



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

253715

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 14 09 84
(21) PV 6926-84
(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 09 83
(P 33 33 450.1) Německá spolková republika

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 1/72
G 03 C 1/68
G 03 F 7/00

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

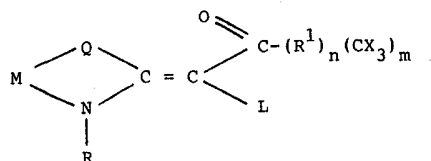
DÖNGES REINHARD dr., BAD SODEN, RUCKERT HANS dr., WIESBADEN-NAUROD,
GEISSLER ULRICH dr., FRANKFURT/M., STEPPAN HARTMUT dr.,
WIESBADEN-DOTZHEIM (NSR)

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Směs citlivá na světlo a způsob výroby účinné složky

Směs citlivá na světlo, obsahující jako účinnou látku na světlo citlivou heterocyklickou organickou sloučeninu s alespoň jednou trihalogenmethylovou skupinou jako substituentem a reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny za vzniku produktu, který má ve vývojce absorpci světla nebo rozpustnost odlišnou od reakční složky, vyznačující se tím, že jako na světlo citlivou heterocyklickou organickou sloučeninu s alespoň jednou trihalogenmethylovou skupinou jako substituentem, obsahuje sloučeninu obecného vzorce



Předložený vynález se týká směsi citlivé na světlo, která obsahuje 1-alkyl-2-karbonyl-methylenheterocyklické sloučeniny, které obsahují na substituentu v poloze 2 alespoň jednu trichlormethylovou skupinu. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových sloučenin.

Je již známo používat heterocyklické sloučeniny, které obsahují trichlormethylové skupiny, jako iniciátory různých fotochemických reakcí.

Z DE-A 22 43 621 jsou známy s-triaziny, které jsou substituovány jednou nebo dvěma trichlormethylovými skupinami a jednou chromoforovou skupinou a které jsou vhodné jako fotoiniciátory v fotopolymerizovatelných směsích, jakož i jako látka uvolňující kyselinu ve směsi s acetal, které jsou štěpitelné kyselinou.

Podobné sloučeniny, ve kterých je jakožto chromoforová skupina vázán alespoň jeden dvojjaderný aromatický zbytek bezprostředně na triazinový kruh, jsou známy z DE-A 27 18 259 (americký patentový spis 4 189 323).

V DE-A 28 51 472 se popisují směsi citlivé na světlo, které obsahují jako fotoiniciátory 2-halogenmethyl-5-vinyl-1,3,4-oxadiazolové deriváty.

Z DE-A 30 21 590 a 30 21 599 jsou známy halogenoxazoly substituované trichlormethylovými skupinami, které jsou rovněž jako shora uvedené sloučeniny vhodné jako fotoiniciátory.

Z DE-B 27 17 778 jsou dále známy směsi citlivé na světlo na bázi nenasycených sloučenin nebo polymerních azidů, které obsahují jako sensibilizátory 2-heteroylkarbonylmethylen-benz-thiazoly nebo -benzselenazoly.

Známe fotoiniciátory mají následující nevýhody:

Reakční podmínky k výrobě těchto sloučenin jsou poměrně drastické, takže výtěžek je relativně nízký a tyto podmínky rovněž nepříznivě ovlivňují tvorbu nežádoucích vedlejších produktů (srov. např. DE-A 22 43 621, 27 18 259 nebo 28 51 772). Dále pak použití určitých katalyzátorů dovoluje pouze přítomnost jen několika málo určitých funkčních skupin v molekule (srov. např. DE-A 27 18 259).

U četných známých iniciátorů vyžaduje pak nedostatečná citlivost, aby se různé systémy iniciátorů navzájem kombinovaly.

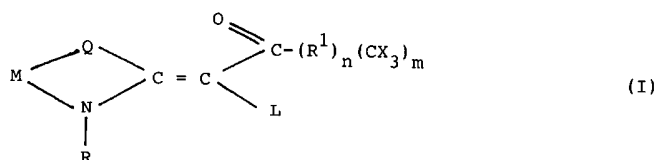
Jako zvláště nevýhodné se přitom ukázalo, že právě nejcitlivější známé iniciátory nevyhovují požadavkům praxe, pokud jde o odpovídající skladovatelnost ve směsích citlivých na světlo, zejména ve styku s měděnými povrchy.

Okolem předloženého vynálezu bylo tudíž připravit nové sloučeniny citlivé na světlo, které by se daly používat v nejrůznějších materiálech citlivých na světlo, které by byly dostupné jednoduchým způsobem a které by poskytovaly značnou šíři variačních možností tak, aby se mohly přizpůsobit požadavkům v nejrůznějších aplikačních oblastech vždy v optimální míře.

Takové sloučeniny by měly mít například široký spektrální rozsah citlivosti, tj. měly by být citlivé zejména v blízkosti ultrafialového a krátkovlnného viditelného rozsahu světla. Navíc by měly tyto sloučeniny při použití ve směsích citlivých na světlo pro reprografii, například u tiskových desek, skýtat již po osvětlení jasně viditelný kontrastní obraz ve vrstvě citlivé na světlo.

Dále mají mít směsi citlivé na světlo, které obsahují nové iniciátory, vysokou stálost při skladování a to nezávisle na materiálu nosiče vrstvy, na kterém se nacházejí.

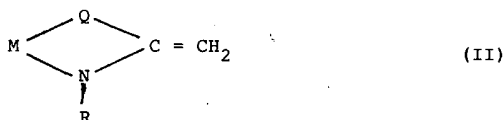
Předmětem předloženého vynálezu je směs citlivá na světlo, obsahující jako účinnou látku na světlo citlivou heterocyklickou organickou sloučeninu s alespoň jednou trihalogenmethylovou skupinou jako substituentem a reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny za vzniku produktu, který má ve vývojce absorpci světla nebo rozpustnost odlišnou od reakční složky, vyznačující se tím, že jako na světlo citlivou heterocyklickou organickou sloučeninu s alespoň jednou trihalogenmethylovou skupinou jako substituentem, obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



v němž

- L znamená atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce $\text{CO} - (\text{R}^1)_n (\text{CX}_3)_m$,
- M znamená popřípadě atomy halogenu, karboxyskupinou, sulfoskupinou, nitroskupinou, kyanoskupinou, karbonylovou skupinou, alkylovou skupinou, arylovou skupinou, alkoxykupinou, trifluormethylovou skupinou nebo alkoxykarbonylovou skupinou substituovaný alkylenový zbytek nebo alkenylenový zbytek s celkem 1 až 15 atomy uhlíku nebo 1,2-arylenový zbytek s celkem 5 až 14 atomy uhlíku,
- Q znamená atom síry, atom selenu nebo atom kyslíku, dialkylmethylenovou skupinu se 3 až 13 atomy uhlíku, alken-1,2-ylenovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku, 1,2-fenylenovou skupinu nebo skupinu N-R,
- příčemž M + Q společně tvoří 3 nebo 4 členy kruhu,
- R znamená alkylovou nebo alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku,
- R^1 znamená karbocyklickou nebo aromatickou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo heterocyklickou aromatickou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, která obsahuje jako heteroatomy dusík, síru nebo kyslík,
- X znamená atom chloru, atom bromu nebo atom jodu a
- n znamená číslo 0 a m znamená číslo 1 nebo
- n znamená číslo 1 a m znamená číslo 1 nebo 2.

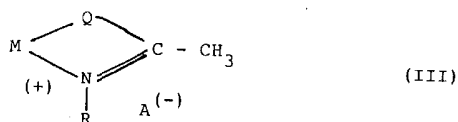
Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby účinné látky obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se na sloučeninu obecného vzorce II



v němž

Q, M a R mají výše uvedený význam,

nebo na její iminiovou sůl obecného vzorce III

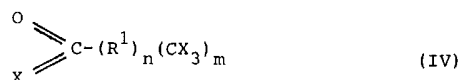


v němž

Q, M a R mají výše uvedený význam a

A (-) znamená aniont iminiové soli,

působí halogenidem karboxylové kyseliny obecného vzorce IV



v němž

X, R¹, n a m mají výše uvedený význam.

Sloučeniny podle vynálezu tvoří působením aktinického záření volné radikály, které jsou schopné k zahajování chemických reakcí, zejména polymeračních reakcí iniciovaných radikály. Tyto sloučeniny odštěpují dále při ozáření halogenovodíků a mohou uvádět do chodu reakce katalysované kyselinami, například štěpením acetalových vazeb nebo tvorbou solí, například změnou barvy indikátorových barviv.

V obecném vzorci I znamená L výhodně atom vodíku. M znamená výhodně 1,2-fenylenovou skupinu, která je popřípadě substituována atomy halogenu, karboxyskupinou, sulfoskupinou, nitroskupinou, kyanoskupinou, karbonylovou skupinou, alkylovou skupinou, arylovou skupinou, alkoxykupinou, trifluormethylovou skupinou nebo alkoxykarbonylalkylovou skupinou a obsahuje až 14 atomů uhlíku, nebo je výhodně nesubstituována.

Znamená-li M vícejaderný arylový zbytek, pak může tento zbytek obsahovat dva nebo tři, výhodně dva benzenové kruhy a nejvýše 14 atomů uhlíku. M může znamenat také 1,2- nebo 1,3-alkenylenový zbytek, který je popřípadě substituován atomy halogenu, karboxyskupinou, karbonylovou skupinou, sulfoskupinou, nitroskupinou, kyanoskupinou, alkylovou skupinou, arylovou skupinou, alkoxykupinou, trifluormethylovou skupinou nebo alkoxykarbonylalkylovou skupinou s celkem 1 až 15 atomy uhlíku. M může znamenat dále 1,1-, 1,2- nebo 1,3-alkenylenový zbytek, který může popřípadě obsahovat substituenty shora uvedeného druhu.

