



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/68

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

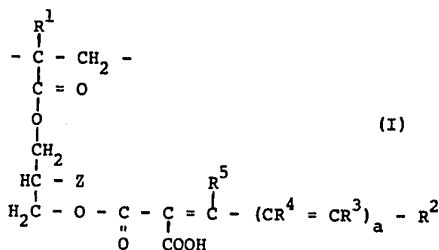
11

629 314

<p>21 Gesuchsnummer: 16199/76</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 22.12.1976</p> <p>30 Priorität(en): 23.12.1975 GB 52522/75</p> <p>24 Patent erteilt: 15.04.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.04.1982</p>	<p>73 Inhaber: Vickers Limited, London SW1P (GB)</p> <p>72 Erfinder: Allen Peter Gates, Seacroft/Leeds (GB) Stephen Charles Hinch, Seacroft/Leeds (GB) Christopher Vaughan Withers, Seacroft/Leeds (GB)</p> <p>74 Vertreter: Dr. A.R. Egli &amp; Co., Patentanwälte, Zürich</p>
---	---

54 Photopolymerisierbares Material für Druckplatten.

57 Das neue, photopolymerisierbare Material enthält als lichtempfindliche Komponente ein Polymer, das immer Struktureinheiten der Formel (I) enthält:



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, Z und a sind im Patentanspruch 1 charakterisiert.

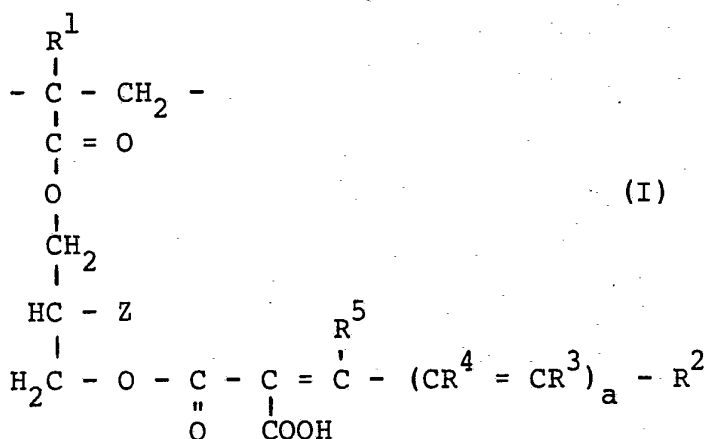
Dasselbe Polymer kann noch zusätzliche Struktureinheiten gemäss den Patentansprüchen 3, 5 und 7 enthalten.

Das Material wird vorteilhafterweise für die Herstellung von lichtempfindlichen Beschichtungen auf Druckplatten verwendet.

Nach der Belichtung des Materials kann der nicht belichtete, und somit nicht polymerisierte, Anteil leicht mit wässrigen, alkalischen Lösungen ausgewaschen werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Photopolymerisierbares Material, dadurch gekennzeichnet, dass es als lichtempfindliche Komponente ein Polymeres enthält, welches Struktureinheiten der Formel



mit  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder Methyl;

$\text{R}^2 = \text{H}$ , Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, heterocyclischer oder substituierter heterocyclischer Rest;

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 =$  alle und zwar gleich oder verschieden H, Halogen, Cyano, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Aralkyl, Aralkoxy oder Alkoxy-Carbonyl,

$\text{Z} =$  Hydroxyl oder Ester und

$a =$  ganze Zahl  $\geq 1$  enthält.

2. Photopolymerisierbares Material gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Struktureinheiten

der Formel (I) die folgenden Symbolkombinationen vorliegen:

$\text{R}^2$  Phenyl und  $\text{R}^3, \text{R}^4$  und  $\text{R}^5 \text{H}$ ,

$\text{R}^2$  2-Nitrophenyl und  $\text{R}^3, \text{R}^4$  und  $\text{R}^5 \text{H}$ ,

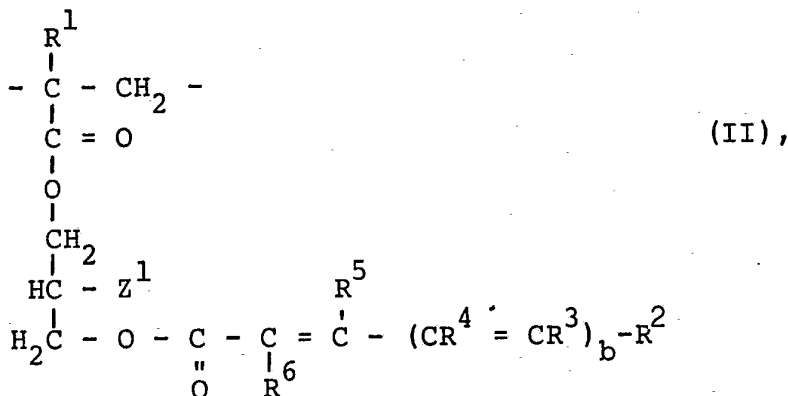
$\text{R}^2$  3-Nitrophenyl und  $\text{R}^3, \text{R}^4$  und  $\text{R}^5 \text{H}$ ,

$\text{R}^2$  Phenyl,  $\text{R}^3$  Chlor und  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5 \text{H}$  oder

$\text{R}^2$  4-Nitrophenyl,  $\text{R}^3$  Chlor,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5 \text{H}$ .

3. Photopolymerisierbares Material gemäss einem der

Patentansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zusätzlich Struktureinheiten der Formel enthält:



in der die zusätzlichen Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

$\text{Z}^1$  Hydroxyl, Ester oder Halogen,

$\text{R}^6$  gleiche Bedeutung wie  $\text{R}^3, \text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  zusammen in der

Formel (I) und

$b$  0 oder ganze Zahl  $\geq 1$ .

