

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

249527
(11) (B2)

{51} Int. Cl.⁴
G 03 C 1/68
C 07 D 251/16

{22} Přihlášeno 11 10 84

{21} {PV 7727-84}

{32} {31} {33} Právo přednosti od 12 10 83

{P 33 37 024.9}

Německá spolková republika

{40} Zveřejněno 17 07 86

{45} Vydáno 15 09 88

{72}

Autor vynálezu

BUHR GERHARD dr., KÖNIGSTEIN/TS. {NSR}

{73}

Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. {NSR}

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

1

2

Směs citlivá na světlo, obsahující jako účinnou složku derivát bis-trichlormethyl-s-triazinu a kopulační reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce derivátu bis-trichlormethyl-s-triazinu za vzniku produktu, který má ve vývojce absorpci světla nebo rozpustnost odlišnou od kopulační reakční složky, vyznačující se tím, že jako derivát bis-trichlormethyl-s-triazinu obsahuje sloučeninu obecného vzorce.

Vynález se týká směsi citlivé na světlo, která obsahuje bis-4,6-trichlormethyl-s-triaziny, které jsou substituovány v poloze 2 aromatickým zbytkem. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových sloučenin.

Sloučeniny uvedeného typu jsou známy jako iniciátory pro různé fotochemické reakce. Používají se jednak proto, aby se radikály vznikající působením aktinického záření využily k vyvolání polymerizačních reakcí nebo barevných změn, a jednak proto, aby se uvolněnou kyselinou mohly vyvolat další reakce.

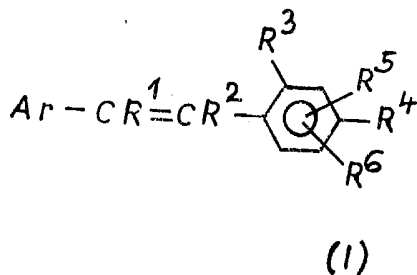
V DE-C č. 2 243 621 se popisují trichlormethyl-s-triaziny, substituované styrylovou skupinou, které mají řadu výhodných vlastností. Nevýhodou je jejich relativně komplikovaná příprava.

V DE-C č. 2 718 259 se popisují 2-aryl-4,6-bis-trichlormethyl-s-triaziny s vícejadernými arylovými skupinami, které mají podobně výhodné vlastnosti, zejména vysokou citlivost vůči světlu a které se dají vyrobit jednoduchým způsobem. Tyto sloučeniny však mají zpravidla vysokou citlivost jen v jednom spektrálním rozsahu a nedají se tudíž zpracovávat na materiály citlivé vůči světlu, které mají stejně vysokou citlivost vůči různým zdrojům světla, například vůči laserům s ionty argonu a rtuťovým výbojkám s galiem.

Byly rovněž činěny pokusy kombinovat iniciátory fotopolymerizace jiné struktury s takovými sloučeninami, které obsahují trichlormethylové skupiny, aby se ve směsi dosáhlo požadovaných vlastností (srov. DE-A č. 2 851 641).

Úkolem předloženého vynálezu bylo tudíž navrhnout fotoiniciátory, které se dají vyrobit jednoduchým způsobem, a které by pokud jde o citlivost vůči ultrafialovému záření laseru s argónovými ionty na straně jedné a vůči záření vysokotlaké rtuťové výbojky s galiem ve viditelném rozsahu spektra na straně druhé odpovídaly vždy alespoň fotoiniciátorům, které jsou v příslušném spektrálním rozsahu zvláště citlivé.

Tento úkol byl vyřešen nalezením nových vůči světlu citlivých sloučenin obecného vzorce I



v němž

R^1 a R^2 znamenají atomy vodíku nebo methylové skupiny,

R^3 a R^4 jsou navzájem rozdílné a znamenají vždy atom vodíku nebo 4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yllovou skupinu,

R^5 a R^6 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají atomy vodíku nebo atomy halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

Ar znamená jedno- až tříjaderný, popřípadě částečně hydrogenovaný aromatický zbytek, který je popřípadě substituován atomy halogenu, nesubstituovanými nebo atomy halogenu, arylovými skupinami nebo aryloxy skupinami substituovanými alkylovými zbytky, v nichž jsou jednotlivé methylenové skupiny popřípadě nahrazeny atomy kyslíku nebo atomy síry, a přičemž vždy dvě z těchto skupin jsou popřípadě spojeny za vzniku pěti- nebo šestičlenného kruhu, cykloalkylovými skupinami, alkenylovými skupinami, arylovými skupinami nebo aryloxy skupinami vždy s celkem nejvýše 12 atomy uhlíku.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž směs citlivá na světlo, obsahující jako účinnou složku derivát bis-trichlormethyl-s-triazinu a kopulační reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce derivátu bis-trichlormethyl-s-triazinu za vzniku produktu, který má ve vývojce absorpci světla nebo rozpustnost odlišnou od kopulační reakční složky. Směs podle vynálezu se vyznačuje tím, že derivátem bis-trichlormethyl-s-triazinu je sloučenina shora uvedeného a definovaného obecného vzorce I.