Q znamená výhodně atom síry, skupinu NR nebo dialkylmethylenovou skupinu se 3 až 13 atomy uhlíku, výhodně se 3 až 7 atomy uhlíku a zejména se 3 atomy uhlíku. Q může znamenat také atom kyslíku nebo atom selenu, 1,2-alkenylenovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku nebo 1,2-fenylenovou skupinu.

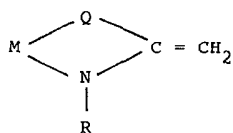
Jestliže Q znamená dialkylmethylenovou skupinu se 3 až 13 atomy uhlíku, mohou být alkylové skupiny navzájem spojeny za vzniku 5 nebo 6členného kruhu. Zvláště výhodně znamená symbol Q síru, zejména jako součást 5členného kruhu.

Jestliže R znamená alkylovou skupinu nebo alkoxyalkylovou skupinu, pak může tato skupina obsahovat obecně 1 až 10 atomů uhlíku, výhodně 1 až 6 atomů uhlíku. Může mít přímý nebo rozvětvený nebo popřípadě uzavřený za vzniku cykloalifatického zbytku, například cyklohexylového zbytku. Jako příklady aralkylových skupin se 7 až 10 atomy uhlíku lze uvést skupinu benzylovou, tolylmethylovou a fenylethylovou. R znamená zvláště výhodně alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku.

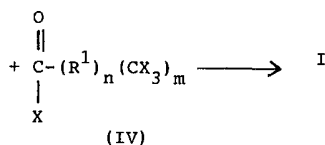
R¹ znamená jednojadernou nebo dvojjadernou, výhodně jednojadernou aromatickou skupinu, která je výhodně karbocyklická a obsahuje 2 až 8 atomů uhlíku. Jako příklady zbytku R¹ lze uvést benzenové, naftalenové, triazolové, pyrimidinové, pyridinové, oxazolové, imidazolové, thiazolové, oxdiazolové, diadiazolové, furanové, thiofenové, pyrrolové a isoxazolové kruhy.

X znamená výhodně atom chloru nebo atom bromu, zejména atom chloru. Obecně jsou výhodné sloučeniny s n = 1.

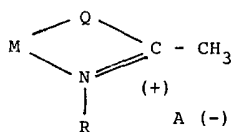
Sloučeniny obecného vzorce I se dají vyrábět výhodně analogicky podle známých postupů srov. například A. Mistr, V. Laznicka a M. Vavra, Coll. Czech. Chem. Commun. 36 150 (1971) Tak se například při postupu podle vynálezu vychází z methylenderivátu obecného vzorce II nebo z odpovídající iminiové soli obecného vzorce III a halogenidu karboxylové kyseliny obecného vzorce IV podle následujícího reakčního schématu:



(II)



(IV)



(III)

příčemž

A znamená anorganický aniont, výhodně halogenidový aniont, tetrafluorborátový aniont, perchlorátový aniont nebo organický aniont, výhodně sulfonátový aniont nebo alkylsulfátový aniont,

a ostatní symboly mají shora uvedený význam.

Reakce se provádí výhodně za působení dusíkatých bází, například triethylaminu, dimethylbenzylaminu, diethylbenzylaminu, N-ethyl-dicyklohexylaminu, N-ethylpiperidinu, N-methylpiperidinu, N-methylmorfolinu, N-ethylmorfolinu, N-ethylpyrrolidonu, 1,8-diazabicyklo-(5,4,0)-undec-7-enu, 1,4-diazabicyklo-(2,2,2)-oktanu nebo pyridinu, přičemž tato báze samotná slouží jako rozpouštědlo nebo se přidává inertní organické rozpouštědlo, například benzen, toluen, dimethylformamid, tetrahydrofuran, diethylether, diisopropylether nebo methylenchlorid.

Reakce se provádí výhodně při teplotách mezi 0 °C a 100 °C, přičemž množství halogenidu karboxylové kyseliny se obecně pohybuje mezi 1 a 4, výhodně mezi 1 a 1,5 pro výrobu produktů, ve kterých L = H, a pro výrobu produktů, ve kterých L = CO(R¹)_n(CX₃)_m, mezi 2 a 3 mol na 1 mol sloučeniny vzorce II popřípadě III.

Sloučeniny podle vynálezu jsou vhodné jako fotoiniciátory pro fotopolymerisovatelné vrstvy, které jako podstatné složky obsahují monomery, pojidla a iniciátory.

Fotopolymerisovatelné monomery upotřebitelné pro tuto aplikaci jsou známy a jsou popsány například v amerických patentových spisech 2 760 863 a 3 030 023.

Výhodnými příklady jsou estery kyseliny akrylové a methakrylové odvozené od vícemocných alkoholů, jako je diglycerindiakrylát, polyethylenglykoldimethakrylát, akryláty a methakryláty trimethylolethanu, trimethylolpropanu a pentaerythritu a vícemocných alicyklických alkoholů.

Výhodně se používá také reakčních produktů diisokyanátů s parciálními estery vícemocných alkoholů. Takovéto monomery se popisují například v DE-A 20 64 079, 23 61 041 a 28 22 190.

Podíl monomerů ve vrstvě činí obecně asi 10 až 80, výhodně 20 až 60 % hmotnostních.

Jako pojidla se mohou používat četné rozpustné organické polymery. Jako příklady lze uvést: polyamidy, polyvinylestery, polyvinylacetal, polyvinylethery, epoxidové pryskyřice, estery polyakrylové kyseliny, estery polymethakrylové kyseliny, polyestery, alkydové pryskyřice, polyakrylamid, polyvinylalkohol, polyethylenoxid, polydimethylakrylamid, polyvinylpyrrolidon, polyvinylmethylformamid, polyvinylmethylacetamid, jakož i kopolymery monomerů, které tvoří uvedené homopolymery.

Dále přicházejí jako pojidla v úvahu přírodní látky nebo přeměněné přírodní látky, například želatina a ethery celulosy.

S výhodou se používá pojidel, která jsou nerozpustná ve vodě, která však jsou ve vodně alkalických roztocích rozpustná nebo alespoň botnatelná, vzhledem k tomu, že se vrstvy s takovými pojidly dají vyvíjet výhodně pomocí vodně alkalických vývojek. Takováto pojidla mohou obsahovat například následující skupiny: $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}-$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ a $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$.

Jako příklady těchto látek lze uvést: maleinátové pryskyřice, polymery z (beta-methakryloxyloxyethyl)esteru N-(p-tolylsulfonyl)karbamové kyseliny a kopolymery těchto a podobných monomerů s dalšími monomery, jakož i kopolymery styrenu a anhydridu maleinové kyseliny.

Výhodné jsou kopolymery alkylmethakrylátu a methakrylové kyseliny a kopolymery z methakrylové kyseliny, alkylmethakrylátů a methylmethakrylátu nebo/a styrenu, akrylontirilu apod., jak se popisují v DE-A 20 64 080 a 23 63 806.

Množství pojidla činí obecně 20 až 90, výhodně 40 až 80 % hmotnostních složek vrstvy.

Fotopolymerovatelné směsi mohou obsahovat vždy podle plánovaného účelu použití a podle požadovaných vlastností různé látky jako přísady.

Jako přísady lze uvést:

inhibitory k zabránění termické polymerisace monomerů,
donory vodíku,
látky modifikující sensitometrické vlastnosti takovýchto vrstev,
barviva,
barevné a bezbarvé pigmenty,
barvotvorné látky,
indikátory,
změkčovadla atd.

Fotopolymerisovatelná směs se může používat pro nejrůznější aplikace, například k výrobě bezpečnostního skla, laků, které se vytvrzují světlem nebo korpuskulárním zářením, například elektronovým zářením, v dentální oblasti a zejména kopírovacího materiálu citlivého na světlo v oblasti reprodukční techniky.

Jako aplikační možnosti v této oblasti lze uvést kopírovací vrstvy pro fotochemickou výrobu tiskových forem pro tisk z výšky, tisk z plochy, hlubotisk, sítotisk, reliéfních kopií, například k výrobě textů ve slepeckém písmu, jednotlivých kopií, obrazů při činění, obrazů pomocí pigmentů atd.

Dále jsou tyto směsi použitelné pro fotomechanickou výrobu leptu rezerv, například pro výrobu jmenných štítků, kopírovacích obvodů a pro leptání tvarových tělísek.

Průmyslové zhodnocení směsi pro uvedené účely použití se může provádět ve formě kapalného roztoku nebo disperze, například ve formě fotorezistentního roztoku, který spotřebitel sám aplikuje na individuální nosič, například k leptání tvarových tělísek, pro výrobu tištěných obvodů, sítotiskových šablon apod.

Tato směs se může vyskytovat také ve formě pevné vrstvy citlivé na světlo na vhodném nosiči ve formě skladování schopného předem vrstvou citlivou na světlo opatřeného kopírovacího materiálu, například pro výrobu tiskových forem. Rovněž tak je uvedená směs vhodná pro výrobu suchých chránil.

Obecně je příznivé chránit uvedenou směs během fotopolymerace před vlivem kyslíku. V případě použití směsi ve formě tenkých kopírovacích vrstev je možno doporučit nanášení vhodného krycího filmu, který je málo propustný pro kyslík.

Tento film může být samonosný a před vyvíjením kopírovací vrstvy se odejme. Pro tento účel jsou vhodné například polyesterové filmy. Krycí film může také sestávat z materiálu, který se ve vyvíjecí kapalině rozpouští nebo se dá alespoň na nevytvrzených místech při vyvíjení odstranit. Materiály vhodnými pro tento účel jsou například vosky, polyvinylalkohol, cukry, atd.

Jako nosiče vrstev pro kopírovací materiály vyráběné se směsí podle vynálezu se hodí například hliník, ocel, zinek, měď a fólie z plastické hmoty, například z polyethylentereftalátu nebo acetátu celulózy, jakož i nosiče pro sítotisk, jako je perlonová gáza.

