurde versucht, die thermische Bildstabilität des Polymethacrylnitrils mit den guten Eigenschaften anderer Harze, wie Filmbildung, zu
15 kombinieren, etwa durch Copolymerisation des α -Chloracrylnitrils mit Methacrylnitril und/oder durch Gemische des Copolymerisates mit weiteren Harzen. Die erhaltenen Filme zeigen bei relativ hoher Gasausnutzbarkeit eine ausgeprägte Kratzempfindlichkeit der Filmoberfläche, was
20 bei Mikrofilmen von hohem Auflösungsvermögen nicht vertretbar ist.

Ferner ist bekannt (DE-OS 20 44 387), Copolymerisate des Methacrylnitrils mit äthylenisch ungesättigten Säuren,
25 Estern, Nitrilen und dgl. als Bindemittel für die lichtempfindliche Verbindung einzusetzen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß hieraus hergestellte Filme entweder nur eine geringe Gasausnutzbarkeit oder eine nicht technischen Ansprüchen genügende Filmbildung besitzen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

Aus der DE-OS 24 38 157 sind schließlich Mischungen des
reinen Polymethacrylnitrils bekannt mit anderen Harzen
wie zum Beispiel einem Vinylidenchlorid-Acrylnitril-
Copolymer. Es wird hervorgehoben, daß entgegen dem bisher
5 Bekannten verträgliche Mischungen mit anderen Polymeren
erhalten werden können, jedoch kann diese Verträglichkeit
nur in engen Grenzen existieren, weil komplizierte
Lösungsmittelgemische eingesetzt werden müssen, die zum
Teil giftig bzw. sehr umweltunfreundlich sind wie Tetra-
10 hydrofuran, Dioxan, Acetonitril.

Es war deshalb Aufgabe der Erfindung, ein lichtempfind-
liches Aufzeichnungsmaterial für das Vesicularverfahren
zu schaffen, mit einem möglichst in nur einem Lösungs-
15 mittel löslichen Bindemittel aus Komponenten, die mit-
einander verträglich sind, zur Herstellung von wasserun-
empfindlichen Filmen mit kratzfester Oberfläche, hoher
Gasausnutzbarkeit, guter Transparenz und möglichst hoher
Erweichungstemperatur.

20 Diese Aufgabe wird durch ein Aufzeichnungsmaterial der
eingangs genannten Art gelöst, welches dadurch gekenn-
zeichnet ist, daß das Aufzeichnungsmaterial als Binde-
mittel ein in Butanon lösliches Copolymerisat aus
25 Methacrylnitril und Vinylidenchlorid enthält oder daraus
besteht. Bevorzugt enthält das Aufzeichnungsmaterial als
Bindemittel ein Copolymerisat aus Methacrylnitril und
Vinylidenchlorid, das in Butanon löslich ist, zusammen
mit einem Copolymerisat aus Vinylidenchlorid und Acryl-
30 nitril, das mit diesem in Butanon mischbar ist.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

Hierdurch wird erreicht, daß ein Aufzeichnungsmaterial mit hoher Lichtempfindlichkeit für das Vesikularverfahren zur Verfügung gestellt werden kann, welches keiner Nachbehandlung mit Wasserdampf oder ähnlichem bedarf und
5 großes Auflösungsvermögen besitzt. Das eingesetzte Bindemittel hat ein gutes Filmbildungsvermögen bei guter Haftung auf der Unterlage. Die Filmoberfläche zeigt eine gute Kratzfestigkeit. Wegen der besonders guten Verträglichkeit der Bestandteile zeigt das Material eine hohe
10 Transparenz. Das Aufzeichnungsmaterial zeigt darüber hinaus sehr gute Gasausnutzung infolge seiner hohen Gasdichte.

Es war überraschend, daß das Aufzeichnungsmaterial,
15 selbst bei relativ großem Gesamtanteil von Vinylidenchlorid, eine technischen Ansprüchen gerecht werdende, gute thermische Bildstabilität besitzt. Eine mögliche Chlorwasserstoff-Abspaltung des Vinylidenchlorids kann durch Zusatz von Stabilisatoren verhindert werden.

