

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 056 227
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **82100003.1**

51 Int. Cl.³: **G 03 C 1/60, G 03 C 1/80**
// G03C5/18, G03C5/34

22 Anmeldetag: **04.01.82**

30 Priorität: **10.01.81 DE 3100580**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **21.07.82**
Patentblatt 82/29

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**
SE

72 Erfinder: **Scheler, Siegfried, Dr., Stormstrasse 5,**
D-6200 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Thoese, Klaus, Dr., Erbsenacker 15,**
D-6200 Wiesbaden (DE)

54 **Zweikomponenten-Diazotypiematerial.**

57 Zweikomponenten-Diazotypiematerial aus einem auf einer oder beiden Oberflächen mit einer haftvermittelnden Schicht nach dem in-line-Verfahren versehenen Schichtträger aus einem Kunststoffilm oder -folie und aus einer lichtempfindlichen Schicht, die mindestens ein polymeres hydrophobes Bindemittel, einen saure Gruppen aufweisenden Kunststoff aus einem Mischpolymerisat mit einer Säurezahl grösser 30 aus einem Vinylgruppen enthaltenden Monomer und einer ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit bis zu vier Kohlenstoffatomen und/oder einer teilveresterten ungesättigten Carbonsäure mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen und mindestens zwei Carboxylgruppen, Diazoniumsalz und Kuppler und mindestens eine die Entwicklung beschleunigende Substanz enthält.

EP 0 056 227 A1

0056227

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 81/K 004

- 1 -

30. Dezember 1981
WLK-Dr.S-cb

Zweikomponenten-Diazotypiematerial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Zweikomponenten-
5 Diazotypiematerial bestehend aus einem auf einer oder
beiden Oberflächen mit einer haftvermittelnden Schicht
versehene Schichtträger und aus einer lichtempfindlichen
Schicht, die mindestens ein polymeres hydrophobes Binde-
mittel, einen sauren Gruppen aufweisenden Kunststoff,
10 Diazoniumsalz und Kuppler enthält.

Diazotypiematerial der genannten Art ist bekannt. So wird
in DE-PS 26 52 942 ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial
beschrieben, das als sauren Gruppen aufweisenden Kunst-
15 stoff einen solchen mit einer Säurezahl von mindestens
100 besitzt und das vom Maleinsäure- oder Phthalsäuretyp
ableitbar ist, wobei ein Material, das den Kunststoff in
einer Konzentration von 5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen
auf das hydrophobe Bindemittel, enthält, besonders geeig-
20 net ist. Als Schichtträger werden Kunststofffolien und
-filme, insbesondere solche aus Polyethylenterephthalat,
und als hydrophobe Bindemittel Polyvinylverbindungen,
insbesondere aber, wegen ihrer guten filmbildenden Eigen-
schaften, Celluloseester eingesetzt. Es hat sich jedoch
25 gezeigt, daß das Beschichten von Kunststofffolien proble-
matisch ist und daß man vor dem Auftragen der lichtemp-
findlichen Schicht zur Verbesserung der Verbundhaftung
zwischen Kunststoffolie- oder -filmträger und lichtemp-
findlicher Schicht die Schichtträgeroberfläche in geeig-
30 neter Weise vorbehandeln muß. Diese Vorbehandlung von

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

insbesondere Polyesterfolien ist technisch nicht einfach beherrschbar und erweist sich noch um so schwieriger, wenn für die folgende Beschichtung Celluloseester verwendet werden sollen. Das Vorbehandeln des Film- oder
5 Folien-trägers ist bekannt und kann nach der "in-line" oder der "off-line"-Methode durchgeführt werden. Unter "in-line"-substrierten Kunststofffolien wird eine Verfahrensweise verstanden, bei der die Behandlung in einem Arbeitsgang erfolgt. So werden zum Beispiel die haftver-
10 mittelnde Schicht zwischen den Streckvorgängen bei der Folienherstellung (DE-AS 16 29 480) oder die haftvermittelnde Schicht und die funktionelle Schicht hintereinander auf die biaxial orientierte und wärmefixierte Kunststofffolie (DE-PS 25 55 783) aufgebracht werden. "Off-
15 line"-substrierte Kunststofffolien sind solche, bei denen die Behandlung in verschiedenen Arbeitsgängen und getrennt voneinander vorgenommen wird.

Es war Aufgabe der Erfindung, ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial zu schaffen, das die Nachteile der mangelhaften Haftfähigkeit lichtempfindlicher Schichten auf
20 Kunststofffolien mit Haftsubstriierung, besonders bei der Entwicklung unter relativ aggressiven Bedingungen, nicht besitzt, bei dem aber gleichzeitig die guten mechanischen und densitometrischen Eigenschaften der bekannten Mate-
25 rialien erhalten bleiben. Es war auch Aufgabe der Erfindung, dafür Sorge zu tragen, daß ein Material eingesetzt werden kann, dessen haftsubstrierte Abfälle einer Regenerierung zugänglich sind im Sinne der materialsparenden
30 Recycling-Prozesse.