Sloučeniny citlivé na záření jsou jako fotoiniciátory účinné již v koncentracích od asi 0,1 % z celkové hmotnosti hmoty. Koncentrace nad 15 % hmotnostními je obecně neúčelná. Výhodně se používá koncentrací od 0,2 do 5 %.

Dále se mohou sloučeniny podle vynálezu používat také v takových směsích citlivých na záření, u nichž se změny vlastností dosahuje kyselými katalyzátory, které vznikají při fotosyntéze. Uvést lze například kationickou polymeraci systémů, které obsahují vinylétery, N-vinyllderiváty, jako N-vinylkarbazol nebo speciální vůči účinku kyselin labilní laktony, přičemž není vyloučeno, že na některých z těchto reakcí se podílí také radikálové pochody.

Jako hmoty tvrditelné kyselinami lze uvést dále aminoplasty, jako močovinoformaldehydové pryskyřice, melaminformaldehydové pryskyřice a další N-methylolderiváty, jakož i fenolformaldehydové pryskyřice.

Jestliže se také vytvrzování epoxidových pryskyřic provádí obecně působením Lewisových kyselin popřípadě takových kyselin, jejichž anionty mají nižší nukleofilii než chlorid a bromid, tedy než anionty halogenovodíkových kyselin, které vznikají při fotolýze za použití nových sloučenin, pak se přesto vytvrzují vrstvy, které sestávají z epoxidových pryskyřic a novolaků hladce při ozáření v přítomnosti sloučenin podle vynálezu.

Další výhodná vlastnost nových sloučenin spočívá v jejich schopnosti vyvolávat v barevných systémech při fotolýze barevný přechod; z předchůdců barev, například z leukoderivátů, indukují vznik barvy nebo způsobují bathochromní posuny barev a zintenzivnění barev ve směsích, které obsahují cyaninové, merocyaninové nebo styrylové báze barviv.

Také je možno například ve směsích, které jsou popsány v DE-A 15 72 080 a které obsahují barevnou bázi, N-vinylkarbazol a halogenovaný uhlovodík nahradit halogenderivát tetrabrommethanu částí jeho množství sloučeninou podle vynálezu.

Barevné přechody jsou v technice žádoucí například také při výrobě tiskových forem, aby se mohl po ozáření ještě před vyvíjením posoudit výsledek kopírování.

Místo látek uvolňujících kyselinu, které jsou uvedeny v DE-A 23 31 377 a 26 41 100, se výhodně používají sloučeniny podle předloženého vynálezu.

Zvláště výhodnou oblastí aplikace pro sloučeniny podle vynálezu jsou směsi, které vedle jiných složek obsahují jako podstatnou složku sloučeninu s alespoň jedním seskupením C-O-C, které je štěpitelné kyselinou. Jako sloučeniny, které jsou štěpitelné kyselinou lze uvést především:

A) takové sloučeniny s alespoň jednou skupinou esteru orthokarboxylové kyseliny nebo/a skupinou amidacetalukarboxylové kyseliny, přičemž sloučeniny mají také polymerní charakter a uvedená seskupení se mohou vyskytovat jako spojovací prvky v hlavním řetězci nebo jako substituenty v postranním řetězci;

B) polymerní sloučeniny s opakujícími se acetalovými nebo/a ketalovými seskupeními.

Sloučeniny typu A štěpitelné kyselinou jako složky směsí citlivých na světlo jsou podrobně popsány v DE-A 26 10 842 nebo 29 28 636. Směsi, které obsahují sloučeniny typu B jsou předmětem DE-C 27 18 254.

Jako sloučeniny štěpitelné kyselinou lze uvést například také speciální arylalkylacetalu a -aminaly popsané v DE-C 23 06 248, které se rovněž odbourávají produkty fotolýzy sloučenin podle vynálezu.

Takové směsi, ve kterých se působením aktinického záření nepřímé nebo bezprostřední molekuly přeměňují na menší, mají na ozářených místech obecně zvýšenou rozpustnost, lepivost nebo těkavost. Tyto části se mohou vhodnými opatřeními, například rozpuštěním vyvíjecí kapalinou, odstranit. U kopírovacích materiálů se v těchto případech hovoří o pozitivně pracujících systémech.

Novolakové kondenzační pryskyřice osvědčené v případě četných pozitivních kopírovacích materiálů se ukázaly jako zvláště dobře upotřebitelné a výhodné jako přísada také při použití sloučenin podle vynálezu ve směsích jako přísada také při použití sloučenin podle vynálezu ve směsích se sloučeninami, které jsou štěpitelné kyselinou.

Vyžadují značnou diferenciaci mezi osvětlenými a neosvětlenými částmi vrstvy při vyvíjení, zvláště v případě výše kondenzovaných pryskyřic se substituovanými fenoly jako složkami formaldehydového kondenzátu. Druh a množství novolakové pryskyřice může být různé podle účelu použití.

Výhodně se podíl novolaku pohybuje mezi 30 a 90 % hmotnostními zvláště výhodně mezi 55 a 85 % hmotnostními, vztaženo na celkový podíl pevné látky.

Navíc se mohou současně používat ještě četné další pryskyřice, výhodně vinylové polymery, jako polyvinylacetáty, polyakryláty, polyvinylethery a polyvinylpyrrolidony, které se sami mohou modifikovat komonomery.

Nejpříznivější podíl těchto pryskyřic se řídí podle aplikačně technických požadavků a podle vlivu podmínek vyvíjení a činí obecně ne více než 20 %, vztaženo na novolak. V malých množstvích může směs citlivá na světlo za účelem speciálních požadavků, jako je ohebnost, dobrá adheze a lesk, obsahovat ještě kromě toho látky, jako jsou polyglykoly, deriváty celulosy, jako ethylcelulosa, smáčedla, barviva a jemně dispergované pigmenty, jakož i podle potřeby absorbery UV-světla.

Vyvíjení se provádí výhodně pomocí vodně-alkalických vývojek, které jsou v technice obvyklé a které mohou obsahovat malé množství organických rozpouštědel, nebo také organická rozpouštědla.

Nosiče uvedené již v souvislosti s fotopolymerizovatelnými směsmi, přicházejí rovněž v úvahu pro pozitivně pracující kopírovací materiály, a navíc se mohou používat v mikroelektronice obvyklé křemíkové povrchy a povrchy na bázi oxidu křemičitého.

Množství sloučenin, které se používají podle vynálezu jako fotoiniciátory, může být v pozitivně pracujících směsích podle látky a podle vrstvy velmi rozdílné. Příznivých výsledků se dosahuje za použití asi 0,1 až 10 %, vztaženo na celkový podíl pevné látky, výhodně za použití asi 0,2 až 5 %. Pro vrstvy s tloušťkou nad 10 μm se doporučuje používat relativně malé množství látky, která uvolňuje kyselinu.

Zásadně je k ozářování vhodné elektromagnetické záření s vlnovými délkami až do asi 600 nm. Výhodný rozsah vlnových délek činí 250 až 500 nm.

Rozmanitost sloučenin podle vynálezu, jejich absorpční maxima se částečně nacházejí ještě daleko ve viditelné části spektra a jejich absorpční rozsah může přesáhnout přes 500 nm, dovoluje přizpůsobit fotoiniciátor optimálně v závislosti na použitý zdroj světla. Jako zdroje světla lze uvést například: trubkové žárovky, xenonové impulsové žárovky, vysokotlaké rtuťové výbojky s halogenidem kovu a uhlíkové obloukovky.

Kromě toho je v případě směsí citlivých na světlo možné ozařování obvyklými projekčními přístroji a zvětšovacími přístroji světlem žárovky s vláknem z kovu a kontaktním ozařováním obvyklými žárovkami. Ozařování se může provádět také koherentním světlem laseru. Vhodné pro tyto účely předloženého vynálezu jsou výkonné krátkovlnné lasery, například argonový laser, laser s ionty kryptonu, laser s barvivem a helium-kadmium-laser, které zejména emitují v rozsahu mezi 250 a 500 nm. Záření laseru se reguluje pomocí předem naprogramovaného pohybu v čarách nebo/a rastru.

Ozařování elektronovým zářením je další možnost diferenciace. Elektronová záření mohou směsi, které obsahují některou ze sloučenin podle vynálezu a sloučeninu, která je štěpitelná kyselinou, stejně jako četné další organické materiály pronikavě rozkládat a zesítovat, tak aby vznikl negativní obraz, jestliže se neozářené části odstraňují rozpouštědlem nebo ozářením bez předlohy a vyvíjením.

Při malé intenzitě nebo/a při vyšší rychlosti pohybu elektronového paprsku způsobuje naproti tomu elektronové záření diferenciaci ve směru vyšší rozpustnosti, tj. ozářené části vrstev se mohou odstranit vývojkou. Příznivé podmínky se mohou zjistit předběžnými pokusy.

Výhodné použití nacházejí směsi citlivé na světlo obsahující některou ze sloučenin podle vynálezu při výrobě tiskových forem, tj. zejména forem pro ofsetový tisk, autotypický hlubotisk a sítotisk, v roztocích fotochránidel a v tzv. suchých chránidlech.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu. Nejdříve se uvádí popis výroby různých sloučenin podle vynálezu, načež jsou připojeny aplikační možnosti několika těchto sloučenin ve směsích citlivých na světlo.

V příkladech uvádění díly hmotnostní a díly objemové jsou ve vzájemném poměru jako g:ml. Údaje procent a množství se, pokud není uvedeno jinak, vztahují na hmotnost.