20 Die Unterlage kann transparent, opak oder undurchsichtig, gefärbt oder ungefärbt sein. Als Unterlage verwendet man zum Beispiel Kunststofffolien wie solche aus Polyäthylen oder Polypropylen, vorzugsweise solche aus Polyäthylenterephthalat. Die Unterlage kann auch aus Papier, Metall-
25 folien oder Metallplatten, Glasplatten oder dergleichen bestehen. Die Unterlagen können zur Verbesserung der Haftung mit einer Substrierung versehen sein.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

Das Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid kann nach einem der bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt wird aus technischen Gründen die Polymerisation in Lösung durchgeführt, weil dadurch eine
5 Umfällung und Trocknung vermieden wird. Das Gewichtsverhältnis der Bestandteile im Copolymerisat beträgt vorzugsweise 80 bis 40 Teile Methacrylnitril. Das Copolymerisat besitzt eine Glasstemperatur (t_g) in einem Bereich von etwa 80°C bis etwa 130°C, wobei für die Glasstemperatur
10 die Definition nach dem Polymer Handbook von J. Brandrup und E. H. Immergut, 2. Ausgabe, Seite III 139 ff., John Wiley Verlag, New York, (1975), gilt.

Das Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid kann als Bindemittel allein eingesetzt werden. Vorzugsweise wird es jedoch in Mischung mit einem in Butanon löslichen Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymerisat verwendet. Die Lösung des Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymerisats soll dabei mit der Lösung des Copolymerisats aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid in jedem
15
20 Verhältnis mischbar sein.

Es hat sich als günstig erwiesen, wenn das Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid in einer
25 20 %igen Lösung in Butanon, gemessen bei 20°C, eine Viskosität von kleiner als 50 mPa·s aufweist, vorzugsweise zwischen 2,5 und etwa 30 mPa·s. Ganz besonders bevorzugt sind solche, die eine Viskosität im Bereich von etwa 5 bis 15 mPa·s besitzen.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Die Mischungsverhältnisse der beiden Copolymerisate hängen weitgehend von den Eigenschaften ab, die man dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial verleihen möchte. So kann man das reine Methacrylnitril-Vinylidenchlorid-Copolymer dann benutzen, wenn man besonderen Wert auf eine hohe thermische Bildstabilität bereits bei einer niedrigen Entwicklungstemperatur legt. Andererseits wird durch Zumischen geringer Mengen des Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymers die Belichtungszeit verkürzt, die sich bei weiterer Zugabe dann nicht mehr wesentlich ändert. Erhöht man jedoch den Anteil des Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymerisats in der Bindemittel-Mischung zu sehr, so sinkt die thermische Bildstabilität unter ein für praktische Verhältnisse nicht mehr vertretbares Maß ab. Hinsichtlich der thermischen Bildstabilität kann näherungsweise ein Anteil von etwa 60 Gesamt-Gewichtsprozent an Vinylidenchlorid als obere Grenze angegeben werden.

Durch eine intensivere Trocknung können die Schichten gehärtet werden. Dadurch wird die für eine ausreichende Dichte notwendige Entwicklungstemperatur zwar angehoben, je nach Härungsgrad von 90 bis auf 110°C oder darüber, aber die thermische Bildstabilität erweist sich selbst bei solchen Abmischungen dann noch als gut, bei denen sie bei nicht gehärteten Schichten bereits unter ein praktisch brauchbares Maß absinkt. Die Belichtungszeit wird bei den gehärteten Schichten durch steigende Mengen des Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymeren nicht verkürzt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Aus alledem ergibt sich für das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten ein großer, von den jeweilig bevorzugten Eigenschaften her bestimmter Anwendungsbereich. Im allgemeinen wird man in einem Bereich von 80 bis 40 Gewichts-
5 teilen des Methacrylnitril-Vinylidenchlorid-Copolymerisats und 20 bis 60 Gewichtsteilen des Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymerisats arbeiten.

Als lichtempfindliche Verbindung werden Verbindungen wie
10 Diazoniumverbindungen, welche bei Belichtung Stickstoff freisetzen, verwendet. Es kann jedoch auch jede andere Verbindung eingesetzt werden, die bei Belichtung andere Gase freisetzt.

15 Die Menge der lichtempfindlichen Verbindung ist nicht kritisch. Beispielsweise liegt die Menge des Diazoniumsalzes im allgemeinen nicht über 20 % und vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 20 %, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels.

20

Die vorliegende Erfindung wird anhand der beigefügten Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

25 Herstellung eines Copolymerisates aus Methacrylnitril (MAN) und Vinylidenchlorid (VCl_2):

In einen 2 l-Glasautoklaven, der zunächst mit Stickstoff gespült wurde, wird als Vorlage eine Mischung von 209 g
30 MAN und 193 g VCl_2 eingebracht, wobei letzteres mit

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

0,015 Gewichtsteilen Hydrochinonmonomethyläther stabilisiert war, zusammen mit 1,05 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) sowie 153 g Butanon.