4. Photopolymerisierbares Material gemäss Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in den Struktureinheiten der Formel (II) die folgenden Symbolkombinationen vorliegen:

$b$  0 und  $\text{R}^2, \text{R}^5$  und  $\text{R}^6 \text{H}$

$b$  0,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^5 \text{H}$  und  $\text{R}^6$  Methyl,

$b$  0,  $\text{R}^2$  Phenyl und  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6 \text{H}$

$b$  0,  $\text{R}^2$  4-Methoxyphenyl,  $\text{R}^5 \text{H}$  und  $\text{R}^6$  Cyano

$b$  0,  $\text{R}^2$  4-Chlorphenyl,  $\text{R}^5 \text{H}$  und  $\text{R}^6$  Phenyl,

$b$  0,  $\text{R}^2$  4-Methylphenyl,  $\text{R}^5 \text{H}$  und  $\text{R}^6$  Phenoxy,

$b$  0,  $\text{R}^2$  4-Azidophenyl,  $\text{R}^5 \text{H}$  und  $\text{R}^6$  Cyano,

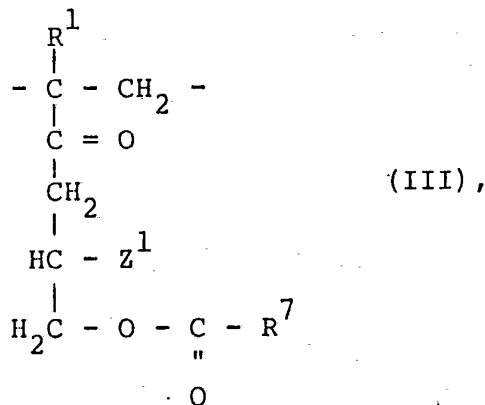
$b$  0,  $\text{R}^2$  2-Furyl und  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6 \text{H}$

$b$  1,  $\text{R}^2$  Phenyl,  $\text{R}^3, \text{R}^4$  und  $\text{R}^5 \text{H}$  und  $\text{R}^6$  Cyano,

$b$  1,  $\text{R}^2$  Phenyl,  $\text{R}^3, \text{R}^5$  und  $\text{R}^5 \text{H}$  und  $\text{R}^6$  Äthoxycarbonyl,

$b$  1,  $\text{R}^2$  Phenyl,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4 \text{H}$ ,  $\text{R}^5$  Methyl und  $\text{R}^6$  Cyano.

5. Photopolymerisierbares Material gemäss einem der vorangehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zusätzlich Struktureinheiten der Formel (III) enthält



in der das zusätzliche Symbol die folgende Bedeutung hat:

R<sup>7</sup> Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, heterocyclischer oder substituierter heterocyclischer Rest.

6. Photopolymerisierbares Material gemäss Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Struktureinheiten der Formel (III) die folgenden Symbolkombinationen vorliegen:

R<sup>7</sup> Methyl und Z<sup>1</sup> Hydroxyl,

R<sup>7</sup> Heptyl und Z<sup>1</sup> Hydroxyl,

R<sup>7</sup> Äthyl und Z<sup>1</sup> Chlor,

R<sup>7</sup> Trichlormethyl und Z<sup>1</sup> Hydroxyl.

7. Photopolymerisierbares Material gemäss einem der vorangehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zusätzlich mehrere Struktureinheiten enthält, welche von ungesättigten, additionspolymerisierbaren Monomeren stammen.

8. Photopolymerisierbares Material gemäss Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte zusätzliche Monomere Dodecylmethacrylat, Styrol oder Acrylnitril ist.

9. Verwendung des photopolymerisierbaren Materials gemäss Patentanspruch 1 in lichtempfindlichen Beschichtungen auf Druckplatten, dadurch gekennzeichnet, dass das photopolymerisierbare Material, das nicht belichtet wurde, und somit nach der Belichtung im nicht polymerisierten Zustand vorliegt, mittels wässriger, alkalischer Lösung ausgewaschen und so aus der Druckplatte entfernt wird.

10. Verwendung gemäss Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige, alkalische Lösung eine solche mindestens eines anorganischen Salzes ist.

11. Verwendung gemäss Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Salz Natriummetasilikat, Natriumhydroxyd oder Trinatriumphosphat ist.

Diese Erfindung betrifft ein photopolymerisierbares Material sowie seine Anwendung in Druckplatten.

Es sind verschiedene lichtempfindliche chemische Verbindungen bekannt, welche auf in organischen Lösungsmitteln löslichen, lichtempfindlichen Polymeren beruhen. Beispiele solcher Polymere sind die Poly(vinylzinnamate).

Diese bekannten Verbindungen haben nun den Nachteil, dass sie nach ihrem Auftragen auf eine Trägerplatte und Belichtung – zum Beispiel zum Zwecke der Herstellung von Druckplatten oder Widerständen – mittels teuren und möglicherweise toxischen und/oder brennbaren Lösungsmitteln behandelt werden müssen, um die unbelichteten und somit nicht reagierten Stellen im Überzug wegzuwaschen und aus der Oberfläche zu entfernen. Es ist nun das Ziel dieser Erfindung, ein photopolymerisierbares Material zu schaffen, welches in seinem nicht reagierten Zustand in einer wässrigen Lösung eines anorganischen Salzes löslich ist.

Das erfindungsgemässe photopolymerisierbare Material ist im vorangehenden Patentanspruch 1 charakterisiert.

Spezielle Ausführungsformen sind in den ebenfalls vorangehenden abhängigen Patentansprüchen 3, 5 und 7 spezifiziert.

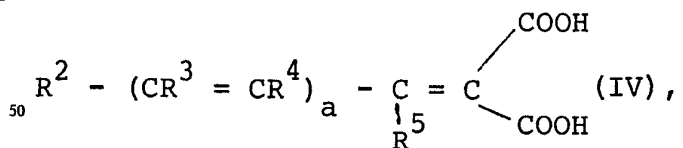
Gemäss einer bevorzugten Form des erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Materials enthält das Polymer Struktureinheiten, welche von mindestens einem andern, ungesättigten additionspolymerisierbaren Monomeren herkommen.

In den Formeln (I) und (II) kann R<sup>2</sup> das folgende bedeuten: Phenyl, 2-Nitrophenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2-Aminophenyl, 3-Aminophenyl, 4-Aminophenyl, 2-Azidophenyl, 4-Azidophenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Phenylphenyl,

2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3,4-Methylenedioxyphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Äthylphenyl, 3-Äthylphenyl, 4-Äthylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2-Nitro-5-chlorphenyl, 2,3-Dimethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,5-Dimethoxyphenyl, 3,5-Dimethoxyphenyl, 2-Äthoxyphenyl, 3,4-Diäthoxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Diäthylaminophenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Äthoxy-1-naphthyl, 2-Methoxy-1-naphthyl, 4,8-Dimethoxy-1-naphthyl, 2,7-Dimethoxy-1-naphthyl, 1,4-Dimethoxy-2-naphthyl, 6-Methoxy-2-naphthyl, 4-Chlor-1-naphthyl, 2-Chlor-1-naphthyl, 4-Brom-1-naphthyl, 5-Brom-1-naphthyl, 1-Brom-2-naphthyl, 5-Brom-2-naphthyl, 4-Nitro-1-naphthyl, 1-Nitro-2-naphthyl, 9-Anthranyl, 10-Methyl-9-anthranyl, 2-Furyl, 5-Methyl-2-furyl, 5-Brom-2-furyl, 5-Chlor-2-furyl, 5-Jod-2-furyl, 5-Nitro-2-furyl, 2-Thienyl, 5-Brom-2-thienyl, 3,4-Dichlor-2-thienyl, 5-Nitro-2-thienyl, 1-Methyl-2-pyrrolyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 6-Methyl-2-pyridyl, 4-Maleinimidophenyl oder 4-Acetamidophenyl.