T a b u l k a I

Sloučeniny vzorce I s $Q = S$; $R^1 =$ benzenový kruh

Sloučenina číslo	R	M	L	n	$(CX_3)_m$
1	C_2H_5	1,2-fenylen	H	1	4- CCl_3
1a	C_2H_5	5- CH_3 -1,2-fenylen	H	1	4- CCl_3
1b	$CH_2C_6H_5$	1,2-fenylen	H	1	4- CCl_3
2	C_2H_5	1,2-fenylen	RX	1	4- CCl_3
3	C_2H_5	1,2-fenylen	H	1	3- CCl_3
4	CH_3	1,2-fenylen	H	1	4- CCl_3
5(V)	C_2H_5	1,2-fenylen	H	1	4- CF_3
6	C_2H_5	1,2-fenylen	H	0	CCl_3
6a	CH_3	1,2-fenylen	H	0	CCl_3
6b	C_2H_5	5- CH_3 -1,2-fenylen	H	0	CCl_3
6c	$CH_2C_6H_5$	1,2-fenylen	H	0	CCl_3
7	C_2H_5	1,2-fenylen	H	1	3,5- $(CCl_3)_2$
8	$C_2H_4OCH_3$	1,2-fenylen	H	1	4- CCl_3
8a	$(CH_2)_5CH_3$	1,2-fenylen	H	1	4- CCl_3
9(V)	C_2H_5	1,2-fenylen	H	1	4- CCl_3

(V) = srovnávací sloučenina

Ph = fenylen

RX = CO-Ph- CCl_3 (p)

T a b u l k a II

Sloučeniny vzorce I s $Q = S$, $M = 1,2$ -naftylen a $R = CH_3$

Sloučenina č.	R^1	L	n	$(CX_3)_m$
10	1,4-fenylen	H	1	CCl_3

pokračování tabulky II

Sloučenina č.	R ¹	L	n	(CX ₃) _m
10a	1,3,5-fentriyl	H	1	(CCl ₃) ₂
11(V)	1,4-fenylen	H	1	CF ₃
12(V)	2-furyl	2-furyl karbonyl	1	-
13	-	H	0	CCl ₃
14(V)	fenyl	H	1	-

T a b u l k a III

Sloučeniny vzorce I s Q = C(CH₃)₂, L = H, X = Cl, R = CH₃

Sloučenina č.	M	R ¹	n	m
15	1,2-fenylen	1,4-fenylen	1	1
15a	5-Cl-1,2-fenylen	1,4-fenylen	1	1
15b	1,2-fenylen	1,3-fenylen	1	1
16	1,2-fenylen	1,3-fenylen	0	1
16a	5-Cl-1,2-fenylen	1,3-fenylen	0	1
17	1,2-fenylen	1,3,5-fentriyl	1	2

T a b u l k a IV

Sloučeniny vzorce I s Q = S, L = H, X = Cl, R¹ = 1,4-fenylen, R = C₂H₅

Sloučenina číslo	M	n
18	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}- \end{array}$	1
19	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}- \end{array}$	0
20	$\begin{array}{c} \text{fenyl}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{fenyl}-\text{C}- \end{array}$	1
20a	$\begin{array}{c} \text{fenyl}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}- \end{array}$	1

pokračování tabulky IV

Sloučenina číslo	M	n
21	fenyl-C- fenyl-C-	0
21a	fenyl-C- H-C-	0

T a b u l k a V

Sloučeniny vzorce I s Q = ethen-1,2-ylen, M = 1,2-fenylen, R = CH₃, n = 0, X = Cl

Sloučenina číslo	L
22	H
23	trichloracetyl

T a b u l k a VI

Sloučeniny vzorce I s Q = Se, L = H, X = Cl, R¹ = 1,4-fenylen, R = C₂H₅, m = 1

Sloučenina číslo	M	n
24	1,2-fenylen	1
25	5-CH ₃ -1,2-fenylen	1
26	5-CH ₃ O-1,2-fenylen	1
27	1,2-fenylen	0

Příklady provedení:

P ř í k l a d 1

Výroba sloučeniny 1

A) 3-ethyl-2-methylbenzthiazolium-p-toluensulfonát

Za míchání se zahřívá 300 g (2 mol) 2-methylbenzthiazolu a 440 g (2,2 mol) ethylesteru p-toluensulfonové kyseliny (nebo směs ethylesteru o- a p-toluensulfonové kyseliny) na teplotu 150 °C, přičemž v důsledku exothermní reakce vystoupí teplota na asi 200 °C. Po 10 minutách se reakční směs vylije do 2 litrů acetonu, vyloučený produkt se odfiltruje a vysuší se ve vakuu.

Výtěžek 730 g (98 % teorie).

B) 2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethylbenzthiazolin (sloučenina 1)

35 g (0,1 mol) 3-ethyl-2-methylbenzthiazolium-p-toluensulfonátu se suspenduje ve 300 ml toluenu, k získané suspenzi se přidá 28 g (0,11 mol) p-trichlormethylbenzoylchloridu a při teplotě 15 °C se přikape 23 g (0,23 mol; 31,5 ml) triethylaminu.

Po 3 až 4 hodinách při teplotě místnosti se vyloučený produkt odfiltruje a promyje se malým množstvím methanolu.

Produkt se překrystaluje z ethanolu, ethylacetátu, acetonu nebo acetonitrilu.

Výtěžek: 34 g (85 % teorie).

Teplota tání 174 až 176 °C.

Analýza pro: $C_{18}H_{14}Cl_3NOS$
molekulová hmotnost: 398,74

vypočteno 54,22 % C, 3,54 % H, 3,51 % N, 26,67 % Cl;

nalezeno 54,2 % C, 3,4 % H, 3,5 % N, 26,4 % Cl.

UV spektrum v dimethylformamidu: 396 nm (30 900).

Odpovídajícím způsobem se vyrobí následující sloučeniny:

Sloučenina 1a:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethyl-5-methylbenzthiazolin

Teplota tání: 181 až 183 °C.

Analýza pro: $C_{19}H_{16}Cl_3NOS$
Molekulová hmotnost: 412,77

vypočteno 55,29 % C, 3,91 % H, 3,39 % N, 25,77 % Cl;

nalezeno 55,0 % C, 4,0 % H, 3,3 % N, 25,6 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 398 nm (32 800).

Sloučenina 1b:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-benzylbenzthiazolin

Teplota tání: 182 až 185 °C

Analýza pro: $C_{23}H_{16}Cl_3NOS$
Molekulová hmotnost: 460,81

vypočteno 59,95 % C, 3,50 % H, 3,04 % N, 23,68 % Cl;

nalezeno 59,8 % C, 3,5 % H, 3,0 % N, 23,0 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 395 nm (31 500).

Sloučenina 3:

2-(m-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethylbenzthiazolin

Teplota tání: 157 až 159 °C

Analýza pro: $C_{18}H_{14}Cl_3NOS$
Molekulová hmotnost: 398,74

vypočteno 54,22 % C, 3,54 % H, 3,51 % N, 26,67 % Cl;

nalezeno 54,3 % C, 3,6 % H, 3,5 % N, 26,4 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 388 nm (46 900).

Sloučenina 4:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-methylbenzthiazolin

(z 2,3-dimethylbenzthiazolium-p-toluensulfonátu)

Teplota tání: 194 až 196 °C.

Analýza pro: C₁₇H₁₂Cl₃NOS

Molekulová hmotnost: 384,71

vypočteno 53,08 % C, 3,14 % H, 3,64 % N, 27,65 % Cl;

nalezeno 54,0 % C, 3,4 % H, 3,6 % N, 27,2 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 395 nm (32 200).

Sloučenina 5:

2-(p-trifluormethylbenzoylmethylen)-3-ethylbenzthiazolin

(srovnávací sloučenina)

Teplota tání: 179 až 180 °C

Analýza pro: C₁₈H₁₄F₃NOS

Molekulová hmotnost: 349,37

vypočteno 61,88 % C, 4,04 % H, 4,01 % N;

nalezeno 62,1 % C, 4,1 % H, 4,1 % N.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 392 nm (31 300).

Sloučenina 6a:

2-(trichloracetylmethylen)-3-methylbenzthiazolin

Teplota tání: 189 až 190 °C

Analýza pro: C₁₁H₈Cl₃NOS

Molekulová hmotnost: 308,62

vypočteno: 42,81 % C, 2,61 % H, 4,45 % N, 34,46 % Cl;

nalezeno : 42,5 % C, 2,5 % H, 4,3 % N, 34,5 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 369 nm (28 700).

Sloučenina 7:

2-[3,5-bis-(trichlormethyl)benzoylmethylen]-3-ethylbenzthiazolin

Teplota tání 180 až 183 °C

Analýza pro: C₁₉H₁₃Cl₆NOS

Molekulová hmotnost: 516,10

vypočteno 44,22 % C, 2,54 % H, 2,71 % N, 41,22 % Cl;

nalezeno 44,2 % C, 2,4 % H, 2,7 % N, 40,6 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 399 nm (30 700).

Sloučenina 8:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-(2-methoxyethyl)benzthiazolin

(z 2-methyl-3-(2-methoxyethyl)benzthiazolium-p-toluensulfonátu)

Teplota tání 162 až 165 °C

Analýza pro: $C_{19}H_{16}Cl_3NO_2S$

Molekulová hmotnost: 428,77

vypočteno 53,22 % C, 3,76 % H, 3,27 % N, 24,81 % Cl;

nalezeno 53,4 % C, 3,9 % H, 3,2 % N, 24,9 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 396 nm (31 000).

Sloučenina 8a:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-n-hexylbenzthiazolin

Teplota tání: 111 až 113 °C

Analýza pro: $C_{22}H_{22}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 454,85

vypočteno 58,10 % C, 4,88 % H, 3,08 % N, 23,38 % Cl;

nalezeno 58,4 % C, 4,9 % H, 3,0 % N, 23,1 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 397 nm (32 100).