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 -

Die Lösung dieser Aufgabe geht von einem Zweikomponenten-Diazotypiematerial der eingangs genannten Art aus und ist durch die Kombination gekennzeichnet von

- 5 a) einem Kunststoffilm oder einer -folie als Schicht-
 träger
- b) mindestens einer, nach dem in-line-Verfahren aufge-
 brachten haftvermittelnden Schicht,
- 10 c) einem Mischpolymerisat mit einer Säurezahl größer 30
 aus einem Vinylgruppen enthaltenden Monomer und einer
 ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit bis zu
 vier Kohlenstoffatomen und/oder einer teilveresterten
15 ungesättigten Carbonsäure mit bis zu fünf Kohlenstoff-
 atomen und mindestens zwei Carboxylgruppen als saure
 Gruppen aufweisenden Kunststoff und
- d) mindestens einer die Entwicklung beschleunigenden
20 Substanz.

Vorzugsweise wird ein Material mit einem Schichtträger aus Polyester, insbesondere aus biaxial orientierter Polyethylenterephthalatfolie eingesetzt. Unter einem
25 Vinylgruppen enthaltenden Monomer für den saure Gruppen aufweisenden Kunststoff werden insbesondere Verbindungen wie Methylvinylether, Ethylen usw., Vinylacetat oder Styrol verstanden. Als Monocarbonsäure dienen insbeson-
30 dere Acryl-, Methacryl-, Croton- oder Vinylessigsäure und als Carbonsäuren mit zwei Carboxylgruppen Maleinsäure und Itaconsäure.

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 -

Hierdurch wird erreicht, daß ein Zweikomponenten-Diazotypiematerial zur Verfügung gestellt wird, das bei Erhaltung der guten mechanischen Eigenschaften der mit mindestens einer Haftschrift versehenen Kunststoffolie
5 und unter gleich guten densitometrischen Eigenschaften eine weit bessere Haftung der lichtempfindlichen Schicht gewährleistet. Dies zeigt sich besonders dann, wenn das erfindungsgemäße Diazotypiematerial mit feuchtem oder trockenem Ammoniakgas, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur,
10 entwickelt wird.

Der Film- oder Folienträger des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Diazotypiematerials ist gegebenenfalls auf seinen beiden Oberflächen substriert. Eine beidseitige
15 Substriierung ist zum Beispiel dann nötig, wenn der Träger auch rückseitig eine Beschichtung mit einem funktionellen Lack erhalten soll. Das Aufbringen wird vorzugsweise während der Herstellung des Schichtträgers vorgenommen.

20 Die Möglichkeit zur Herstellung substriierter Träger, insbesondere der für viele Anwendungen sehr wertvollen Folien aus Polyethylenterephthalat, ist durch die chemische Zusammensetzung der für die Substriierung brauchbaren Substanzen und durch die Schichtdicke des Substrates begrenzt, da nur bestimmte Substanzen in relativ
25 kleiner Schichtdicke eine Regenerierung der beschichteten Folie ohne Qualitätseinbuße ermöglichen. Als Beispiele für Mischpolymerisate, die als Substanzen für die haftvermittelnde Schicht verwendet werden, werden genannt:
30 Mischpolymerisate auf Basis von Vinylidenchlorid, Vinyl-

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 -

chlorid, Acrylnitril, Acrylaten, Alkylacrylaten, Itacon-
säure, Methacrylsäure oder Acrylsäure. Als Haftmassen
können auch Mischungen aus Mischpolyestern und Isocyanat-
gruppen enthaltenden Verbindungen, zum Beispiel Polyiso-
5 cyanaten, unter Zusatz von Celluloseacetobutyrat oder
eine Mischung der genannten Verbindungen, von Mischpoly-
merisaten des Vinylidenchlorids, von Mischpolymerisaten
aus Alkylvinylether, wie Methylvinylether, und Malein-
säureanhydrid, oder von Mischpolymerisaten aus Acryl-
10 säure-bzw. Methacrylsäureestern oder unter Zusatz von
Melaminderivaten, wie Hexamethoxymethylmelamin, verwendet
werden. Es können auch Mischpolymere von Acrylsäure oder
Methacrylsäure bzw. deren Ester verwendet werden, welche
Kondensationsprodukte von Aminen mit Formaldehyd enthal-
15 ten. Haftvermittelnde Schichten, welche halogenfrei sind,
werden bevorzugt.

Die Verbundhaftung zwischen dem Substrat und der kompli-
ziert aufgebauten lichtempfindlichen Schicht ist beson-
20 ders kritisch. Bei mechanischer Beanspruchung des er-
findungsgemäßen Diazotypiematerials tritt zwischen dem
Substrat und der lichtempfindlichen Schicht keine Delami-
nation auf. Unter aggressiven Entwicklungsbedingungen,
treten völlig überraschend keine Haftungsdefekte in Form
25 von Aufwölbungen in der lichtempfindlichen Schicht auf.
Solche Delaminierungserscheinungen treten auch nicht auf,
wenn die entwickelten Kopien höherer Luftfeuchte oder der
Einwirkung von Wasser ausgesetzt werden.