- 5 Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren auf 100°C aufgeheizt.

Etwa bei 80°C beginnend, wird als Dosierung 1 eine Mischung von 262 g MAN, 112 g VCl_2 , 9,5 g AIBN und 153 g
10 Butanon über einen Zeitraum von 30 Stunden gleichmäßig zugepumpt.

Dann wird als Dosierung 2 eine Mischung von 154 g MAN, 3,2 g AIBN und 70 g Butanon über 10 Stunden gleichmäßig
15 zugepumpt.

Schließlich wird noch als Dosierung 3 eine Mischung von 6,4 g AIBN und 170 g Butanon über einen Zeitraum von 16
20 Stunden zugegeben.

Danach läßt man abkühlen. Das klare, gelbe und viskose Produkt hat einen mit Methanol fällbaren Anteil von über 90 % der eingesetzten Monomeren. Die Analyse des Copolymerisates ergibt einen Anteil von 71 Gew.-% MAN und 29
25 Gew.-% VCl_2 . Die Erweichungstemperatur (tg) liegt bei 85°C. Die Viskosität einer 20 %igen Butanonlösung, gemessen bei 20°C, beträgt 8,5 cP.

Die so gewonnene Polymerlösung kann mit Butanon auf
30 20 Gew.-% verdünnt und mit einer Lösung von 20 Gew.-%

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

eines Copolymerisates aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und
20 Gew.-% Acrylnitril (Handelsname Saran^(R) F 310) im Ver-
hältnis 1 + 9 bis zum Verhältnis 9 + 1 lückenlos gemischt
werden. Die Mischungen zeigen auch nach mehrtägigem Ste-
5 hen keinerlei Anzeichen einer Unverträglichkeit mitein-
ander etwa durch die Ausbildung zweier Phasen oder durch
Trübung der Lösungen.

Aus den Lösungen gegossene Filme auf Polyäthylentereph-
10 thalat-Folien zeigen nach dem Trocknen im Umlufttrocken-
schrank gute Haftung.

Beispiele 2 und 3

(Zur Herstellung von Copolymerisaten des MAN und VCl_2 mit
15 unterschiedlicher Zusammensetzung)

Es wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet.

		<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>
20		(in g)	(in g)
	Vorlage		
	VC1 ₂	179	248
	MAN	219	173
	AIBN	1,05	1,05
25	Butanon	153	153
Temperatur (°C)		80	100

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

			<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>
			(in g)	(in g)
5	Dosierung 1	VCl ₂	92	143
		MAN	276	243
		AIBN	9,5	9,5
		Butanon	153	153
	Zeit (in Stunden)		36	30
10	Dosierung 2	MAN	136	96
		AIBN	3,2	3,2
		Butanon	62	43,5
	Zeit (in Stunden)		12	15
15	Dosierung 3	AIBN	6,4	6,4
		Butanon	170	170
	Zeit (in Stunden)		23	25
20	Umsatz (in %)		66	89
	Zusammensetzung	VCl ₂	23	40
		MAN	77	60
	Erweichungs- temperatur (°C)		87	81

25 Die Copolymerisate sind in Butanon mit einer Lösung von 20 Gew.-% eines Copolymerisates aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril in allen Verhältnissen mischbar.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

Beispiel 4

Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für das Vesicularverfahren

- 5 Auf einen Film aus Polyäthylenterephthalat werden Lösungen aufgegossen, die als Bindemittel ein Copolymerisat enthalten, das nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren erhalten worden ist (Copolymerisat 1), in Mischung mit einer Lösung eines Copolymerisates aus 80 Gew.-%
10 Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril (Copolymerisat 2) (Lösungsmittel: Butanon).

- Die Butanon-Lösungen enthalten 20 Gew.-% der angegebenen Bindemittelmischung. Als lichtempfindliche Verbindung
15 wird eine butanonlösliche Diazoniumverbindung (4-Morpholino-, 2,5 diisopropoxy-benzoldiazonium-tetrafluoborat) mit 5 Gew.-%, bezogen auf das feste Bindemittel, eingesetzt.
- 20 Als Verlaufmittel werden noch einige Tropfen Silikonöl zugegeben.