In denjenigen Fällen, wo das Polymer auch andere Struktureinheiten von ungesättigten, zusätzlichen Monomeren enthält, kann dieses Monomer sein: Acryl- oder Methacrylsäure, ein Acrylat oder Methacrylat, ein Hydroxyacrylat oder Hydroxymethacrylat, Acrylamid oder substituiertes Acrylamid, Methacrylamid oder substituiertes Methacrylamid, Acrylonitril, Methacrylonitril, Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol oder substituiertes Styrol, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol, 4-Chlorstyrol oder p-Methoxystyrol, ein Vinyläther wie z. B. Isobutylvinyläther, 2-Chlorvinyläther, oder Phenylvinyläther, ein aliphatisches Dien, wie z. B. Chloropren, Butadien oder Hexadien. Die Anwendung solcher Struktureinheiten kann dem Material verschiedene gewünschte Eigenschaften erteilen. Beispiele solcher gewünschter Eigenschaften sind bessere Druckfarbenaufnahme, bessere Beständigkeit gegen Abrieb während des Druckvorganges und/oder bessere Empfindlichkeit gegenüber Licht.

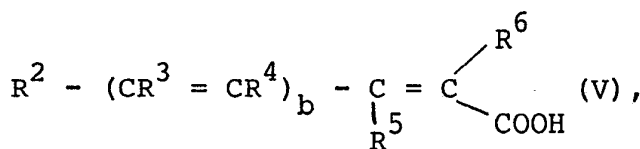
Zur Herstellung wird dem photopolymerisierbaren Material ein Polymer zugegeben, das mittels Reaktionen eines Polymeren von 2,3-Epoxypropylacrylat oder von 2,3-Epoxypropylmethacrylat, d. h. entweder ein Homopolymer oder ein Copolymer von 2,3-Epoxypropylacrylat oder 2,3-Epoxypropylmethacrylat mit einer äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäure der Formel



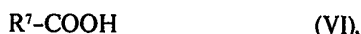
in der die Symbole die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhalten wird. Das in dieser Reaktion erhaltene Produkt entspricht der Struktureinheit der Formel (I) des Polymers.

Die Lichtempfindlichkeit des so erhaltenen Polymers im erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Material wird durch die darin enthaltenen Doppelbindungen gewährleistet.

Unter geeigneten Bedingungen kann die obengenannte Reaktion so beeinflusst werden, dass nicht alle Epoxygruppen des Polymers des 2,3-Epoxypropylacrylats oder 2,3-Epoxypropylmethacrylats mit der Dicarbonsäure reagieren. Es ist dann möglich, die Carboxylgruppen, die nicht reagiert haben, mit einer äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure, oder deren Halid, der Formel



in der die Symbole die oben angegebenen Bedeutungen haben, reagieren zu lassen. Diese Reaktion führt zu Einheiten der Formel (II). Neben oder anstelle dieser zweiten Reaktion können die Carboxylgruppen, die nicht reagiert haben, mit einer gesättigten Carbonsäure, oder deren Halid der Formel



in der das Symbol die oben angegebene Bedeutung hat, zur Reaktion gebracht werden. Diese letzte Reaktion führt zu Einheiten der Formel (III). Die Struktureinheiten der Formel (II) erhöhen die Empfindlichkeit des Materials gegenüber Bestrahlungen, sie sind jedoch nicht löslich in alkalischen Medien. Die Struktureinheiten der Formel (III) ergeben erhöhtes Druckfarbenaufnahmevermögen der Masse.

Die Reaktionen der Epoxygruppen mit den Säuren oder Säurehaliden ergeben Struktureinheiten, welche sekundäre Hydroxylgruppen oder Halogene aufweisen. Diese Gruppen oder Elemente sind in den Formeln (I), (II), (III) durch Z und Z' dargestellt. Im Falle von sekundären Hydroxylgruppen können diese mit Vorteil mit einer Carboxylgruppe oder einer Ester bildenden Gruppe einer weiteren Verbindung weiter zur Reaktion gebracht werden. Dadurch werden diese sekundären Hydroxylgruppen in Estergruppen umgewandelt. Die Säuren oder ihre Ester bildenden Derivate reagieren wie gesagt mit den sekundären Hydroxylgruppen der vorliegenden Verbindung. Bei Einsatz solcher Säuren bzw. solcher Ester bildenden Derivate davon, die Struktureinheiten der Formel (II) bilden, wird eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Licht des Materials erhalten. Bei Einsatz derjenigen Säuren bzw. deren Ester bildenden Derivate, die zu Struktureinheiten der Formel (III) führen, wird ein erhöhtes Druckfarbenaufnahmevermögen des Materials erreicht.

Daraus folgt, dass durch Variationen der Reaktionsteilnehmer, ihrer Mengenverhältnisse und der Reaktionsbedingungen es möglich ist, verschiedene photopolymerisierbare Materialien herzustellen, die im Hinblick auf Löslichkeit in alkalischen Lösungen, Empfindlichkeit gegenüber Bestrahlung, Farbstoffaufnahmevermögen und Widerstand gegen Abrieb, verschieden sind.

Dem erfindungsgemässen, photopolymerisierbaren Material können Farbstoffe, Pigmente, Leukofarbstoffe, Plastifikatoren und/oder Sensibilisatoren zugegeben werden. Das Material wird anschliessend - ebenfalls erfindungsgemäss - in lichtempfindlichen Beschichtungen auf Unterlagsplatten aufgetragen und verwendet. Die Platten können anschliessend belichtet werden.