30 Als saure Gruppen aufweisende Kunststoffe werden in der
lichtempfindlichen Schicht polare Harze verwendet, die

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 -

Mischpolymerisate der genannten Vinylgruppen enthaltenden Monomeren und der genannten Carbonsäuren darstellen. So sind Mischpolymerisate von Maleinsäurehalbestern mit Alkylvinylethern, zum Beispiel Methylvinylether, besonders geeignet. Es sind auch Mischpolymerisate aus Vinylacetat und Crotonsäure mit einer Säurezahl von 20 - 50 einsetzbar. Auch Mischpolymerisate, die Itaconsäurederivate enthalten, können verwendet werden. Vorzugsweise werden Mischpolymerisate aus Methylvinylether und Maleinsäurehalbestern des Methanols, Ethanols, insbesondere des Propanols oder Isopropanols und des Butanols verwendet.

Die saure Gruppen aufweisenden Kunststoffe zeichnen sich besonders wegen ihrer guten Verträglichkeit mit den in der lichtempfindlichen Schicht verwendeten filmbildenden hydrophoben polymeren Bindemitteln aus. Die erfindungsgemäßen Halbester sind definierte Produkte, die sich während der Lagerung und Verarbeitung in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln chemisch praktisch nicht verändern, da für eine weitergehende Veresterung Säurekatalyse und höhere Temperatur notwendig sind. In dieser Eigenschaft unterscheiden sie sich vorteilhaft von den auf Maleinsäureanhydrid basierenden handelsüblichen Kunststoffharzen. Die saure Gruppen aufweisenden Kunststoffe besitzen eine Säurezahl von mindestens 30, vorzugsweise von mindestens 200, insbesondere eine solche im Bereich von 200 bis 300. Die saure Gruppen aufweisenden Kunststoffe sind in einer Konzentration von etwa 5 - 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte hydrophobe, polymere Bindemittel, vorhanden.

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 Kunststoffe auf Basis Maleinsäure sind teilweise als Entwicklungsbeschleuniger in der DE-PS 26 52 942 beschrieben. Sie sind aber nur in wäßrig alkalisch entwickelbaren Zweikomponenten-Diazotypieschichten als
5 solche wirksam, nicht jedoch bei der Duplizierung von Diazotypiematerialien auf der Basis von Kunststofffolien oder -filmen, die mit feuchtem oder trockenem Ammoniakgas, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, entwickelt werden.

10

Erfindungsgemäß sind deshalb in der lichtempfindlichen Schicht Entwicklungsbeschleuniger vorhanden. Als Entwicklungsbeschleuniger sind zum Beispiel geeignet: höher siedende aliphatische Mono- oder Polyhydroxyverbindungen
15 wie Ethylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Polyglykole. Zu den Entwicklungsbeschleuniger, die verwendet werden können, gehören auch üblicherweise als Lösungsmittel eingesetzte Alkohole wie Propanol, Isopropanol, Butanol und Methylglykol, wenn sie bei der
20 Trocknung der aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht in größerer Konzentration über etwa 1 % als Schichtbestandteil gehalten werden können. Ferner werden als Entwicklungsbeschleuniger auch Amide der Carbon-, oder Kohlen- bzw. Thiokohlensäure, wie Acetamid, Harnstoff, Dimethylharnstoff und 1-Alkyl-3- β -hydroxyethyl-2-thioharnstoff
25 eingesetzt. Auch Tetrahydrofurfurylalkohol, wie bei J. Kosar, Light-Sensitive Systems, John Wiley and Sons Inc., New York (1965), Seite 295 beschrieben, ist geeignet. Es sind auch Carbonsäure- und Phosphorsäureester
30 (DE-OS 20 41 665) wie Glycerindi- und Glycerintriacetat,

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Diocetylphthalat oder Triphenylphosphat, sowie die in der
DE-AS 20 42 395 beschriebenen Borsäureester mit gutem
Erfolg einsetzbar. Sie können einzeln oder im Gemisch
verwendet werden. Ihre Konzentration in der lichtempfind-
5 lichen Schicht liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 15
Gewichtsprozent, bezogen auf den Anteil hydrophobes Bin-
demittel und saure Gruppen aufweisenden Kunststoff.

Als Entwicklungsbeschleuniger sind erfindungsgemäß auch
10 geeignet wenig flüchtige, geruchsschwache aliphatische,
aromatische oder heteroaromatische Amine. Hierzu gehören
Mono-, Di- und Triethanolamin oder Triisopropanolamin
oder Diphenylamin, Triphenylamin, Diphenylguanidin, Imi-
dazol, 1,2,3-Triazol und 1,2,4-Triazol. Diese Verbindun-
15 gen besitzen einen Siedepunkt im Bereich von etwa 120 bis
360°C. Sie kann man in einer Konzentration von 0,5 bis
2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf den Anteil hydrophobes
Bindemittel und saure Gruppen aufweisenden Kunststoff,
einsetzen.

20

Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Diazotypiemateria-
lien lassen sich in bekannter Weise verarbeiten. Sie
zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß die licht-
empfindliche bindemittelhaltige Diazotypieschicht auf
25 "in-line"-substrierten Folienunterlagen hervorragend
haftet und daß bei der Verarbeitung mit feuchtem Ammo-
niakgas unter extremen Entwicklungsbedingungen und bei
der Lagerung des entwickelten Materials in feuchter
Atmosphäre oder gar in Wasser keine Schichthaftungs-
30 defekte in Form von Schichtablösungen von der Unterlage

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 -

auftreten. Ein weiterer Vorzug des erfindungsgemäßen Diazotypiematerials ist seine hohe Entwicklungsfreudigkeit sowohl bei feuchter als auch bei trockener Ammoniakgas-Entwicklung unter den verschiedensten Bedingungen.