- Die Lösungen werden auf eine 100 μ m dicke Folie aus Polyäthylenterephthalat so aufgegossen, daß nach dem
25 Trocknen eine Schicht von ca. 8 g/m² erhalten wird. Die Trocknung erfolgt von 50°C ansteigend auf 130°C im Laufe von 90 sec in Umluft.

- In der nachfolgenden Tabelle 1 sind verschiedene Bindemittelzusammensetzungen und die Eigenschaften der daraus
30 gewonnenen Vesicularmaterialien zusammengefaßt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

Erläuterungen zur Tabelle

D min und D max bezeichnen die Dichte in den bildfreien bzw. den ausbelichteten und bei 90°C während 2 sec entwickelten Stellen, gemessen mit dem Macbeth Transmission
5 Densitometer TD 528.

Die thermische Bildstabilität bezeichnet die verbleibende Dichte eines voll ausbelichteten und bei 90°C während 2 sec entwickelten Filmstreifens nach einer 1-stündigen
10 Lagerung bei 80°C, angegeben in % der ursprünglichen Dichte.

Die maximale Auflösung bezeichnet die Zahl der noch lesbaren Linien/mm nach Entwicklung bei 90°C.
15

Der Bildschleier bezeichnet den Grad der Trübung im Nichtbildbereich, der nach der Ausbelichtung der Nichtbildstellen gemessen wird.

20 Zur Vorbereitung der Messung werden die Filmproben zunächst einer Entwicklungstemperatur von 90°C für die Dauer von 2 sec ausgesetzt, dann voll ausbelichtet und nochmals bei einer Temperatur von 50°C für die Dauer von 20 sec gehalten. Die jetzt zu messende Trübung wird als
25 Bildschleier angegeben.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

30	25	20	15	10	5				
Tabelle 1									
Copolymeri- sat 1	Copolymeri- sat 2	Schichtgew. g/m ²	Grada- tion	Dmax	Dmin	Bildstabi- lität %	Bild- schleier	rel. Belich- tungszeit	Auflösung (max.) Linien/mm
100	-	7,8	8	2,4	0,1	80	0,19	1	362
90	10	7,8	10	2,4	0,1	75	0,16	0,6	362
80	20	7,4	10	2,3	0,1	50	0,17	0,5	362
70	30	8,2	8	2,4	0,1	50	0,22	0,65	362
60	40	8,1	6	2,4	0,1	50	0,22	0,65	362
50	50	8,3	8	2,3	0,1	35	0,22	0,5	362
40	60	7,9	8	2,3	0,1	50	0,24	0,5	362

Tabelle 1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Diskussion der Ergebnisse:

Hieraus wird ersichtlich, daß ohne Zumischung des Copolymerisates 2 ein Bildmaterial von hoher thermischer Bildstabilität erhalten wird mit relativ langer Belichtungszeit. Durch Zumischen steigender Mengen an Copolymerisat 2 sinkt die Bildstabilität ab, bis sie bei einem Gewichtsverhältnis von 40 zu 60 noch ca. 50 % beträgt. Gleichzeitig verkürzt sich die Belichtungszeit auf etwa die Hälfte des Anfangswertes. Der Bildschleier erhöht sich ebenfalls mit ansteigendem Gehalt an Copolymerisat 2. Die Transparenz im bildfreien Teil (D_{min}) ist gleichbleibend gut. Die Gradation verändert sich nicht wesentlich.

15 Beispiel 5

In gleicher Weise, wie in Beispiel 4 beschrieben, werden die Copolymerisate nach den Beispielen 2 und 3 mit Butanon auf 20 Gew.-% verdünnt und mit 20 Gew.-% Lösungen von Copolymerisat 2 vermischt. Nach Zugabe des Diazoniumsalzes und einiger Tropfen des Verlaufmittels werden die Lösungen auf Polyesterfolien zu Filmen vergossen.

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Tabelle 2

	Copolymerisat nach Bsp. 2 3		Copolymerisat 2	Bildstabi- lität	Dmin
	Angaben in Gew.-Teilen			%	
5	70	-	30	90	0,12
	60	-	40	50	0,11
	50	-	50	80	0,11
	-	70	30	40	0,11
10	-	60	40	50	0,12
	-	50	50	35	0,11

Man erkennt hieraus, daß die Bindemittelgemische mit dem
15 Copolymerisat nach Beispiel 3 mit geringerem Methacryl-
nitrilanteil eine insgesamt niedrigere Bildstabilität
aufweisen.