Die folgenden Ausführungen illustrieren nun die Erfindung.

Vorerst werden die verschiedenen Synthesen für die Herstellung der Polymere und der Carbonsäure der anschliessenden Beispiele dargelegt:

#### Synthese A1

##### Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat)

8 g  $\alpha, \alpha'$ -Azodiisobutyronitril wurden mit 200 g 2,3-Epoxypropylmethacrylat gemischt. Die Mischung wurde anschliessend unter Stickstoff-Atmosphäre und bei 70 °C zu 400 ml 2-Butanon gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde 3 Stunden lang bei 70° und hierauf 2 Stunden lang bei 80 °C gehalten. Die anschliessend abgekühlte Lösung wurde mit 1400 ml 2-Butanon verdünnt, bei 40 bis 60 °C in 12 l Petrol-

äther gegeben und das darin ausgefallene Produkt abgetrennt. Es wurden 195 g Poly-(2,3-epoxypropylmethacrylat) mit einem Epoxyäquivalent von 158,7 erhalten.

#### 5 Synthese A2

##### Poly(2,3-epoxypropylacrylat)

0,36 g  $\alpha, \alpha'$ -Azodiisobutyronitril wurden mit 18,0 g 2,3-Epoxypropylacrylat gemischt. Die Mischung wurde anschliessend langsam zu einer Mischung von 60 ml 2-Butanon und 20 ml Äthanol unter Stickstoff-Atmosphäre und bei 60 °C gegeben. Diese Temperatur der Reaktionsmischung wurde 1 Stunde lang beibehalten, worauf sie auf 70 °C erhöht wurde und dort 2 Stunden lang gehalten wurde und worauf sie schliesslich auf 80 °C erhöht wurde und dort wiederum 2 Stunden lang gehalten wurde. Die anschliessend abgekühlte Lösung wurde mit 100 ml 2-Butanon verdünnt, bei 40 bis 60 °C in 1 l Petroläther gegeben und das so ausgefallene Produkt abgetrennt. Es wurden 17,2 g Poly-(2,3-epoxypropylacrylat) mit einem Epoxidäquivalenten von 132,30 erhalten.

#### 20 Synthese A3

##### Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat-co-dodecylmethacrylat)

Eine Mischung von 16,63 g 2,3-Epoxypropylmethacrylat, 3,31 g Dodecylmethacrylat, 0,4 g Dodecylthiol und 0,8 g  $\alpha, \alpha'$ -Azodiisobutyronitril wurden in 50 ml 2-Butanon polymerisiert. Das Vorgehen war dabei dasselbe wie unter Synthese A1 beschrieben. Erhalten wurden 15,2 g des gesuchten Copolymers mit einem Epoxidäquivalent von 178,2.

#### 30 Synthese A4

##### Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat-co-styrol)

Eine Mischung von 18,49 g 2,3-Epoxypropylmethacrylat, 1,51 g Styrol, 0,8 g Dodecylthiol und 1 g  $\alpha, \alpha'$ -Azodiisobutyronitril wurden in 50 ml Butanon polymerisiert. Das Vorgehen war dabei dasselbe wie in Synthese A1 beschrieben. Erhalten wurden schliesslich 18,4 g des gesuchten Copolymers mit einem Epoxidäquivalent von 171.

#### Synthese A5

##### 40 Poly(2,3-epoxypropylacrylat-co-acrylonitril)

Eine Mischung von 20 g 2,3-Epoxypropylacrylat, 0,92 g Acrylonitril, 0,4 g Dodecylthiol und 0,8 g  $\alpha, \alpha'$ -Azodiisobutyronitril wurden in einer Mischung von 50 ml 2-Butanon und 20 ml Äthanol polymerisiert. Das Verfahren war dasselbe wie unter Synthese A2 beschrieben. Erhalten wurden schliesslich 20,1 g des gesuchten Polymers mit einem Epoxidäquivalent von 145.

#### Synthese B1

1. 3-Nitrozinnamaldehyd wurde mittels der Claisen-Schmidt Kondensation von 3-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd hergestellt.

80 g (0,53 mole) 3-Nitrobenzaldehyd wurden in 1,6 l Äthanol gelöst. Die Lösung wurde anschliessend mit 1,8 l Wasser versetzt. Zur Lösung wurden 36 ml (0,644 mol) Acetaldehyd gegeben und anschliessend 56 ml einer 10%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd. Die Mischung wurde anschliessend 5 Stunden lang bei 20 °C gerührt. Anschliessend wurde sie dekantiert und der Rückstand in 2 l 25%ige Essigsäure zum Sieden gebracht. Nach Abkühlen wurden 13,7 g Rohprodukt abgetrennt und ohne weitere Reinigung in der folgenden Synthese verwendet.

2. 2-Nitrozinnamyliden-Malonsäure wurde durch Reaktion von 13,7 g 3-Nitrozinnamaldehyd mit 8,05 g (0,077 mol) Malonsäure gewonnen. Die Reaktion verlief bei 100 °C in 20 ml reiner Essigsäure und dauerte 6 Stunden. Nach Abkühlen wurde das Produkt abgetrennt und gewaschen. Man erhielt so 8,9 g des gesuchten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 185 bis 187 °C.

### Synthese B2

Zinnamyliden-Malonsäure wurde durch Reaktion von 125 g (0,95 mol) Zinnamaldehyd mit 104 g (1 mol) Malonsäure in 200 ml reiner Essigsäure erhalten. Das Verfahren war dabei dasselbe wie unter B1 (2.). Das erhaltene Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 206 bis 208 °C.

### Synthese B3

2-Nitrozinnamyliden-Malonsäure wurde durch Reaktion von 100 g (0,614 mol) 2-Nitrozinnamaldehyd mit 100 g (0,96 mol) Malonsäure in 95 ml reiner Essigsäure erhalten. Das Verfahren war dabei dasselbe wie unter Synthese B1. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes lag bei 185 bis 187 °C.