5

Die Verwendung der erfindungsgemäßen saure Gruppen aufweisenden Kunststoffe führt außerdem bei der Herstellung der Diazotypiematerialien zu lichtempfindlichen Schichten hoher Gleichmäßigkeit. Ferner zeigen die Zweikomponenten-

10 Diazotypiematerialien nach der Erfindung, die keine Pigmente in der lichtempfindlichen Schicht enthalten, insbesondere bei der Rollenduplizierung deutlich verbesserte Lauf- und Stapeleigenschaften.

15 Die als Schichtträger in Frage kommenden Kunststoffilm- oder -folienträger sind aus Polyester, Polycarbonat oder Folien auf Celluloseesterbasis oder Folien mit metallisierter Oberfläche. Solche aus Polyester, insbesondere aus Polyethylenterephthalat werden, wie schon erwähnt,

20 besonders bevorzugt, da sie vorzügliche mechanische Eigenschaften besitzen und chemisch sehr beständig sind.

Als hydrophobe Bindemittel werden bekannte Polvinylverbindungen, wie Polyvinylacetat, Polyvinylbutyrat oder

25 Mischpolmerisate von Vinylchlorid, Vinylacetat oder Acryl- oder Methacrylsäureester, verwendet. Wegen der guten filmbildenden Eigenschaften haben sich besonders Celluloseester, wie zum Beispiel Celluloseacetat, -triacetat, -acetopropionat, -acetobutytrat, -propionat,

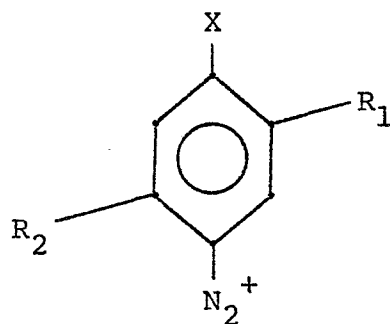
30 -butyrat, bewährt.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Die Diazoniumverbindungen, die zur Herstellung der licht-
empfindlichen Schichten allein oder in Mischung verwendet
werden können, sind irgendwelche der zahlreich zur Ver-
fügung stehenden bekannten Diazoniumsalze. Beispiele sind
5 die vom substituierten p-Phenylendiamin oder p-Mercapto-
anilin abgeleiteten Diazoniumsalze, zum Beispiel

10



15

wobei

R_1 und/oder R_2 Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Eth-
oxy oder Butoxy sein kann

20

und

X eine Dimethylamino-, Diethylamino-, Di-
propylamino-, Morpholino-, Pyrrolidino-,
Piperidino-, Alkylmercapto- oder Toly-
mercaptogruppe sein kann.

25

Das Diazoniumsalz liegt stabilisiert als Zinkchlorid-,
Cadmiumchlorid- oder Zinnchloriddoppelsalz, als Borfluor-
idsalz, Sulfatsalz, Hexafluorosphatsalz oder derglei-
chen vor.

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 -

Auch die geeigneten Kuppler sind bekannt. Die Auswahl erfolgt entsprechend dem gewünschten Farbton der Linien.

Als Beispiele können Kuppler auf der Basis Naphthol, Naphtholcarbonsäureamid, 2,3-Dihydroxy-naphthalin,

- 5 2,3-Dihydroxy-naphthalin-sulfonsäureamid, Phenol, Phenolcarbonsäureamid, Resorcin- und Resorcylsäureamid, Cyanessigsäureamid, Acetessigsäureamid oder auf Basis von Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydroxy-di- und -triphenylen genannt werden, die auch substituiert sein können.

10

Die lichtempfindliche Schicht kann auch die bekannten Stabilisierungsmittel enthalten, wie zum Beispiel

- 5-Sulfosalicylsäure, Zitronensäure, Maleinsäure, Weinsäure, Borsäure, anorganische Salze, wie Zinkchlorid oder
15 Aluminiumsulfat. Sie kann auch Pigmente, wie zum Beispiel feingemahlene, gefällte Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Silikate, aber auch Farbstoffe in kleiner Konzentration zur Anfärbung der Schicht, enthalten.

- 20 Das Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht kann in üblicher Weise nach verschiedenen Techniken erfolgen. So kann man zum Beispiel die Diazotypiechemikalien auf eine vorgebildete Schicht aus hydrophobem Bindemittel und saure Gruppen aufweisendem Kunststoff aufbringen. Dabei
25 kann die Lösung auch mehr oder weniger Bindemittel enthalten. Eine andere Beschichtungsmethode besteht darin, die Diazotypiechemikalien zusammen mit Bindemittel und Kunststoff aus einer Lösung direkt auf die mit einer Haftschicht substrierten Folienunterlage aufzubringen.

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 -

In beiden Fällen kann dies mit den hierfür bekannten Beschichtungstechniken erfolgen.