Sloučenina 9:

2-benzoylmethylen-3-ethylbenzthiazolin

(srovnávací sloučenina)

Teplota tání: 139 až 140 °C

Analýza pro: $C_{17}H_{15}NOS$

Molekulová hmotnost: 281,38

vypočteno 72,57 % C, 5,37 % H, 4,98 % N;

nalezeno 72,6 % C, 5,6 % H, 5,0 % N.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 381 nm (36 600)

Sloučenina 10:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-methylnafto [1,2-d]thiazolin
(z 2,3-dimethylnafto [1,2-d]thiazolium-p-toluensulfonátu)

Teplota tání: 239 až 242 °C

Analýza pro: $C_{21}H_{14}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 434,77

vypočteno 58,01 % C, 3,25 % H, 3,22 % N, 24,46 % Cl;

nalezeno 57,7 % C, 3,3 % H, 2,9 % N, 24,3 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 412 nm (35 200).

Sloučenina 10a:

2-(3,5-bis-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-methylnafto [1,2-d]thiazolin

Teplota tání: 241 až 242 °C

Analýza pro: $C_{22}H_{13}Cl_6NOS$

Molekulová hmotnost: 552,14

vypočteno 47,86 % C, 2,37 % H, 2,54 % N, 38,53 % Cl;

nalezeno 47,6 % C, 2,3 % H, 2,2 % N, 38,5 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 415 nm (33 400).

Sloučenina 11:

2-(p-trifluormethylbenzoylmethylen)-3-methylnafto[1,2-d]thiazolin
(srovnávací sloučenina)
(z 2,3-dimethylnafto[1,2-d]thiazolium-p-toluensulfonátu)

Teplota tání: 252 až 254 °C.

Analýza pro: $C_{21}H_{14}F_3NOS$:

Molekulová hmotnost: 385,41

Vypočteno 65,45 % C, 3,66 % H, 3,63 % N;

nalezeno 64,7 % C, 3,8 % H, 3,6 % N.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 409 nm (34 200)

Sloučenina 13:

2-trichloracetylmethylen-3-methylnafto[1,2-d]thiazolin
(z 2,3-dimethylnafto[1,2-d]thiazolium-p-toluensulfonátu)

Teplota tání: 263 °C

Analýza pro: $C_{15}H_{10}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 358,67

vypočteno 50,23 % C, 2,81 % H, 3,91 % N, 29,65 % Cl;

nalezeno 50,2 % C, 2,9 % H, 3,9 % N, 30,2 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 387 nm (35 100).

Sloučenina 14:

2-benzoylmethylen-3-methylnafto[1,2-d]thiazolin
(srovnávací sloučenina)

Teplota tání: 220 až 222 °C

Analýza pro: $C_{20}H_{15}NOS$

Molekulová hmotnost: 317,41

vypočteno 75,68 % C, 4,76 % H, 4,41 % N;

nalezeno 75,4 % C, 4,8 % H, 3,9 % N.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 331 nm (4 900), 399 nm (38 900).

Sloučenina 24:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethylbenzoselenazolin

Teplota tání: 175 až 178 °C

Analýza pro: $C_{18}H_{14}Cl_3NOSe$

Molekulová hmotnost: 445,77

vypočteno: 48,51 % C, 3,17 % H, 3,14 % N, 23,87 % Cl;

nalezeno 48,3 % C, 3,2 % H, 3,1 % N, 23,6 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 399 nm (29 900).

Sloučenina 25:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethyl-5-methylbenzoselenazolin

Teplota tání: 195 až 197 °C

Analýza pro: $C_{19}H_{16}Cl_3NOSe$

Molekulová hmotnost: 495,66

vypočteno 49,65 % C, 3,51 % H, 3,05 % N, 23,14 % Cl;

nalezeno 49,9 % C, 3,7 % H, 3,1 % N, 23,0 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 401 nm (30 800).

Sloučenina 26:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethyl-5-methoxybenzoselenazolin

Teplota tání: 174 až 176 °C

Analýza pro: $C_{19}H_{16}Cl_3NO_2Se$

Molekulová hmotnost: 475,66

vypočteno 47,98 % C, 3,39 % H, 2,94 % N, 22,36 % Cl;

nalezeno 48,0 % C, 3,4 % H, 2,9 % N, 22,1 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 407 nm (30 100).

Sloučenina 27:

2-trichloracetylmethylen-3-ethylbenzoselenazolin

Teplota tání: 139 až 140 °C

Analýza pro: $C_{12}H_{10}Cl_3NOSe$

Molekulová hmotnost: 369,54

vypočteno 39,00 % C, 2,73 % H, 3,79 % N, 28,78 % Cl;

nalezeno 39,0 % C, 2,8 % H, 3,8 % N, 28,5 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 371 nm (29 500).

P ř í k l a d 2

Výroba sloučeniny 15:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-1,3,3-trimethylindolin

K 13,48 g (80 mmol) 1,3,3-trimethyl-2-methylenindolinu (tribáze) a 26 ml (188 mmol) triethylenaminu rozpuštěným ve 300 ml bezvodého toluenu, se při teplotě 0 až 5 °C přikape 10,3 ml (16,6 g; 92 mmol) trichloracetylchloridu.

Reakční směs se potom dále míchá po dobu 3 hodin při teplotě místnosti, sraženina se odfiltruje, filtrát se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se. Získaný produkt se dvakrát překrysaluje z diisopropyletheru.

Výtěžek: 12,6 g (49 % teorie).

Teplota tání 170 až 171 °C.

Analýza pro: $C_{20}H_{18}Cl_3NO$

Molekulová hmotnost: 394,72

vypočteno 60,86 % C, 4,60 % H, 3,55 % N, 26,94 % Cl;

nalezeno 61,0 % C, 4,6 % H, 3,6 % N, 26,6 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 395 nm (26 300).

Analogickým způsobem se vyrobí následující sloučeniny:

Sloučenina 15a:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-1,3,3-trimethyl-5-chlorindolin

Teplota tání: 164 až 171 °C

Analýza pro: $C_{20}H_{17}Cl_4NO$

Molekulová hmotnost: 429,18

vypočteno 55,97 % C, 3,99 % H, 3,26 % N, 33,04 % Cl;

nalezeno 55,6 % C, 3,9 % H, 3,2 % N, 33,2 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 394 nm (28 700).

Sloučenina 15b:

2-(m-trichlormethylbenzoylmethylen)-1,3,3-trimethylindolin

Teplota tání: 161 až 165 °C

Analýza pro: $C_{20}H_{18}Cl_3NO$

Molekulová hmotnost: 394,72

vypočteno 60,86 % C, 4,60 % H, 3,55 % N, 26,94 % Cl;

nalezeno 61,1 % C, 4,6 % H, 3,6 % N, 26,8 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 388 nm (28 100).

Sloučenina 16:

2-trichloracetylmethylen-1,3,3-trimethylindolin

Teplota tání: 101 °C

Analýza pro: $C_{14}H_{14}Cl_3NO$

Molekulová hmotnost: 318,63

vypočteno 52,77 % C, 4,43 % H, 4,40 % N, 33,38 % Cl;

nalezeno 53,1 % C, 4,4 % H, 4,4 % N, 33,1 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 375 nm (25 900).

Sloučenina 16a:

2-trichloracetylethylen-1,3,3-trimethyl-5-chlorindolin

Teplota tání 163 až 165 °C

Analýza pro: $C_{14}H_{13}Cl_4NO$

Molekulová hmotnost: 353,08

vypočteno 47,63 % C, 3,71 % H, 3,97 % N, 40,16 % Cl;

nalezeno 47,9 % C, 3,7 % H, 4,0 % N, 40,2 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 376 nm (28 000).

Sloučenina 17:

2-[3,5-bis-(trichlormethyl)benzoylmethylen]-1,3,3-trimethylindolin
(z 2-methylen-1,3,3-trimethylindolinu)

Teplota tání: 185 až 186 °C

Analýza pro: $C_{21}H_{17}Cl_6NO$

Molekulová hmotnost: 512,09

vypočteno 49,26 % C, 3,35 % H, 2,74 % N, 41,54 % Cl;
nalezeno 49,6 % C, 3,6 % H, 2,6 % N, 40,9 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 398 nm (24 600)

P ř í k l a d 3

Výroba sloučeniny 2.

2-[bis-(p-trichlormethylbenzoyl)methylen]-3-ethylbenzthiazolinu

K 7 g (20 mmol) 2-methyl-3-ethylbenzthiazolium-p-toluensulfonátu ve 30 ml absolutního pyridinu se při teplotě 5 až 15 °C přikape 12 g (46,5 mmol) p-trichlormethylbenzoylchloridu. Reakční směs se zahřívá po dobu 2 hodin na teplotu 100 °C. Po ochlazení reakční směsi se pyridin oddestiluje ve vakuu a ke zbytku se přidá 80 ml methanolu. Vyloučený produkt se překrystaluje z acetonitrilu.

Výtěžek: 7,5 g (60 % teorie).

Teplota tání: 205 až 207 °C.

Analýza pro: $C_{26}H_{17}Cl_6NO_2S$

Molekulová hmotnost: 620,21

vypočteno 50,35 % C, 2,76 % H, 2,26 % N, 34,30 % Cl;

nalezeno 50,6 % C, 3,0 % H, 2,3 % N, 34,4 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 372 nm (25 300).

Odpovídajícím způsobem se vyrobí následující sloučeniny:

Sloučenina 12:

2-[bis-(2-furoyl)methylen]-3-methylnafto 1,2-d thiazolin
(z 2,3-dimethylnafto [1,2-d] thiazolium-p-toluensulfonátu)
(srovnávací sloučenina)

Teplota tání: 205 až 206 °C

Analýza pro: $C_{23}H_{15}NO_4S$

Molekulová hmotnost: 401,44

vypočteno 68,82 % C, 3,77 % H, 3,49 % N;

nalezeno 68,7 % C, 3,9 % H, 3,5 % N.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 408 nm (35 000).