### Synthese B4

1.  $\beta$ -Chlorzinnamaldehyd wurde mittels der folgenden Methode synthetisiert: 24 ml (0,26 mol) Phosphorylchlorid wurden langsam zu 40 ml wasserfreiem Dimethylformamid gegeben. Während der Zugabe wurde die Temperatur der Mischung auf 0 °C gehalten. Die erhaltene Lösung wurde 30 Minutenlang gerührt. Daneben wurden 24 g (0,2 mol) Acetophenon in 25 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst. Die zweite Mischung wurde anschliessend langsam zur Phosphorylchloridlösung gegeben. Unter Rühren liess man die Temperatur der Mischung auf Raumtemperatur ansteigen. Bei dieser Temperatur wurde 2 Stunden lang gerührt und die Rührmischung anschliessend in eine gerührte Lösung von 300 g Natriumacetat in 750 ml Wasser gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde in Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther daraus entfernt. So wurden schliesslich 28,8 g Rohprodukt erhalten, welches ohne weitere Reinigung in den folgenden Synthesen verwendet werden konnte.

2.  $\delta$ -Chlorzinnamyliden-Malonsäure wurde mittels Reaktion von 16,65 g  $\beta$ -Chlorzinnamaldehyd mit 10,4 g (0,1 mol) Malonsäure in 100 ml reiner Essigsäure erhalten. Die Methode war dabei dieselbe wie unter B1 (2.). Es wurden 7,5 g des gesuchten Produktes erhalten, welches einen Schmelzpunkt von 158 bis 160 °C aufwies (Zersetzung).

### Synthese B5

1. 4-Nitro- $\beta$ -Chlorzinnamaldehyd wurde mittels einer Modifikation der Methode in der Synthese von B4 (1.) erhalten. Das gesuchte Produkt wurde aus Äthanol rekristallisiert. Es wies einen Schmelzpunkt von 72 bis 74 °C auf.

2. 4-Nitro- $\delta$ -chlorzinnamyliden-Malonsäure wurde mittels Reaktion von 80 g (0,39 mol) 4-Nitro- $\beta$ -chlorzinnamaldehyd mit 41 g (0,4 mol) Malonsäure in 50 ml reiner Essigsäure erhalten. Die Reaktion dauerte 6 Stunden lang und die Temperatur betrug dabei 100 °C. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese in 300 ml einer 10%igen, wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd gegeben. Anschliessend wurde mit Äther extrahiert und die wässrige Phase anschliessend mit 300 ml einer 30%igen, wässrigen Salzsäure angesäuert. Erhalten wurden schliesslich 10,45 g des gesuchten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 173 bis 175 °C.

### Synthese C1

Zinnamyliden- $\alpha$ -cyanessigsäure wurde mittels Reaktion von 252 ml (2,0 mol) Zinnamaldehyd mit 170 g (2,0 mol) azeotropisch getrockneter Cyanessigsäure in 50 ml reiner Essigsäure erhalten. Die Reaktion verlief bei 100 °C und dauerte 2 Stunden. Anschliessend wurden der Mischung 130 ml Toluol zugegeben. Mittels azeotropischer Destillation wurde anschliessend das Wasser aus der Mischung entfernt. Dies dauerte 5 Stunden. Nach Abdestillieren des Toluols wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und dabei fiel ein kristallines Produkt aus. Dieses wurde abgetrennt und zuerst mit kalter Essigsäure und

anschliessend mit heissem Wasser gewaschen. Erhalten wurden 235 g des gesuchten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 210 bis 212 °C.

### Synthese C2

4-Chlor- $\alpha$ -phenylzimtsäure wurde mittels Reaktion von 35 g (0,25 mol) 4-Chlorbenzaldehyd mit 37,4 g (0,275 mol) Phenyl-essigsäure in 20 ml reiner Essigsäure erhalten. Die Reaktion dauerte 6 Stunden und verlief bei 100 °C. Nach Abkühlen wurde das ausgefallene Produkt abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Es wurden so 31,0 g der gesuchten Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 204 bis 206 °C erhalten.

### Synthese C3

4-Methyl- $\alpha$ -phenoxyzimtsäure wurde mittels Reaktion von 120 g (1 mol) 4-Methylbenzaldehyd von 167 g (1,1 mol) Phenoxyessigsäure in einer Mischung von 250 ml (2,5 mol) Essigsäureanhydrid und 101 ml (1 mol) Triäthylamin erhalten. Die Reaktion verlief bei 140 °C und dauerte 5 Stunden lang. Die gekühlte, dunkelrote Lösung wurde anschliessend in 5 l einer Mischung von einem Volumen konzentrierter Essigsäure und vier Volumen Wasser gegeben. Das daraus abgeschiedene Öl wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Anschliessend wurde es noch einmal mit einem Liter 20%iger Lösung von Kaliumbisulphit (Gewicht pro Volumen) gewaschen. Erhalten wurde ein Rohprodukt, welches wiederum gewaschen und aus wässrigem Äthanol rekristallisiert wurde. Schliesslich erhielt man 22 g der gesuchten Verbindung mit dem Schmelzpunkt zwischen 188 und 190 °C.

### Synthese C4

4-Azido- $\alpha$ -cyanzimtsäure wurde erhalten gemäss der Methode, welche im britischen Patent Nr. 1 377 747, Beispiel 3, beschrieben ist. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes lag bei 160 bis 161 °C (Zersetzung).

### Synthese C5

Äthylzimtsäuremalonat wurde hergestellt mittels Reaktion von 31,6 ml (0,2633 mol) Zinnamaldehyd mit 35,7 g (0,26 mol) Äthylkaliummalonat in 5,5 ml reiner Essigsäure. Die Reaktion verlief bei 100 °C und dauerte 6 Stunden lang. Nach Abkühlen wurde das Produkt abgetrennt, mit wenig kalter Essigsäure gewaschen und hierauf in Wasser aufgelöst. Die wässrige Lösung wurde mit Äther extrahiert. Die wässrige Phase wurde anschliessend mit verdünnter Salzsäure angesäuert und man erhielt 25,3 g des gesuchten Produktes.

### Synthese C6

$\beta$ (2-Furyl)acrylsäure wurde hergestellt gemäss der Methode aus Organic Syntheses, Collective Vol. III, Seite 425, 1955. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes lag bei 140 bis 141 °C.

### Synthese C7

$\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methylzinnamylidenessigsäure wurde hergestellt mittels Reaktion von 49 g (0,33 mol) Benzylidenacetone mit 38 g (0,33 mol) Äthylcyanacetat. Als Katalysator wurde eine Mischung von 5 g Ammoniumacetat und 15 g Essigsäure in 250 ml Benzol verwendet. Die Reaktionsmischung wurde rückflusiert und das Reaktionswasser mittels azeotroper Destillation daraus entfernt. Das ganze dauerte 5 Stunden lang. Die anschliessend abgekühlte Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschliessend wurde das Lösungsmittel daraus abgedampft. Erhalten wurde eine gelbe, kristalline Masse.