Vorzugsweise werden Beschichtungslösungen verwendet, die
5 5 bis 20 Gewichtsprozent Feststoffbestandteile aufweisen. In solchen Beschichtungslösungen sind die zur Bild-
erzeugung erforderlichen Komponenten, d.h. Diazoniumsalz
und Kuppler, in Konzentrationen von 10 bis 40 Gewichts-
prozenten, vorzugsweise in Konzentrationen von 15 bis 25
10 Gewichtsprozenten, bezogen auf das hydrophobe Bindemittel
und den saure Gruppen aufweisenden Kunststoff, enthalten.

Nach Auftragen der Beschichtungslösung auf den Schicht-
träger wird das Material in üblicher Weise getrocknet.
15 Vorzugsweise wird die Beschichtungslösung derart auf-
getragen, daß die Dicke der lichtempfindlichen Schicht im
getrockneten Zustand etwa 5 bis 15 Mikron beträgt.

Durch die beigefügten Beispiele wird die Erfindung näher
20 beschrieben, ohne sie hierauf zu beschränken.

Beispiel 1

Folgende Diazolacke werden hergestellt:

25 Diazolack A

100 ml 7 %ige Lösung aus Celluloseacetopropionat und dem
Mischpolymerisat aus Methylvinylether und Isopro-
panol-Halbester der Maleinsäure
30 250 mg 5-Sulfosalicylsäure

0056227

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 -

250 mg Glycerintriacetat
590 mg 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure-N(4'-chlor-
 phenyl)-amid
690 mg 2,5-Dibutoxy-4-morpholino-benzol-diazoniumfluorborat

5

Das Mengenverhältnis Bindemittel/saure Gruppen aufweisen-
der Kunststoff beträgt 85 : 15. Als Lösungsmittel wird
ein Gemisch aus Aceton, Methanol, mit Anteilen an n-Buta-
nol und Methylglykol verwendet.

10

Zum Vergleich wird folgender Diazolack hergestellt:

Diazolack B

15 100 ml 7 %ige Lösung aus Celluloseacetopropionat
 250 mg 5-Sulfosalicylsäure
 250 mg Glycerintriacetat
 590 mg 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure-N(4'-chlor-
 phenyl)-amid
20 690 mg 2,5-Dibutoxy-4-morpholino-benzol-diazoniumfluorborat

25

Das in den Diazolacken A und B verwendete Celluloseaceto-
propionat enthält: 3,6 % Acetylgruppen, 44,7 % Propionyl-
gruppen und 1,8 % Hydroxylgruppen. Eine 20 %ige Lösung
dieses Produktes in Aceton/Ethanol (72 : 8) besitzt eine
Viskosität von 5,3 - 9,1 Pa·s.

30

Die Diazolacke A und B werden auf eine 175 µm dicke,
glasklare Polyethylenterephthalatfolie mit einer chlor-
haltigen Haftschrift, wie sie zum Beispiel in der DE-AS

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

- 14 -

16 29 480 beschrieben ist, derart aufgebracht, daß nach Trocknung bei 70 - 90°C das Schichtgewicht 6 - 7 g/m² beträgt.

- 5 Die so erhaltenen Diazofilmmuster werden mit A und B bezeichnet und in einem handelsüblichen Mikroplanfilm-Dupliziergerät zum Vollton mit feuchtem Ammoniak bei etwa 75°C entwickelt.
- 10 Zur Prüfung der Schichthaftung auf der Folienunterlage wird die schichttragende Folienseite mit einem Gitterschnitt-Prüfer nach DIN 53 151 eingeritzt, auf die verletzte Schicht ein Klebeband aufgedrückt und dieses anschließend ruckartig wieder abgezogen.
- 15 Die Schichthaftung wird sowohl an einem zum Vollton entwickelten als auch an einem nicht entwickelten Filmmuster A und B durchgeführt.
- 20 Bei guter Schichthaftung auf der Folienunterlage darf bei dieser Prüfung kein Schichtanteil auf dem Klebeband verbleiben.
- 25 Bei der Prüfung der Diazofilmmuster A und B zeigt sich deutlich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Musters A. Selbst bei 1-stündiger Lagerung des zum Vollton entwickelten Diazofilmmusters A unter Wasser von 23 - 25°C oder bei einer 24-stündigen Lagerung im Feuchtraum bei 25°C und 96 % relativer Feuchte können keine Haftungs-
- 30 defekte festgestellt werden. Das Diazofilmmuster B zeigt

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

eine deutlich schlechtere Schichthaftung, besonders nach der Wasserlagerung.

Beispiele 2 bis 5

5 Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden vier weitere Diazolacke mit dem saure Gruppen aufweisenden Kunststoff hergestellt. Die Mengenverhältnisse, der Typ und die Säurezahlen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

10 Tabelle 1

Film- muster	Verhältnis Cell.acetopropio- nat/Kunststoff	Mischpolymerisat Methylvinylether/ Maleinsäure-Halb- ester	Säurezahl
I	80 : 20	Isopropylester	255-285
II	90 : 10	"	255-285
III	80 : 20	Butylester	245-275
IV	90 : 10	"	245-275

25 Zum Vergleich wird ein Basislack V hergestellt, der nur Celluloseacetopropionat als Bindemittel enthält.

In jeweils

100 ml der Basislacke I - V werden

150 mg 5-Sulfosalicylsäure

30 250 mg N,N'-Dimethylharnstoff

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 -

400 mg 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(2'-methylphenyl)-amid
500 mg 2,5-Dibutoxy-5-morpholino-benzol-diazoniumfluor-
borat
gelöst.