P ř í k l a d 4

Výroba sloučeniny 6:

2-trichloracetylmethylen-3-ethylbenzthiazolin

10 g (28,6 mmol) 2-methyl-3-ethylbenzthiazolium-p-toluensulfonátu se suspenduje ve 150 ml toluenu, potom se přidá 6,8 g (67,2 mmol) triethylaminu a při teplotě 5 až 10 °C se přikape roztok 6 g (33 mmol) trichloracetylchloridu v malém množství toluenu.

Po 3 hodinách při teplotě místnosti se odfiltrují amoniové soli, reakční roztok se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a zahustí se ve vakuu. Produkt se potom nechá vykry-
stalovat z diisopropyletheru.

Výtěžek 7,2 g (78 % teorie).

Teplota tání: 136 až 139 °C.

Analýza pro: $C_{12}H_{10}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 322,64

vypočteno 44,67 % C, 3,12 % H, 4,34 % N, 32,97 % Cl;

nalezeno 44,8 % C, 3,2 % H, 4,2 % N, 33,1 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 369 nm (31 600).

Odpovídajícím způsobem se vyrobí následující sloučeniny:

Sloučenina 6b:

2-trichloracetylmethylen-3-ethyl-5-methylbenzthiazolin

Teplota tání: 199 až 200 °C.

Analýza pro: $C_{13}H_{12}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 336,67

vypočteno 46,38 % C, 3,59 % H, 4,16 % N, 31,59 % Cl;

nalezeno 46,4 % C, 3,7 % H, 4,0 % N, 31,3 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 370 nm (28 500).

Sloučenina 6c:

2-trichloracetylmethylen-3-benzylbenzthiazolin

Teplota tání: 197 až 198 °C

Analýza pro: $C_{17}H_{12}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 384,71

vypočteno 53,80 % C, 3,14 % H, 3,64 % N, 27,65 % Cl;

nalezeno 53,2 % C, 3,2 % H, 3,6 % N, 27,5 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 369 nm (32 400).

P ř í k l a d 5

Výroba sloučeniny 18:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethyl-4-methyl-5-ethoxykarbonylthiazolin

A) 2,4-dimethyl-3-ethyl-5-ethoxykarbonylthiazolium-p-toluensulfonát

Ethylester 2-chloracetové kyseliny se nechá kondenzovat s thioacetamidem za vzniku 2,4-dimethyl-5-ethoxykarbonylthiazolinu a ten se analogicky jako v příkladu provedení 1 A) nechá reagovat s ethylesterem p-toluensulfonové kyseliny za vzniku p-toluensulfonátu kvarterní amoniové báze.

B) Sloučenina 18:

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 1B) se nechá reagovat 2,4-dimethyl-3-ethyl-5-ethoxykarbonylthiazolium-p-toluensulfonát s p-trichlormethylbenzoylchloridem za vzniku 2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethyl-4-methyl-5-ethoxykarbonylthiazolinu.

Teplota tání 214 až 216 °C.

Analýza pro: $C_{18}H_{18}Cl_3NO_3S$

Molekulová hmotnost: 434,77

vypočteno 49,73 % C, 4,17 % H, 3,22 % N, 24,46 % Cl;

nalezeno 49,7 % C, 4,2 % H, 3,2 % N, 24,1 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 317 nm (5 300), 402 nm (29 300).

Analogickým způsobem se vyrobí následující sloučeniny:

Sloučenina 19:

2-trichloracetylmethylen-3-ethyl-4-methyl-5-ethoxykarbonylthiazolin

Teplota tání: 144 až 146 °C.

Analýza pro: $C_{12}H_{14}Cl_3NO_3S$

Molekulová hmotnost: 358,67

vypočteno 40,19 % C, 3,93 % H, 3,91 % N, 29,65 % Cl;

nalezeno 40,0 % C, 3,9 % H, 3,7 % N, 29,6 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 295 nm (6 100), 376 (26 700).

Sloučenina 20:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethyl-4,5-difenylothiazolin

Teplota tání: 210 až 211 °C

Analýza pro: $C_{26}H_{20}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 500,88

vypočteno 62,35 % C, 4,02 % H, 2,80 % N, 21,23 % Cl;

nalezeno 62,2 % C, 4,2 % H, 2,6 % N, 21,1 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 322 nm (5 900), 412 nm (27 400).

Sloučenina 20a:

2-(p-trichlormethylbenzoylmethylen)-3-ethyl-5-fenylothiazolin

Teplota tání: 172 až 175 °C.

Analýza pro: $C_{20}H_{16}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 424,78

vypočteno 56,55 % C, 3,80 % H, 3,30 % N, 25,04 % Cl;

nalezeno 56,2 % C, 3,7 % H, 3,1 % N, 24,8 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 399 nm (22 700).

Sloučenina 21:

2-trichlormethylen-3-ethyl-4,5-difenylothiazolin

Teplota tání: 161 až 162 °C.

Analýza pro: $C_{20}H_{16}Cl_3NOS$

vypočteno 56,55 % C, 3,80 % H, 3,30 % N, 25,04 % Cl;

nalezeno 56,8 % C, 3,8 % H, 3,2 % N, 24,8 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 292 nm (S, 7 200), 380 nm (25 800).

Sloučenina 21a:

2-trichloracetylmethylen-3-ethyl-5-fenylthiazolin

Teplota tání: 144 až 145 °C.

Analýza pro: $C_{14}H_{12}Cl_3NOS$

Molekulová hmotnost: 348,68

vypočteno 48,23 % C, 3,47 % H, 4,02 % N, 30,50 % Cl;

nalezeno 48,1 % C, 3,7 % H, 4,0 % N, 30,2 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 366 nm (24 400).

P ř í k l a d 6

Výroba sloučenin 22 a 23:

A) 1,2-dimethylchinolinium-p-toluensulfonát:

71,5 g (0,5 mol) chinaldinu a 102,3 g (0,55 mol) methylesteru p-toluensulfonové kyseliny se zahřívá asi 10 minut na teplotu 100 °C. Nastoupivší exothermní reakcí se reakční směs zahřeje na 180 °C. Po 10 minutách se reakční směs vylíje na aceton, směs se zfiltruje, zbytek na filtru se promyje acetonem a vysuší se.

Výtěžek: 151 g (0,46 mol = 92 %).

B) 2-trichloracetylmethylen-1-methyl-1,2-dihydrochinolin a 2-(bis-trichloracetylmethylen)-1-methyl-1,2-dihydrochinolin

K 10 g (30 mmol) 1,2-dimethylchinolinium-p-toluensulfonátu ve 25 ml pyridinu se při teplotě 0 až 5 °C přikape 6 g (33 mmol) trichloracetylchloridu. Po 2 hodinách při teplotě místnosti se k reakční směsi přidá methylenchlorid, roztok se promyje vodou, vysuší se síranem sodným, zahustí se a dvakrát se chromatografuje na silikagelu za použití směsi cyklohexanu a ethylacetátu v poměru 1:1 jako elučního činidla.

1. eluovaná zóna: 300 mg

Sloučenina 22:

2-trichloracetyl-1-methyl-1,2-dihydrochinolin

Teplota tání: 228 až 230 °C

Analýza pro: $C_{13}H_{10}Cl_3NO$

Molekulová hmotnost: 302,59

vypočteno 51,60 % C, 3,33 % H, 4,63 % N, 35,15 % Cl;

nalezeno 51,6 % C, 3,3 % H, 4,4 % N, 35,1 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 305 nm (12 500), 402 nm (S, 21 200), 419 nm (30 200), 441 nm (23 700).

2. eluovaná zóna: 200 mg

Sloučenina 23: 2-(bis-trichloracetylmethylen)-1-methyl-1,2-dihydrochinolin

Teplota tání: 175 až 176 °C.

Analýza pro: $C_{15}H_9Cl_6NO_2$

Molekulová hmotnost: 447,96

vypočteno 40,22 % C, 2,03 % H, 3,13 % N, 47,49 % Cl;

nalezeno 40,1 % C, 2,0 % H, 2,7 % N, 46,8 % Cl.

UV spektrum (v dimethylformamidu): 323 nm (13 900), 442 nm (7 100).

Příklady ilustrující aplikační možnosti sloučenin popřípadě směsí podle vynálezu:

P ř í k l a d I

Na mechanicky zdrsňenou hliníkovou desku se odstředováním nanese vrstva roztoku, který sestává z

0,5 dílu hmotnostního sloučeniny 1,
23,75 dílu hmotnostního polyacetalu z triethylenglykolu a 2-ethylbutyraldehydu a
75,0 dílu hmotnostního kresol-formaldehydového novolaku (rozsah teplot tání 105 až
120 °C podle kapilární metody DIN 53 181) ve
24,25 dílu hmotnostního 2-ethoxyethanolu a
375 dílech objemových methylethylketonu,

a vysuší se při teplotě 100 °C. Tato vrstva se osvítlí přes šedý klín, u něhož se optická hustota jednoho stupně liší od stupně následujícího o faktor 2, a pozitivní obraz se vyvolá pomocí roztoku, který sestává z

5,5 dílu hmotnostního natriummetasilikátu . 9 H₂O,
3,4 dílu hmotnostního trinatriumfosfátu . 12 H₂O,
0,4 dílu hmotnostního natriumdihydrogenfosfátu (bezvodého) a
90,7 dílu hmotnostního vody zbavené solí.

Tabulka VII ukazuje, že počet vyvinutých stupňů šedého klínu narůstá vždy při zdvojnásobení doby osvitů o 2.

T a b u l k a VII

Doba osvitů (minuty)	Počet vyvolaných stupňů šedého klínu
0,5	3
1	5
2	7
4	9

P ř í k l a d II

Tento příklad ukazuje, že ze sloučenin podle vynálezu jsou zvláště citlivé ty, které obsahují p-trichlormethylbenzoylovou skupinu. Trifluormethylbenzoylmethylenthiazoly (sloučeniny 5 a 11) známé z USA obranné publikace T 900011-Q a sloučeniny známé z DE-B 27 17 778, které neobsahují trihalogenmethyllovou skupinu, jsou naproti tomu neúčinné.