Zu dieser Masse wurden 350 ml einer Lösung von 7,0 g Kaliumhydroxyd in Methanol gegeben und die so erhaltene Mischung 6 Stunden lang rückflusiert. Nach Abkühlen wurde die Mischung in 400 ml 30%ige Essigsäure gegeben und der

Ausfall abgetrennt. Das Produkt wurde aus wässrigem Äthanol rekristallisiert und man erhielt 12,34 g des gesuchten Produktes mit einem Schmelzpunkt von 116 bis 118 °C.

Das erfindungsgemässe photopolymerisierbare Material wird nun anhand der folgenden Anwendungen illustriert:

#### Anwendung 1

1. Herstellung eines photosensitiven, alkalisch löslichen Harzes  
5 g (0,032 mol) des Polymers aus Synthese A1 wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Zur Lösung wurden 9,17 g (0,042 mol) Zinnamyliden-Malonsäure von der Synthese B2 und 0,4 g Benzyltriäthylammoniumchlorid gegeben. Die Mischung wurde 5 Stunden lang auf eine Temperatur von 80 °C gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde sie in zwei Liter Wasser gegossen. Das so erhaltene, leicht gelbliche, lichtempfindliche Polymer wurde abfiltriert und bei 40 °C getrocknet. Man erhielt 10,4 g Produkt. Das Säureäquivalent desselben betrug 492.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

2 g des oben erhaltenen, lichtempfindlichen Polymeren wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die Lösung wurde mit einem Roller auf einer Folie aufgerauhtem und anodisiertem Aluminium verteilt. Die Platte wurde anschliessend 2 Minuten lang bei 80 °C getrocknet. Durch ein Negativbild wurde die lichtempfindliche Schicht 2 Minuten lang mit einer 4000 Watt Xenon-Lampe belichtet. Anschliessend wurde sie in einer 5,7%igen, wässrigen Lösung von Natriummetasilikat gegeben. Erhalten wurde so eine Druckplatte, von der viele, ausgezeichnete Kopien hergestellt werden konnten.

#### Anwendung 2

1. Herstellung eines photosensitiven, alkalisch löslichen Harzes  
5 g (0,032 mol) des Polymers aus Synthese A1 wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst und mit 10,78 g (0,41 mol) 3-Nitrozinnamyliden-Malonsäure aus Synthese B1 und 0,4 g Benzyltriäthylammoniumchlorid versetzt. Die Reaktion dauerte 4 Stunden, wobei die Reaktionstemperatur 80 °C betrug. Zur Reaktionslösung wurden anschliessend 25,47 g (0,128 mol) Zinnamyliden- $\alpha$ -cyanessigsäure (Synthese C1) und 0,4 g Benzyltriäthylammoniumchlorid gegeben. Die neue Mischung wurde 2 Stunden lang weiter erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese mit dem gleichen Volumen 2-Butanon verdünnt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und das Filtrat in 1 l 1,1,1-Trichloräthan gegeben. Daraus schied sich nun das Polymere als eine gelbliche, flockige Masse aus. Es wurde abfiltriert, abgesogen und wiederum in 100 ml Aceton gelöst. Diese Lösung wurde nun in eine Mischung von 2 l Wasser und 150 ml konzentrierte Essigsäure gegeben. Das ausgefallene Harz wurde abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden schliesslich 9,63 g des gesuchten Produktes mit einem  $\beta_{\max}$  von 317 nm und einem Säureäquivalent von 446,3.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen, lichtempfindlichen Harzes und 0,3 g 2,6-Dianisyl-4-phenylthiapyriliumperchlorat wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mittels eines Rollers auf die Oberfläche eines elektrolytisch aufgerauhten und anodisierten Aluminiumträgers gegeben. Die Auftragsmenge betrug 1 g pro m<sup>2</sup>. Nach Trocknen der Platte während 2 Minuten bei 80 °C wurde diese 40 Sekunden lang durch ein Negativ mit einer 4000 Watt Xenon-Lampe belichtet. Die Druckplatte befand sich dabei schon im Druckrahmen. Die Distanz zwischen Lampe und Platte betrug 0,65 m. Die belichtete Platte wurde anschliessend entwickelt. Dies geschah durch Schwenken derselben in einer 5,7%igen wässrigen Lösung von Natriumsilikat. Nach Spülen der Platte mit Wasser wurde sie mit fetthaltigem Druckfarbstoff eingefärbt.

#### Anwendung 3

1. Herstellung eines photosensitiven, alkalisch löslichen Harzes  
5 g (0,032 mol) Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat) der Synthese A1 wurden mit 8,9 g (0,041 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 umgesetzt. Die Reaktion dauerte 2 Stunden lang. Anschliessend wurden in die gleiche Reaktionsmischung 16,5 g (0,064 mol) 4-Chlor- $\alpha$ -phenylzimtsäure der Synthese C2 gegeben. Die Reaktion wurde 2 Stunden lang weitergeführt. Erhalten wurden schliesslich 10,5 g des gesuchten Produktes mit einem  $\beta_{\max}$  von 319 nm und einem Säureäquivalent von 490,4.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte a

3 g des oben erhaltenen lichtempfindlichen Harzes und 0,3 g 1,2-Benzanthrachinon wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mittels eines Rollers auf die Oberfläche einer elektrolytisch aufgerauhten und anodisierten Aluminiumfolie gegeben. Die Beschichtungsmenge betrug 1 g pro m<sup>2</sup>. Nach Trocknen der Platte wurde dieselbe 40 Sekunden lang nach dem Stouffer-Verfahren stufenweise belichtet und gemäss dem Vorgehen von Beispiel 2 (2.) entwickelt. Erhalten wurde eine Druckplatte, in der 6 Stufen voll aushärteten und mit Druckfarbstoff versehen werden konnten.

#### 2.5 3. Herstellung einer Druckplatte b

Die Herstellung a) wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass in die Beschichtungslösung 0,06 g Kristallviolett-Farbstoff gegeben wurde. Die Anwesenheit des Farbstoffes ergab eine Erleichterung in der Entfernung des nicht polymerisierten, alkalisch löslichen Harzes. Es wurde ein Druckbild von scharfen Konturen erhalten, welches durch die Entwicklung der Platte an Kontrast noch zunahm.