5

Die auf diese Weise hergestellten Diazolacke I - V werden
auf je eine 100 µm dicke, glasklare Polyethylenterephtha-
latfolie mit einer chlorfreien Haftschrift, wie sie zum
Beispiel in der DE-AS 20 34 407 beschrieben ist, derart
10 aufgebracht, daß nach Trocknung der beschichteten Folien-
muster ein Schichtgewicht von 6 - 7 g/m² erhalten wird.
Von den so hergestellten Filmmustern I - V wird, wie im
Beispiel 1 beschrieben, die Schichthaftung geprüft. Die
Ergebnisse des Haftungstestes sind in der Tabelle 2
15 zusammengestellt.

Tabelle 2

Film- muster	Schichthaftung der nicht entwickelten Filmschicht		Schichthaftung der ent- wickelten Filmschicht	
	Trocken	1 Stunde Was- serlagerung	Trocken	1 Stunde Was- serlagerung
25 I	gut	gut	gut	gut
II	gut	gut	gut	mittel
III	gut	gut	gut	gut
IV	gut	schlecht	gut	schlecht
V	gut	noch gut	schlecht	schlecht, mit Bläschen

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Die Haftungsergebnisse zeigen, daß die zum Vollton entwickelten Filmschichten, besonders bei Wasserlagerung, zum Teil deutlich erkennbare Haftungsdefekte aufweisen und daß Menge und Harztyp Einfluß auf die Schichthaftung haben.

Beispiel 6

Folgender Diazo-Stammlack wird hergestellt:

10	1000	g	7 %ige Lösung aus Celluloseacetopropionat und dem Mischpolymerisat aus Methylvinylether und Isopropanol-Halbester der Maleinsäure (Säurezahl: 255 - 285), mit dem Mengenverhältnis
			85 : 15 in einem Gemisch aus Aceton, Methanol,
15			n-Butanol und Methylglykol,
	2,5	g	5-Sulfosalicylsäure
	5,9	g	2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure-N(4'-chlorphenyl)-amid
20	6,9	g	2,5-Dibutoxy-4-morpholino-benzol-diazonium-fluorborat

Von dem so hergestellten Diazostammlack werden 5 Portionen von je 100 g abgenommen und folgende Stoffe als Entwicklungsbeschleuniger zugesetzt:

25	In Diazolack	I:	420 mg N,N'-Dimethylharnstoff
	In Diazolack	II:	250 mg Glycerintriacetat
	In Diazolack	III:	700 mg 1-Allyl-3-β-hydroxyethyl-2-thioharnstoff

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 -

In Diazolack IV: 250 mg Glycerintriacetat
700 mg 1-Allyl-3- β -hydroxyethyl-2-thioharnstoff

5 In Diazolack V: 250 mg Glycerintriacetat
420 mg N,N'-Dimethylharnstoff

In Diazolack VI: 120 mg Tri-isopropanolamin

Vergleichslack VII: Diazo-Stammlack

10 Auf je eine 100 μ m dicke, glasklare Polyethylenterephthalatfolie, die einseitig mit einer Haftschrift substriert ist, wie sie in der DE-AS 20 34 407 beschrieben ist, werden die Diazolacke I - VII, wie im Beispiel 1 beschrieben, aufgebracht und entsprechend der verwendeten Diazolacke numeriert.

15

Zur Bestimmung der Entwicklungsgeschwindigkeit werden von den Diazofilmmustern I - VII Streifen von ca. 10 cm x 3 cm Fläche abgeschnitten und in einem handelsüblichen Mikrofilm-Dupliziergerät mit feuchtem Ammoniak bei etwa 75°C entwickelt. Unmittelbar nach Verlassen des 20 Entwicklerteils wird die UV-Dichte ($D_{UV, Anf.}$) des erhaltenen Volltonmusters gemessen. Durch das Meßlicht wird der Anteil der Diazoverbindung, die nicht zum Azofarbstoff gekuppelt wurde, photolytisch zerstört und damit 25 die UV-Dichte erniedrigt. Die einzelnen Proben werden jeweils 1 Minute lang dem Meßlicht ausgesetzt und nach dieser Zeit wieder die UV-Dichte ($D_{UV, Ende}$) gemessen. Je kleiner die Differenz $D_{UV, Anf.} - D_{UV, Ende}$ ist, um so größer ist die Entwicklungsfähigkeit des jeweiligen 30 Filmmusters, d.h. die Dichtedifferenz $D_{UV, Anf.} -$

0056227

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 -

$D_{UV, Ende}$ ist ein Maß für die Entwicklungsgeschwindigkeit und dieser umgekehrt proportional.

Zur Beurteilung der Entwicklungsgeschwindigkeit der Film-
muster I - VII sind in der Tabelle 4 die Meßwerte von
 $D_{UV, Anf.}$ und $D_{UV, Ende}$ sowie die Dichtedifferenzen ΔD zusammengestellt.