Pokus se provádí stejným způsobem jako je popsán v příkladu I, přičemž ve směsi používané pro vytvoření vrstvy je sloučenina 1 nahrazena stejným množstvím některé ze sloučenin uvedených v tabulce VIII.

T a b u l k a VIII

Sloučenina
číslo

Počet vyvolaných stupňů šedého klínu
při době osvitu

	2 minut	4 minut
1	7	9
1a	5	7
1b	5	8
2	1	3
3	0	1
4	7	9
6	5	8
6a	5	7
6b	5	7
6c	5	8
7	0	1
8	6	8
8a	5	8
10	6	8
10a	0	2
13	5	7
15	5	7
15a	4	5
15b	0	0
16	2	4
16a	3	6
17	0	1
18	4	6
19	5	7
20	2	4
20a	3	5
21	2	3
21a	3	5
22	0	1
23	0	0
24	5	8
25	6	8
26	5	8
27	5	8

Srovnávací sloučeniny

se skupinou CF_3

Doba osvitu

8 minut

16 minut

5	0	0
11	0	0

Bez skupiny CX_3

Doba osvitu

8 minut

16 minut

9	0	0
12	0	0
14	0	0

Se skupinou CCl ₃	Doba osvitu	
	2 minuty	4 minuty
A	6	9
B	7	9
C	6	8

A = 2-(p-methoxyfenyl)-4-chlor-5-(p-trichlormethylfenyl)oxazol

B = 2-(p-trichlormethylfenyl)-4-chlor-5-(p-methoxyfenyl)oxazol

C = 2,4-bis-(trichlormethyl)-6-(4-ethoxynaft-1-yl)-s-triazin

P ř í k l a d III

Hliníková deska jednostranně mechanicky zdrsňená pomocí drátěného kartáče se opatří vrstvou za použití následujícího roztoku:

- 3 díly hmotnostní novolaku uvedeného v příkladu I,
- 1 díl hmotnostní polymerního acetalu z 2-ethylbutyraldehydu a hexan-1,6-diolu,
- 0,001 dílu hmotnostního báze krystalové violeti a
- 0,02 dílu hmotnostního sloučeniny 10 v
- 96 dílech hmotnostních směsi rozpouštědel sestávající z ethylenglykolmonoethyletheru a butylacetátu v poměru 4:1.

Vysušená vrstva měla plošnou hmotnost 2 g/m². Tato vrstva se osvítlí pod pozitivní předlohou po dobu 100 sekund pomocí 5 kW žárovky s halogenidem kovu ve vzdálenosti 140 cm, přičemž vznikne kontrastní obraz zesvětlením svícených částí. Tyto části se vymyjí pomocí roztoku sestávajícího z

- 2,67 dílu hmotnostního natriummetasilikátu . 9 H₂O,
- 1,71 dílu hmotnostního trinatriumfosfátu . 12 H₂O a
- 0,12 dílu hmotnostního mononatriumfosfátu (bezvodého) v
- 95,45 dílu hmotnostního vody zbavené solí.

Poté se provede obvyklé opláchnutí vodou a pomocí 1% roztoku fosforečné kyseliny se deska stane přímo použitelnou pro tisk. Takto se získá výkonná deska pro tisk z plochy.

P ř í k l a d IV

Připraví se roztok sestávající z následujících složek:

- 6,5 dílu hmotnostního terpolymeru z n-hexylmethakrylátu, methakrylové kyseliny a styrenu (60:30:10) se střední molekulovou hmotností asi 35 000 a číslem kyselosti 195,
- 3,2 dílu hmotnostního dimethakrylátu polyethylenglykolu 400,
- 0,1 dílu hmotnostního sloučeniny 15 a
- 0,04 dílu hmotnostního azobarviva, vyrobeného kopulací 2,4-dinitro-6-chlorbenzëndiazoni-ové soli s 2-methoxy-5-acetylamino-N-kyanethyl-N-hydroxyethyl-anilinem ve
- 25 dílech hmotnostních methylethylketonu a
- 3 dílech hmotnostních ethanolu.

Tento roztok pro vytvoření vrstvy se poté nanáší odstředováním na biaxiálně protaženou a termofixovanou fólii z polyethylentereftalátu o tloušťce 25 μm tak, aby se po vysušení při 100 $^{\circ}\text{C}$ získala vrstva o plošné hmotnosti 45 g/m^2 .

Takto získaná za sucha resistantní fólie se laminuje na laminátoru obvyklém na trhu při teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$ na fenolplastovou vrstvennou hmotu, která je kaširována s měděnou fólií o tloušťce 35 μm , a po dobu 40 sekund se osvitne pod žebříčkovou deskou jakožto předlohou.

Po osvětlení se polyesterová fólie odejme a neosvětlené části vrstvy se vymývají v postřikovací zařízení během 1 minuty pomocí 1% roztoku uhličitanu sodného.

Po opláchnutí vodou a naleptání 15% roztokem peroxydvojsíranu amonného se uvolněná místa galvanizují postupně v lesklé mědicí lázni, niklovací lázni a zlatcové lázni, kteréžto lázně jsou běžné na trhu, vždy při proudových hustotách a tloušťkách vrstev doporučených výrobcem. Po odstranění resistantní šablony pomocí 5% roztoku hydroxidu draselného při teplotách 40 až 50 $^{\circ}\text{C}$ a odleptání takto uvolněné základní měděné vrstvy pomocí obvyklých leptacích prostředků se získá dobrá žebříčková deska.

P ř í k l a d V

K výrobě pozitivní za sucha resistantní vrstvy se připraví následující roztok:

- 64,75 dílu hmotnostního methylethylketonu,
- 21,2 dílu hmotnostního novolaku popsaného v příkladu I,
- 10 dílů hmotnostních bis-(5-ethyl-5-methoxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl)esteru 2-ethyl-2-methoxymethyl-1,3-propandiolu,
- 3,8 dílu hmotnostního polyethylakrylátu, nízkoviskózního,
- 0,05 dílu hmotnostního báze krystalové violeti a
- 0,2 dílu hmotnostního sloučeniny 4.

Pomocí tohoto roztoku se analogicky jako v příkladu IV nanáší vrstva na biaxiálně dlouženou a termofixovanou polyesterovou fólii o tloušťce 25 μm , která byla předtím upravena roztokem trichloroctové kyseliny a polyvinylalkoholu, nanesená vrstva se vysuší a oboustranně se laminuje na měděný plech. Po ochlazení, odejmutí nosné fólie a po krátkém dosušení v sušárně při teplotě 80 $^{\circ}\text{C}$ se plech opatřený vrstvou oboustranně osvětí párem předlohy se stejným krycím motivem ve formě kapsy.

Stejným postupem jako v příkladu I se potom odstraní osvětlené části vrstvy, v tomto případě oboustranným postřikáním vývojkou. U resistantní vrstvy tlusté 25 μm se osvit provádí 40 sekund a vyvolávání 45 sekund, u resistantní vrstvy o tloušťce 12 μm postačí doba osvitu 25 sekund a doba vyvíjení 25 sekund. V případě obou resistantních vrstev různé tloušťky se desky po opláchnutí zbytků alkalické vývojkou oboustranně leptají roztokem chloridu železitého běžným na trhu tak dlouho až jsou čistě naleptány.

Získané naleptané části se mohou ještě pomocí asi 3% roztoku hydroxidu draselného nebo roztoku hydroxidu sodného nebo acetonu zbavit resistantní šablony.

P ř í k l a d VI

K výrobě negativní za sucha resistantní vrstvy se na nosnou fólii jako v příkladu IV nanáší roztok následujícího složení:

- 68,5 dílu hmotnostního methylethylketonu,
- 19 dílů hmotnostních kopolymeru polymethylmethakrylátu a methakrylové kyseliny (98:2) s molekulovou hmotností asi 34 000,
- 12 dílů hmotnostních trimethylolpropantriakrylátu,

- 0,2 dílu hmotnostního sloučeniny 1,
- 0,2 dílu hmotnostního leuko-krystalové violeti,
- 0,1 dílu hmotnostního malachitové zeleně.

Získaná rovnoměrná fotopolymerisovatelná vrstva o tloušťce 38 μm se laminuje na vrstvenou desku s nalepenou měděnou fólií a potom se po dobu 20 sekund osvítí v osvětlovacím zařízení uvedeném v příkladu III.

Přitom se světlocitlivým trichlormethylfenylderivátem iniciuje jak fotopolymerisace tak i vyvolání barevnosti u krystalové violeti z leukosloučeniny.

Použije-li se místo sloučeniny 1 odpovídající trifluormethyl-sloučenina 5 stejným způsobem, pak na osvitnutých místech nedochází k vůbec žádné reakci a to ani při prodloužené době osvitu. Nahradí-li se naproti tomu sloučenina 1 sloučeninou 2, pak se dosáhne zřetelně menší citlivosti vůči světlu.

Zatímco za použití sloučeniny 1 je šedý klín s odstupňovanou optickou hustotou kryt až do stupně 8, vykazuje odpovídající vrstva se sloučeninou 2 při stejném osvitu po 1 minutě vyvíjení postříkem trichlorethanu dostačující krytí pouze ke stupni 2. Nahradí-li se sloučenina A (srov. příklad II) pak se nezíská žádný obraz.

Podobný výsledek jako se sloučeninou 1 jakožto iniciátorem se získá, jestliže se jako srovnávací sloučenina použije 2-(4-ethoxy-naft-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin. Skladovatelnost této resistantní vrstvy laminované na mědi, je však podstatně horší.

To se ukazuje na pokusu urychleného skladování při teplotě 40 °C. Zatímco materiál se známým trichlormethyltriazinem jako iniciátorem skýtá po 8 dnech skladování a po následujícím osvitu a vyvíjení na šedém klínu s odstupňovanou optickou hustotou o tři stupně kratší šedý klín, zkrátí se za jinak stejných podmínek šedý klín při použití sloučeniny 1 jen o asi 1 stupeň.