Die folgenden Beispiele geben solche Schichten an, die
20 nach üblicher Trocknung einer zusätzlichen Härtung unter-
worfen werden. Diese Härtung besteht in einer verstärkten
Wärmeeinwirkung. Dies kann geschehen durch Erhöhung des
Wärmeüberganges zum Beispiel durch Kontakt mit metal-
lischen Oberflächen, oder durch erhöhte Umluftgeschwin-
25 digkeiten. Sie kann auch durch eine Verlängerung der
Trockenzeit erzielt werden. Schließlich kann auch eine
Erhöhung der Trockentemperatur angewendet werden, dieses
aber nur in den Grenzen, die die Anwesenheit des Diazo-
niumsalzes erlaubt.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Alle diese Maßnahmen können für sich allein oder in Kombination untereinander angewendet werden. Zur Erzielung definierter Schichteigenschaften ist das Maß der Härtung sehr sorgfältig einzuhalten, da sich die Schichteigenschaften mit dem Grad der Härtung verändern, wie dies in
5 den folgenden Beispielen gezeigt wird.

In diesen Beispielen werden Copolymere und Abmischungen zur Herstellung von Schichten verwendet, die denen der
10 Beispiele 1 bis 5 ähnlich sind, um die Eigenschaftsänderung der Schichten, wie sie nur durch die Härtung erzielbar sind, zu verdeutlichen.

Im vorliegenden Fall wurde die Härtung zum Teil durch
15 eine Erhöhung des Wärmeüberganges infolge einer höheren Luftgeschwindigkeit im Trockner erzielt, zum Teil wurde die Härtung auch durch eine Verlängerung der Trockenzeit bzw. durch eine Temperaturerhöhung in der letzten Trocknungsphase erreicht.

20

Beispiele 6 und 7

(Copolymerisate des MAN und VCl_2 mit unterschiedlicher Zusammensetzung, hergestellt nach den Angaben in Beispiel
1 zusammen mit einem Stabilisator, der eine Zinn-organische Verbindung darstellt)
25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

			<u>Beispiel 6</u>	<u>Beispiel 7</u>
			(in g)	(in g)
5	Vorlage	VCl ₂	179	248
		MAN	219	173
		AIBN	1,05	1,05
		Butanon	153	153
		Stabilisator	2,1	2,1
10	Temperatur (°C)		100	100
15	Dosierung 1	VCl ₂	92	143
		MAN	276	243
		AIBN	9,5	9,5
		Butanon	153	153
		Stabilisator	2,1	2,1
	Zeit (in Stunden)		36	36
20	Dosierung 2	MAN	136	96
		AIBN	3,2	3,2
		Butanon	62	43,5
		Stabilisator	0,95	0,95
	Zeit (in Stunden)		12	12
25	Dosierung 3	AIBN	6,4	6,4
		Butanon	170	170
		Stabilisator	0,2	0,2
	Zeit (in Stunden)		24	24

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Umsatz (in % eingetrocknet)		100	100
Zusammensetzung	VCl ₂	25	42
	MAN	75	58

5

Die Copolymerisate sind in Butanon mit einer Lösung von 20 Gew.-% eines Copolymerisates aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril in allen Verhältnissen mischbar.

10

Beispiel 8

(Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für das Vesicularverfahren mit zusätzlicher Härtung)

- 15 Auf einen 100 μ m dicken Film aus Polyäthylenterephthalat werden Lösungen aufgegossen, die als Bindemittel ein Copolymerisat enthalten, das nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren erhalten worden ist (Copolymerisat 1), in Mischung mit einer Lösung eines Copolymerisats aus
20 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril (Copolymerisat 2) (Lösungsmittel: Butanon).

- Die Butanon-Lösungen enthalten 20 Gew.-% der angegebenen Bindemittelmischung. Als lichtempfindliche Verbindung
25 wird eine butanonlösliche Diazoniumverbindung (4-Morpholino-, 2,5 dimethoxybenzoldiazonium-tetrafluorborat) mit 5 Gew.-%, bezogen auf das feste Bindemittel, eingesetzt.

- Als Verlaufmittel werden noch einige Tropfen Silikonöl
30 zugegeben.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

. Nach dem Trocknen ergeben sich Schichten von ca. 6 - 7 g/m².