Tabelle 3

10

Film- muster	$D_{UV, Anf.}$	$D_{UV, Ende}$	ΔD
I	0,45	0,45	0,00
15 II	0,62	0,61	0,01
III	0,49	0,48	0,01
IV	0,49	0,48	0,01
V	0,47	0,47	0,00
VI	0,57	0,56	0,01
20 VII	0,84	0,73	0,11

Die Meßergebnisse zeigen, daß die mit den Entwicklungs-
beschleunigern ausgerüsteten Diazolackschichten der Film-
muster I - VI 10mal schneller entwickelbar sind, als das
25 Filmmuster VII, das keinen entwicklungsbeschleunigenden
Zusatz in der Diazolackschicht enthält.

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

- 20 -

Beispiel 7

Folgende Diazo-Stammlacklösung wird hergestellt:

- 1000 g 7 %ige Lösung aus Celluloseacetopropionat in
5 einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton, Methanol, n-Butanol und Methylglykol
- 2,5 g 5-Sulfosalicylsäure
5,9 g 2,3-Dihydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure-N(4'-chlorphenyl)-amid
- 10 2,5 g Glycerintriacetat
6,9 g 2,5-Dibutoxy-4-morpholino-benzol-diazonium-fluorborat

15 Von dem so hergestellten Diazo-Stammlack werden 5 Portionen von je 100 g abgenommen und die folgenden saure Gruppen aufweisenden Kunststoffe zugesetzt:

- In Diazolack I: 1,05 g Mischpolymerisat aus Methylvinylether und Maleinsäureisopropanol-Halbester (Säurezahl (SZ): 275)
- 20 In Diazolack II: 1,05 g Mischpolymerisat aus Methylvinylether und Maleinsäuremethanol-Halbester (SZ: 160)
- 25 In Diazolack III: 1,05 g Mischpolymerisat aus Methylvinylether und Maleinsäuremethanol-Halbester (SZ: 84)
- In Diazolack IV: 1,05 g Mischpolymerisat aus Styrol und Maleinsäuremethanol-Halbester
- 30 (SZ: 248)

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 -

In Diazolack V: 1,05 g Mischpolymerisat aus Vinylacetat
 und Crotonsäure (SZ: 35)

Vergleichs- VI: Diazo-Stammlack
lack

5

Auf je eine 100 µm dicke, glasklare Polyethylenterephthalatfolie,, wie sie in Beispiel 6 verwendet wurde, werden auf die mit der Haftschrift versehene Folienseite die Diazolacke I - VI aufgetragen und entsprechend der verwendeten Diazolacke numeriert.

Das Schichtgewicht nach der Trocknung beträgt bei allen Filmmustern 6 - 7 g/m². Die Entwicklung erfolgt in einem Dupliziergerät mit trockenem Ammoniak bei Raumtemperatur.

15

Von den auf diese Weise hergestellten Filmmustern I - VI wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, die Schichthaftung geprüft. Die Ergebnisse des Haftungstestes sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

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

- 22 -

Tabelle 4

5	Film-	Schichthaftung der ent-	Schichthaftung der nicht
	muster	wickelten Filmschicht	entwickelten Filmschicht
		Trocken	Trocken
	I	gut	gut
	II	gut	gut
10	III	gut	gut
	IV	mittel	gut
	V	mittel	mittel
	VI	schlecht	mittel
15	Die Haftungsergebnisse zeigen, daß besonders die zum		
	Vollton entwickelten Filmmuster deutlich unterschiedliche		
	Schichthaftung zeigen und die Schichthaftung vom Misch-		
	polymerisattyp und vom Veresterungsgrad, d.h. von der		
	Säurezahl, abhängig ist und je nach Erfordernis einge-		
20	stellt werden kann.		

Beispiel 8

Auf eine 100 µm dicke Folie aus Polyethylenterephthalat,
die beispielsweise mit einer Substrierung nach der DE-AS
25 20 34 407 versehen ist, werden Lacke aus Celluloseaceto-
propionat so aufgegossen und getrocknet, daß die Film-
schichten eine Dicke von etwa 10 µm haben. Verwendet
werden pigmenthaltige Lacke, die eine Mischung aus ge-
fällter Kieselsäure und Aluminiumoxid enthalten. Das
30 Gewichtsverhältnis Celluloseacetopropionat/Pigment be-
trägt 65 : 35 (A).

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

Die Pigmentlacke B, C und D enthalten, bezogen auf das Celluloseacetopropionat, noch 18 % eines saure Gruppen aufweisenden Kunststoffs.