#### Anwendung 4

1. Herstellung eines photosensitiven, alkalisch löslichen Harzes  
5 g (0,032 mol) Poly(2,3-Epoxypropylmethacrylat) der Synthese B3 wurden mit 10,78 g (0,41 mol) 2-Nitrozinnamyliden-Malonsäure der Synthese A1 während 2 Stunden, und anschliessend mit 16,25 (0,064 mol) 4-Methyl- $\alpha$ -Phenoxyzinn-säure der Synthese C3 umgesetzt. Die zweite Reaktionsstufe dauerte 4 Stunden lang. Erhalten wurden 8 g des gesuchten Produktes mit einem  $\beta_{\max}$  von 330 nm und einem Säureäquivalent von 485,2. Der Stickstoffgehalt des Produktes betrug 2,9 Gew.-%.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen, lichtempfindlichen Harzes und 0,3 g Eosin wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die filtrierte Lösung wurde auf eine Folie von elektrolytisch aufgerauhtem und anodisierten Aluminium gegeben. Die so erhaltene lichtempfindliche Platte wurde 2 Minuten lang belichtet und es wurde eine qualitativ hochstehende Druckplatte erhalten.

#### Anwendung 5

1. Herstellung eines photosensitiven, alkalisch löslichen Harzes  
5 g (0,032 mol) Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat) der Synthese A1 wurden zuerst 3 Stunden lang mit 10,35 g (0,041 mol)  $\delta$ -Chlorzinnamyliden-Malonsäure und anschliessend nochmals 3 Stunden lang mit 4-Azido- $\alpha$ -cyanzimtsäure von Synthese C4 reagieren gelassen. Erhalten wurden 8,4 g des gesuchten gemischten Esterharzes mit einem  $\beta_{\max}$  von 327 nm und einem Säureäquivalent von 558,5. Das Produkt enthielt 1,95 Gew.-% Stickstoff.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen, lichtempfindlichen Harzes und 0,03 g Eosin wurden zusammen in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die Lösung wurde anschliessend auf einem elektrolytisch aufge-

rauhem Aluminiumträger verteilt und bildete so eine lichtempfindliche Beschichtung darauf. Diese wurde zwei Minuten belichtet und es wurde eine Druckplatte von hoher Qualität erhalten.

#### Anwendung 6

1. Herstellung eines photosensitiven Harzes, welches in alkalischer Lösung löslich ist

5 g (0,032 mol) Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat) der Synthese A1 wurden zuerst 5 Stunden lang mit 12,2 g (0,041 mol) 4-Nitro- $\delta$ -chlorzinnamyliden-Malonsäure der Synthese B5 und anschliessend mit 9,68 g (0,39 mol) Äthylzinnamylidenmalonat der Synthese C5 umgesetzt. Die zweite Reaktionsdauer betrug 1 Stunde. Erhalten worden sind 10,025 g des gewünschten, gemischten Esterharzes mit einem  $\beta_{\max}$  bei 347 nm und einem Säureäquivalent von 493,4. Der Stickstoffgehalt des erhaltenen Produktes war 2,0 Gew.-%.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen photopolymerisierbaren Harzes und 0,3 g Eosin wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die filtrierte Lösung wurde anschliessend auf eine Aluminiumfolie gegeben, die zuvor elektrolytisch aufgeraut und anodisiert worden war. Die Beschichtung bildete eine lichtempfindliche Platte. Nach Belichtung wurde wiederum eine Druckplatte von hoher Qualität erhalten.

#### Anwendung 7

1. Herstellung eines strahlenempfindlichen Harzes, welches in alkalischer wässriger Lösung löslich ist

5 g (0,032 mol) Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat) der Synthese A1 wurden zuerst 2 Stunden lang mit 8,94 g (0,041 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 und anschliessend während weiterer 4 Stunden mit 9,16 g (0,126 mol) Acrylsäure umgesetzt. Erhalten wurden schliesslich 12,15 g des gesuchten, gemischten Esterharzes, welches einen Säureäquivalent von 501,0 aufwies.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen, photosensitiven Harzes und 0,3 g Eosin wurden zusammen in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die filtrierte Lösung wurde auf eine Aluminiumplatte gegeben, welche zuvor elektrolytisch aufgeraut und anodisiert worden war. Die so erhaltene lichtempfindliche Platte wurde 1 Minute lang belichtet und es wurde eine Druckplatte von hoher Qualität erhalten.

#### Anwendung 8

1. Herstellung eines strahlenempfindlichen Harzes, welches in alkalischer Lösung löslich ist

5 g (0,029 mol Epoxyde) Poly(2,3-Epoxypropylenmethacrylat-co-styrol) der Synthese A4 wurden vorerst 2 Stunden lang mit 8,28 g (0,038 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 und anschliessend 4 Stunden lang mit 17,4 g (0,176 mol)  $\beta$ -(2-Furyl)acrylsäure der Synthese C6 umgesetzt. Erhalten wurden so 10,6 g des gewünschten, gemischten Esterharzes mit einem Säureäquivalent von 469,8.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen, lichtempfindlichen Harzes und 0,3 g Eosin wurden zusammen in 100 ml 2-Butanon gelöst. Nach Filtrieren wurde die Lösung mittels eines Rollers auf einer Aluminiumfolie, die zuvor elektrolytisch aufgeraut und anodisiert worden war, verteilt und bildete die lichtempfindliche Beschichtung. Die Platte wurde 1 Minute lang belichtet. Erhalten wurde wiederum eine Druckplatte von hoher Qualität.

#### Anwendung 9

1. Herstellung eines lichtempfindlichen Harzes, welches in alkalischer Lösung löslich ist

5 g (0,034 mol Epoxyde) Poly(2,3-epoxypropylacrylat-co-acrylonitril) der Synthese A5 wurde vorerst 4 Stunden lang mit 8,28 g (0,038 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 und anschliessend nochmals 2 Stunden mit 16,19 g (0,076 mol)  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methylzinnamyliden-Essigsäure der Synthese C7 umgesetzt. Erhalten wurden 9,8 g des gewünschten, gemischten Esterharzes mit einem  $\beta_{\max}$  bei 321 nm und einem Säureäquivalent von 531,1.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen, lichtempfindlichen Harzes und 0,3 g 1,2-Benzanthrachinon wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die Lösung wurde nach Filtrierung mittels eines Rollers auf einer Aluminiumfolie, die zuvor elektrolytisch aufgeraut und anodisiert worden war, aufgetragen. Anschliessend wurde die Platte getrocknet. Die so erhaltene, lichtempfindliche Platte wurde belichtet. Die belichtete Platte wurde nun in 3 gleiche Teile geschnitten. Der erste Teil wurde mit einer 5,7 Gew.-%igen, wässrigen Lösung von Natriummetasilikat behandelt, gespült und mit Druckfarbe belegt. Der zweite Teil wurde mit einer 2,5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd behandelt und gleich weiter verarbeitet wie der erste Teil. Der dritte Teil schliesslich wurde mit einer 0,033 molaren Trinatriumphosphatlösung ausgewaschen und gleich behandelt wie die andern zwei Teile. Alle drei Plattenteile hatten ähnliche gute Druckeigenschaften.