Die Trocknung erfolgt von 50°C ansteigend auf 130°C im
Laufe von 90 Sekunden. Durch zusätzliche Erhitzung auf
5 einer Metallwalze von 125°C für die Dauer von ca. 60 Se-
kunden wird die Schicht gehärtet.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind verschiedene Binde-
mittelzusammensetzungen und die Eigenschaften der daraus
10 gewonnenen Vesicularmaterialien zusammengefaßt.

Erläuterungen zu den Tabellen 3, 4 und 5

D min und D max bezeichnen die Dichte in den bildfreien
bzw. den ausbelichteten und bei 110°C während 2 sec ent-
15 wickelten Stellen, gemessen mit dem Macbeth Transmission
Densitometer TD 528.

Die thermische Bildstabilität bezeichnet die verbleibende
Dichte eines voll ausbelichteten und bei 110°C während
20 2 sec entwickelten Filmstreifens nach einer 1-stündigen
Lagerung bei 80°C, angegeben in % der ursprünglichen
Dichte.

Der Bildschleier bezeichnet den Grad der Trübung im
25 Nichtbildbereich, der nach der Ausbelichtung der Nicht-
bildstellen gemessen wird.

Zur Vorbereitung der Messung werden die Filmproben voll
ausbelichtet und bei einer Temperatur von 60°C für die
30 Dauer von 20 sec gehalten. Die jetzt zu messende Trübung
wird als Bildschleier angegeben.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

Tabelle 3

Copolymerisat 1	Copolymerisat 2	Schichtgew. g/m ²	Dmax	Dmin	Bildstabi- lität %	Bild- schleier	rel. Belich- tungszeit
100	-	6,6	2,26	0,12	93	0,13-0,14	1
90	10	6,7	2,34	0,13	96	0,16-0,17	0,91
80	20	6,1	2,33	0,13	99	0,17	1
70	30	6,4	2,25	0,14	99	0,18-0,19	0,91
60	40	6,6	2,14	0,13	97	0,21-0,22	0,91
50	50	6,5	2,34	0,15	91	0,27-0,31	1
40	60	6,5	2,29	0,14	88	0,22-0,24	1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Beispiel 9

Auf einen 100 μ m dicken Film aus Polyäthylenterephthalat werden Lösungen aufgegossen, die als Bindemittel ein Copolymerisat enthalten, das nach dem in Beispiel 6 angegebenen Verfahren erhalten worden ist, in Mischung mit
5 einer Lösung eines Copolymerisats aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril (Copolymerisat 2) (Lösungsmittel: Butanon).

- 10 Die Schicht wird nach der in Beispiel 8 angegebenen Methode getrocknet und gehärtet.

In der nachfolgenden Tabelle 4 sind verschiedene Bindemittelmischungen und die Eigenschaften der daraus ge-
15 wonnenen Vesicularmaterialien zusammengefaßt.

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

Tabelle 4

30	Copolymerisat (nach Bsp. 6)	Copolymerisat 2	Schichtgew. g/m ²	Dmax	Dmin	Bildstabi- lität %	Bild- schleier	rel. Belich- tungszeit
	100	-	7,0	1,67	0,12	86	0,11-0,12	0,85
	90	10	7,4	2,38	0,14	100	0,18	0,85
	80	20	6,8	2,18	0,14	99	0,16	1
	70	30	6,7	2,24	0,14	94	0,25-0,27	0,77
	60	40	6,5	2,06	0,15	92	0,22-0,24	0,85
	50	50	6,6	2,34	0,17	83	0,35-0,39	0,85
	40	60	6,4	2,28	0,13	80	0,22-0,23	0,77

5

10

15

20

25

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

Beispiel 10

Auf einen 100 μ m dicken Film aus Polyäthylenterephthalat werden Lösungen aufgegossen, die als Bindemittel ein Copolymerisat enthalten, das nach dem in Beispiel 7 angegebenen Verfahren erhalten worden ist, in Mischung mit
5 einer Lösung eines Copolymerisats aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril (Copolymerisat 2) (Lösungsmittel: Butanon).

10 Die Schicht wird nach dem Trocknen gehärtet, wie in Beispiel 8 angegeben.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind verschiedene Bindemittelmischungen und die Eigenschaften der daraus ge-
15 wonnenen Vesicularmaterialien zusammengefaßt.