- 5 A Pigmentlack als Vergleich
 - B Pigmentlack mit dem Mischpolymerisat aus Methylvinylether und dem Maleinsäure-isopropanol-Halbester mit einer Säurezahl von 255 - 285,
 - C Pigmentlack mit dem Mischpolymerisat aus Methylvinylether und dem Maleinsäure-n-butanol-Halbester mit
 - 10 einer Säurezahl von 245 - 275 und
 - D Pigmentlack mit dem Mischpolymerisat aus Vinylacetat und Crotonsäure mit einer Säurezahl von 35 - 40.
-
- 15 Auf die pigmenthaltigen Lackschichten werden aus wäßrig/isopropanolischer Lösung folgende Bestandteile durch Tauchen aufgebracht und der Überschuß abgerakelt:
-
- | | |
|----|--|
| 5 | ml Wasser |
| 20 | 3 ml Ameisensäure |
| 45 | ml Isopropanol |
| | 1,5 g 5-Sulfosalicylsäure |
| | 1,0 g Resorcin |
| | 1,3 g 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-N(morpholinopropyl)-amid |
| 25 | (Hydrochlorid) |
| | 5,0 g Triglykol |
| | 1,6 g 4-Morpholino-2,5-dibutoxy-benzoldiazoniumchlorid |
| | (Zinkchlorid-Doppelsalz) |

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 -

Die so hergestellten Filmmuster werden getrocknet, entsprechend der verwendeten Pigmentlacke mit A, B, C und D bezeichnet und, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einer feuchten Ammoniakgasatmosphäre zum Vollton entwickelt und
5 die Schichthaftung geprüft.

Die Ergebnisse des Haftungstestes sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

10 Tabelle 5

Film- muster	Schichthaftung der entwickelten Filmschicht	
	Trocken	nach 1 Stunde Wasser- lagerung x)
15		
	A mittel	schlecht
	B gut	gut
	C gut	gut
20	D gut	mittel

x) Die Haftfestigkeit der Schicht nach 1-stündiger Lagerung unter Wasser ist ein Kurzzeit-Test und
25 entspricht einer Lagerung bei 96 % relativer Feuchte von wenigstens 24 Stunden.

Die Haftergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß ausgerüsteten zum Vollton entwickelten pigmentierten Lack-
30 schichten, insbesondere bei der Wasserlagerung, deutlich besser haften als die Lackschicht des Vergleichsmusters.

1

0056227

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 81/K 004

- 25 -

30. Dezember 1981
WLK-Dr.S-cb

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Diazotypiematerial aus einem auf
einer oder beiden Oberflächen mit einer haftvermittelnden
5 Schicht versehenen Schichtträger und aus einer lichtemp-
findlichen Schicht, die mindestens ein polymeres hydro-
phobes Bindemittel, einen saure Gruppen aufweisenden
Kunststoff, Diazoniumsalz und Kuppler enthält, gekenn-
zeichnet durch die Kombination von

10 a) einem Kunststofffilm oder -folie als Schichtträger

b) mindestens einer, nach dem in-line-Verfahren aufge-
brachten haftvermittelnden Schicht

15 c) einem Mischpolymerisat mit einer Säurezahl größer 30
aus einem Vinylgruppen enthaltenden Monomer und einer
ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäure mit bis zu
vier Kohlenstoffatomen und/oder einer teilveresterten
20 ungesättigten Carbonsäure mit bis zu fünf Kohlenstoff-
atomen und mindestens zwei Carboxylgruppen als saure
Gruppen aufweisenden Kunststoff und

25 d) mindestens einer die Entwicklung beschleunigenden Sub-
stanz.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Schichtträger eine biaxial orientierte Polyethy-
lenterephthalatfolie 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

- 26 -

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die haftvermittelnde halogenfreie Schicht während der
Herstellung des Schichtträgers aufgebracht wurde.

5 4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der saure Gruppen aufweisende Kunststoff eine Säure-
zahl von mindestens 200 besitzt.

10 5. Material nach Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der saure Gruppen aufweisende Kunststoff
aus einem Mischpolymerisat aus Methylvinylether und teil-
veresterter Maleinsäure besteht.

15 6. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der saure Gruppen aufweisende Kunststoff ein Misch-
polymerisat aus Vinylacetat und Crotonsäure mit einer
Säurezahl von 30 - 50 ist.

20 7. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die die Entwicklung beschleunigende Substanz ein
aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Amin
ist.

25 8. Material nach Ansprüchen 1 und 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die die Entwicklung beschleunigende Sub-
stanz ein Alkanolamin mit einem Siedepunkt im Bereich
zwischen 120 und 320°C ist.

30 9. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die die Entwicklung beschleunigende Substanz eine

0056227

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

- 27 -

aliphatische Mono- oder Poly-hydroxy-Verbindung, ein Amid einer Carbon- oder Kohlen- bzw. Thiokohlensäure, ein Carbonsäure-, Phosphorsäure- oder Borsäureester allein oder in Mischung ist.

5

10. Material nach Ansprüchen 1 und 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die die Entwicklung beschleunigende Substanz in einer Konzentration von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf den Anteil hydrophobes Bindemittel und saure Gruppen aufweisender Kunststoff, vorhanden ist.

10

11. Material nach Ansprüchen 1, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die die Entwicklung beschleunigende Substanz in einer Konzentration von 0,5 bis 2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf den Anteil hydrophobes Bindemittel und saure Gruppen aufweisender Kunststoff, vorhanden ist.

15

20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0056227

Nummer der Anmeldung

EP 82100003.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A, D	DE - B2 - 2 652 942 (HOECHST) * Ansprüche 1-3; Spalte 3, Zeilen 36-43, 54-59 *	1, 4	G 03 C 1/60 G 03 C 1/80// G 03 C 5/18 G 03 C 5/34
A	DE - C - 1 065 724 (GENERAL ANILINE) * Anspruch 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			G 03 C G 03 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 14-04-1982	Prüfer SCHÄFER