#### Anwendung 10

1. Herstellung eines lichtempfindlichen, alkalisch löslichen Harzes

5 g (0,028 mol) Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat-co-dodecylmethacrylat) der Synthese A3 wurden 6 Stunden lang mit 13,74 g (0,063 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 bei 80 °C umgesetzt. Als Katalysator für die Veresterung wurden 0,125 ml Triäthylamin eingesetzt. Erhalten wurden 8,8 g des Produktes, welches ein Säureäquivalent von 461,6 aufwies.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

3 g des oben erhaltenen, lichtempfindlichen Harzes und 0,3 g Eosin wurden in 100 ml 2-Butanon aufgelöst. Nach Filtrierung wurde diese Lösung auf einer Aluminiumfolie, welche zuvor elektrolytisch aufgeraut und anodisiert worden war, aufgetragen. Sie bildete darauf die lichtempfindliche Schicht. Die Belichtung geschah 1 Minute lang. Die Schicht wurde anschliessend mit einer 5,7 gew.-%igen wässrigen Natriummetasilikatlösung weiter verarbeitet und mit Wasser gespült. Erhalten wurde eine hydrophobe, die Druckfarbe gut annehmende Bildfläche. Diese Eigenschaften werden auch auf den Einbau der Dodecylmethacrylat-Einheiten in das Polymer zurückgeführt. Die Druckplatte wies ausgezeichnete Druckcharakteristiken auf.

#### Anwendung 11

1. Herstellung eines photosensitiven, alkalisch löslichen Harzes

5 g (0,032 mol) Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat) der Synthese A1 wurden vorerst 2 Stunden lang mit 8,94 g (0,041 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 und anschliessend weitere 4 Stunden lang mit 18,14 g (0,126 mol) Octanonsäure umgesetzt. Erhalten wurden 10,8 g des gesuchten, gemischten Esterharzes mit einem Säureäquivalent von 613,6.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

Auch hier werden die guten Eigenschaften der mit dem obigen Material hergestellten Druckplatte auf den Einbau von

Octonat-Estergruppen in das photopolymerisierbare Harz zurückgeführt.

#### Anwendung 12

1. Herstellung eines photosensitiven, alkalisch löslichen Harzes<sup>5</sup>  
 5 g (0,032 mol) Poly(2,3-epoxypropylmethacrylat) der Synthese A1 und 0,2 g Benzyltriäthylammoniumbromid wurden in 100 ml 2-Butanon gelöst. Die Lösung wurde mit 0,29 g (0,0032 mol) Propionylchlorid versetzt und eine Stunde lang auf 80 °C erwärmt. Zur Lösung wurden anschliessend 13,74 g (0,063 mol) Zinnamyliden-Malonsäure und 0,4 g Benzyltriäthylammoniumbromid gegeben. Das Gemisch wurde noch einmal 5 Stunden lang erwärmt. Das dabei ausgeschiedene Produkt wurde anschliessend abgetrennt. Erhalten wurden 9,1 g des gesuchten, gemischten Esterharzes mit einem Säureäquivalent von 422,9 und einem Chlorgehalt von 1,97 Gew.-%.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte

Eine Druckplatte wurde hergestellt. Mit dieser Platte wurden viele schöne Kopien hergestellt, ohne dass die Platte Abnützungerscheinungen zeigte.

#### Anwendung 13

1. Herstellung eines lichtempfindlichen Harzes, welches alkalisch löslich ist

5 g (0,038 mol Epoxyde) Poly-(2,3-epoxypropylacrylat) der Synthese A2 wurden vorerst 2¼ Stunden lang mit 17,0 g (0,075 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 und anschliessend noch einmal während 3½ Stunden mit 8,9 cm<sup>3</sup>, 9,388 g (0,156 mol) Essigsäure umgesetzt. Erhalten wurden 10,5 g des gesuchten, gemischten Esterharzes mit einem Säureäquivalent von 443,1.

#### 2. Herstellung einer Druckplatte a

Es wurde eine Druckplatte hergestellt. Mit ihr konnten viele, qualitativ hochstehende Drucke erzeugt werden, ohne dass die Platte Abnützungerscheinungen zeigte.

#### 3. Herstellung einer Druckplatte b

Die gleiche Druckplatte wurde hergestellt wie oben beschrieben. Belichtet wurde sie 15 Minuten lang mit einer 250 Watt Wolfram-Lichtglühlampe bei einer Distanz von 0,5 m. Erhalten wurde eine Druckplatte von hoher Qualität.

#### 4. Herstellung der Druckplatte c

Eine analog hergestellte Druckplatte wurde belichtet mittels eines Argon-Lasers, welcher im UV-Gebiet ausstrahlte. Die Bestrahlungsintensität betrug 50 Millijoules pro cm<sup>2</sup>. Auch hier wurde eine Druckplatte von hoher Qualität erhalten.

#### 20 Anwendung 14

1. Herstellung eines lichtempfindlichen Harzes, welcher in Alkali löslich ist

15 g (0,096 mol) Poly-(2,3-epoxypropylmethacrylat) der Synthese A1 wurden vorerst 4 Stunden lang mit 26,8 g (0,123 mol) Zinnamyliden-Malonsäure der Synthese B2 und anschliessend während nochmals 2 Stunden mit 30 g (0,18 mol) Trichloressigsäure umgesetzt. Erhalten wurden 31 g des gesuchten, gemischten Esterharzes mit einem Säureäquivalent von 544,1.

#### 30 2. Herstellung einer Druckplatte

Es wurde eine Druckplatte hergestellt. Damit konnten viele, qualitativ hochstehende Kopien hergestellt werden.