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 25 -

Tabelle 5

Copolymerisat (nach Bsp. 7)	Copolymerisat 2	Schichtgew. g/m ²	Dmax	Dmin	Bildstabi- lität %	Bild- schleier	rel. Belich- tungszeit
100	-	5,2	2,21	0,11	99	0,11	0,73-0,82
90	10	7,8	2,40	0,15	94	0,16-0,17	0,82-0,91
80	20	6,2	2,29	0,12	92	0,14-0,15	0,91
70	30	6,3	2,31	0,13	90	0,16-0,17	0,82
60	40	5,9	2,28	0,13	77	0,16-0,19	0,91
50	50	6,8	2,30	0,14	80	0,17-0,18	1
40	60	6,7	2,27	0,13	77	0,17-0,18	1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

Diskussion der Ergebnisse:

Die Werte aus den Tabellen 3, 4 und 5 zeigen, daß die gehärteten Schichten trotz gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung andere Eigenschaften aufweisen als die aus Tabellen 1 und 2. Die Filme müssen bei höherer Temperatur entwickelt werden, um ausreichenden Kontrast zu zeigen. Dann allerdings sind die Werte der Bildstabilität und des Bildschleiers der gehärteten Schichten deutlich besser als bei den nicht gehärteten.

Für die praktische Anwendung bedeutet das, daß die Einstellung der Bedingungen für die Härtung sich nach den jeweils gewünschten Filmeigenschaften richten kann.

15

Sowohl durch Veränderung des Copolymerisates aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid einerseits, als auch durch Variation des Mischungsverhältnisses dieser Copolymerisate mit dem Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymerisat kann, zusätzlich zur in verschiedenem Grade möglichen Härtung, eine große Bandbreite möglicher Eigenschaftskombinationen erreicht werden.

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 80/K 025

- 27 -

6. April 1981
WLK-Dr.S-cb

Patentansprüche

1. Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial für das Vesicularverfahren aus einer auf eine geeignete Unterlage
5 aufgetragenen Schicht aus einem Bindemittel und einer lichtempfindlichen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial als Bindemittel ein in Butanon lösliches Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid enthält oder daraus besteht.
- 10 2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bindemittel ein Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid, welches in Butanon löslich ist, zusammen mit einem Copolymerisat aus
15 Vinylidenchlorid und Acrylnitril, das mit diesem in Butanon mischbar ist, enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus 80 bis 40 Gewichts-
20 teilen eines Copolymerisats aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid und 20 bis 60 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus Vinylidenchlorid und Acrylnitril besteht.
- 25 4. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid 80 bis 40 Gewichtsteile an Methacrylnitril enthält und eine Glasstemperatur in einem Bereich von etwa 80 bis etwa 130°C besitzt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 28 -

5. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Copolymerisat aus Methacrylnitril und Vinylidenchlorid enthält, welches in einer 20 %igen Lösung in Butanon, gemessen
5 bei 20°C, eine Viskosität im Bereich von etwa 5 bis 15 mPa·s besitzt.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus einem Ge-
10 misch von 45 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus etwa 70 Gew.-% Methacrylnitril und etwa 30 Gew.-% Vinylidenchlorid und von 55 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril besteht.

15

7. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus einem Gemisch aus 60 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus
77 Gew.-% Methacrylnitril und 23 Gew.-% Vinylidenchlorid
20 und 40 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril besteht.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus 80 Ge-
25 wichtsteilen eines Copolymerisats aus 70 Gew.-% Methacrylnitril und 30 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gewichtsteilen aus einem Copolymerisat aus 80 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gew.-% Acrylnitril besteht.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 29 -

9. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus 40 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus 75 Gew.-% Methacrylnitril und 25 Gew.-% Vinylidenchlorid und 60 Gewichtsteilen aus einem Copolymerisat aus 80 % Vinylidenchlorid und 20 % Acrylnitril besteht.

10. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus 80 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus 60 Gew.-% Methacrylnitril und 40 Gew.-% Vinylidenchlorid und 20 Gewichtsteilen aus einem Copolymerisat aus 80 % Vinylidenchlorid und 20 % Acrylnitril besteht.

15

20

25

30

d



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0038016
Nummer der Anmeldung

EP 81102626.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A - 2 304 944 (KALVAR) + Seiten 5-10 + & DE-A1-2 609 655 -----	1	G 03 C 1/72 C 08 L 33/20 C 08 L 27/08// G 03 C 1/54
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			G 03 C C 08 L
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort VIENNA		Abschlußdatum der Recherche 09-07-1981	Prüfer SALTEN