Po stejné době skladování vykazuje neosvětlený materiál se známým iniciátorem zřetelné modré zbarvení, zatímco u materiálu podle vynálezu je toto zbarvení jen nepatrné.

P ř í k l a d VII

Roztok sestávající z

- 3 dílů hmotnostních novolaku uvedeného v příkladu I,
- 1 dílu hmotnostního polymerního acetalu z 2-ethylbutyraldehydu a triethylenglykolu,
- 0,002 dílu hmotnostního báze krystalové violeti a
- 0,6 dílu hmotnostního sloučeniny 1 v
- 76 dílech hmotnostních 2-ethoxyethanu a
- 19,4 dílu hmotnostního butylacetátu,

se odstředováním nanáší na nosnou vrstvu z elektrolyticky zdrsňeného a anodicky oxidovaného hliníku a získaná vrstva se vysuší. Plošná hmotnost vrstvy činí 2,5 g/m². Získaná tisková deska se osvítí jako v příkladu III a potom se vyvolává roztokem, jehož složení je uvedeno v příkladu I.

P ř í k l a d VIII

Roztok sestávající z

- 19 dílů hmotnostních terpolymeru z butylmethakrylátu, methylmethakrylátu a methakrylové kyseliny (78:20:2, molekulová hmotnost asi 100 000),

- 12 dílů hmotnostních dipentaerythrithexaakrylátu,
- 0,2 dílu hmotnostního sloučeniny 13 a
- 0,2 dílu hmotnostního leuko-krystalové violeti v
- 68,6 dílu hmotnostního butanonu,

se odstřeďováním nanáší na fenoplastovou vrstvenou desku kaširovanou s měděnou fólií o tloušťce 35 μm tak, aby se po vysušení při teplotě 100 $^{\circ}\text{C}$ získala vrstva o tloušťce 25 μm . Tato deska se potom osvitne po dobu 30 sekund v osvětlovacím zařízení popsaném v příkladu III a vyvolá se postřikem trichlorethanem.

Příslušný obraz se dále zpracovává obvyklým způsobem galvanizací, odstraněním vrstvy a naleptáním základní měděné fólie.

P ř í k l a d IX

Roztok sestávající z

- 6,5 dílu hmotnostního terpolymeru, který je uveden v příkladu IV,
- 2,8 dílu hmotnostního polymerisovatelného diurethanu, který byl získán reakcí 1 mol 2,2,4-trimethylhexamethylendiisokyanátu se 2 mol hydroxyethylmethakrylátu,
- 2,8 dílu hmotnostního polymerisovatelného polyurethanu, který byl vyroben reakcí 11 mol 2,2,4-trimethylhexamethylendiisokyanátu s 10 ml bezvodého triethylenglykolu a další reakci reakčního produktu se 2 mol hydroxyethylmethakrylátu,
- 0,2 dílu hmotnostního sloučeniny 4,
- 0,1 dílu hmotnostního 2,4-dichloranilidu 3-merkaptopropionové kyseliny,
- 0,035 dílu hmotnostního modrého azobarviva uvedeného v příkladu IV a
- 2,8 dílu hmotnostního esteru 2,6-dihydroxybenzoové kyseliny s diethylenglykol-mono-2-ethylhexyletherem ve
- 35 dílech hmotnostních methylethylketonu a
- 2 dílech hmotnostních ethanolu,

se odstřeďováním nanáší na biaxiálně dluženou a thermofixovanou fólii z polyethylentereftalátu o tloušťce 25 μm tak, aby se po vysušení při teplotě 100 $^{\circ}\text{C}$ získala vrstva o plošné hmotnosti 28 g/m^2 .

Takto získaná za sucha resistantní fólie se laminuje pomocí na trhu obvyklého laminovacího zařízení při teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$ na fenoplastovou vrstvenou desku s nalepenou měděnou fólií o tloušťce 35 μm a potom se po dobu 20 sekund osvitne pomocí osvětlovacího zařízení běžného na trhu. Jako předloha sloužila předloha s čárovým motivem se šířkou čar a vzdálenostmi až do 80 μm .

Po osvětlení se polyesterová fólie odejme a vrstva se vyvolává v 0,8% roztoku uhlíčitanu sodného ve vyvolávacím zařízení umožňujícím postřik vývojkou po dobu 50 sekund. Deska se potom oplachuje 30 sekund vodovodní vodou, naleptává se 1 minutu ve 25% roztoku peroxodvojsíranu amonného a potom se postupně galvanizuje v lázních následujících elektrolytů:

- 1) 40 minut v lázni mědicího elektrolytu (běžného na trhu)
proudová hustota: 2 A/dm^2
nárůst kovu: asi 20 μm
- 2) 10 minut v niklovací lázni (běžné na trhu)
proudová hustota: 4 A/dm^2
nárůst kovu: 6 μm a

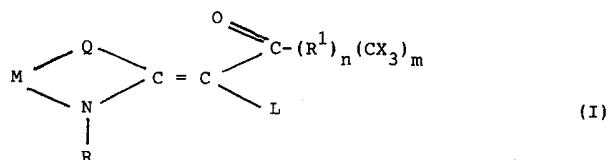
- 3) 15 minut v zlatíci lázni (běžné na trhu)
 proudová hustota: $0,6 \text{ A/dm}^2$
 nárůst kovu: $2,5 \mu\text{m}$.

Deska nevykazuje žádné stopy vedlejší migrace nebo poškození.

Tato deska se může poté zbavit zbytků vrstvy v 5% roztoku hydroxidu draselného při teplotě 50°C a odkrytá měď se odleptá obvyklými leptacími prostředky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs citlivá na světlo, obsahující jako účinnou látku na světlo citlivou heterocyklickou organickou sloučeninu s alespoň jednou trihalogenmethylovou skupinou jako substituentem a reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny za vzniku produktu, který má ve vývojce absorpci světla nebo rozpustnost odlišnou od reakční složky, vyznačující se tím, že jako na světlo citlivou heterocyklickou organickou sloučeninu s alespoň jednou trihalogenmethylovou skupinou jako substituentem, obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



v němž

- L znamená atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce $\text{CO} - (\text{R}^1)_n (\text{CX}_3)_m$,
- M znamená popřípadě atomy halogenu, karboxyskupinou, sulfoskupinou, nitroskupinou, kyanoskupinou, karbonylovou skupinou, alkylovou skupinou, arylovou skupinou, alkoxykupinou, trifluormethylovou skupinou nebo alkoxykarbonylalkylovou skupinou substituovaný alkylenový zbytek nebo alkenylenový zbytek s celkem 1 až 15 atomy uhlíku nebo 1,2-arylenový zbytek s celkem 5 až 14 atomy uhlíku,
- Q znamená atom síry, atom selenu nebo atom kyslíku, dialkylmethylenovou skupinu se 3 až 13 atomy uhlíku, alke-1,2-ylenovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku, 1,2-fenylenovou skupinu nebo skupinu N-R,
- přičemž M + Q společně tvoří 3 nebo 4 členy kruhu,
- R znamená alkylovou nebo alkoxyalkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku nebo aralkylovou skupinu se 7 až 10 atomy uhlíku,
- R^1 znamená karbocyklickou nebo aromatickou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku nebo heterocyklickou aromatickou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku, která obsahuje jako heteroatomy dusík, síru nebo kyslík,

- X znamená atom chloru, atom bromu nebo atom jodu a
- n znamená číslo 0 a m znamená číslo 1 nebo
- n znamená číslo 1 a m znamená číslo 1 nebo 2.

2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny obsahuje ethylenicky nenasycenou sloučeninu, která umožňuje zahájení polymerace vyvolané volnými radikály.

3. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny obsahuje sloučeninu s alespoň jednou vazbou C-O-C, která je štěpitelná kyselinou.

4. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakční složka, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny, se aktivuje kyselinou za účelem kationické polymerace.

5. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakční složka, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny, je zesítlitelná působením kyseliny.

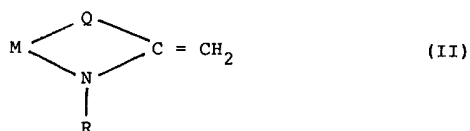
6. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakční složka, která reaguje s produktem fotochemické reakce heterocyklické organické sloučeniny, mění působením kyseliny svůj barevný odstín.

7. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu vzorce I v množství 0,1 až 15 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost netěkavých podílů.

8. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že navíc obsahuje polymerní pojídlo nerozpustné ve vodě.

9. Směs podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako pojídlo obsahuje pojídlo rozpustné ve vodně-alkalických roztocích.

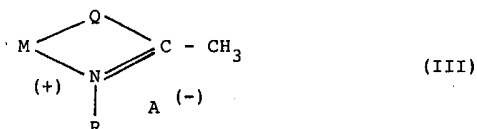
10. Způsob výroby účinné látky obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na sloučeninu obecného vzorce II



v němž

Q, M a R mají výše uvedený význam,

nebo na její iminiovou sůl obecného vzorce III

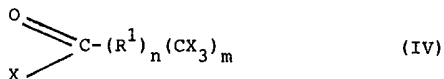


v němž

Q, M a R mají výše uvedený význam a

A (-) znamená aniont iminiové soli,

působí halogenidem karboxylové kyseliny obecného vzorce IV



v němž

X, R¹, n a m mají výše uvedený význam.

11. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce I, v němž L znamená vodík a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1, podle bodu 10, vyznačující se tím, že se na sloučeninu vzorce II nebo III působí jedním ekvivalentem sloučeniny vzorce IV.

12. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce I, v němž L znamená skupinu CO(R¹)_n(CX₃)_m a ostatní substituenty mají význam uvedený v bodě 1, podle bodu 10, vyznačující se tím, že se na sloučeninu vzorce II nebo III působí dvěma ekvivalenty sloučeniny vzorce IV.