Sloučeniny podle vynálezu tvoří působením aktinického záření volné radikály, které jsou schopné zahajovat chemické reakce, zejména polymerizační reakce iniciované radikály. Tyto sloučeniny tvoří dále při ozáření halogenovodík a mohou uvádět do chodu reakce katalyzované kyselinami, například štěpením acetalových vazeb nebo tvorbou solí, například změnou barvy indikátorových barviv.

Aktinickým zářením se v rámci tohoto vynálezu rozumí každé záření, jehož energie odpovídá alespoň záření krátkovlnného viditelného světla. Vhodné je zejména dlouhovlnné ultrafialové záření, avšak také elektronové záření, rentgenové záření a laserové záření apod.

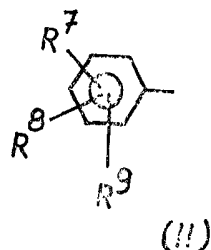
V obecném vzorci I mají symboly výhodně následující význam:

R^1 a R^2 znamenají atomy vodíku nebo methylové skupiny, zvláště výhodně atomy vodíku,

R^5 znamená atom vodíku,

R^6 znamená atom vodíku, atom chloru, nebo atom bromu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo methoxy skupinu,

Ar znamená fenylovou skupinu vzorce II



v němž

R^7 a R^9 jsou stejné nebo navzájem různé a znamenají atomy vodíku nebo atomy halogenu, výhodně fluoru, chloru nebo bromu, alkylové skupiny, které jsou popřípadě substituovány atomy halogenu, výhodně chloru nebo bromu, arylovými skupinami nebo aryloxyskupinami a v nichž jsou popřípadě jednotlivé methylenové skupiny nahrazeny atomy kyslíku nebo atomy síry a přičemž vždy dva z těchto zbytků jsou popřípadě spojeny za vzniku 5- nebo 6-členného kruhu, dále znamenají cykloalkylové skupiny, alkenylové skupiny, arylové skupiny nebo aryloxyskupiny a celkový počet atomů uhlíku ve zbytcích R^7 až R^9 činí nejvýše 12,

Ar znamená dále naftylovou skupinu, ace-naftylovou skupinu, di- nebo tetrahydronaftylovou skupinu, indanylovou skupinu, anthrylovou skupinu, fenanthrylovou skupinu, fluorenylovou skupinu nebo tetrahydrofenanthrylovou skupinu, kteréžto skupiny jsou popřípadě substituovány halogenem, výhodně atomy chloru nebo bromu, alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku, alkoxy skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovými skupinami se 3 až 6 atomy uhlíku.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I, v němž

R^1 , R^2 , R^3 , R^5 a R^6 znamenají atomy vodíku,

Ar odpovídá obecnému vzorci II, ve kterém R^7 až R^9 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají atomy vodíku, atomy fluoru, atomy chloru nebo atomy bromu, alkylové skupiny, alkoxy skupiny nebo alkoxyalkylové skupiny nebo

R^7 znamená atom vodíku a

R^8 a R^9 znamenají společně dioxymethylenovou skupinu.

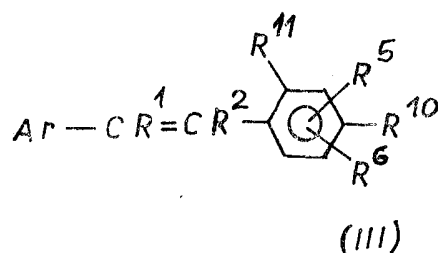
Zcela zvláště výhodnou sloučeninou je 2-(4-styrylphenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin.

Jednotlivě mohou mít u zvláště výhodných sloučenin zbytky Ar například následující význam:

fenyl,
2-, 3- nebo 4-fluorfenyl,
2-, 3- nebo 4-chlorfenyl,
2-, 3- nebo 4-bromfenyl,
2-, 3- nebo 4-methyl-,
-ethyl-,

-propyl-,
-butyl-,
-isobutyl-,
-hexyl-,
-nonyl- nebo
-dodecylfenyl,
2-, 3- nebo 4-methoxy-,
-ethoxy-,
-isopropoxy-,
-butoxy-,
-pentoxy-,
-oktyloxy- nebo
-decyloxyfenyl,
2,4-dichlor- nebo
-dibromfenyl,
3,4-dichlor- nebo
-dibromfenyl,
2,6 dichlorfenyl,
3-brom-4-fluorfenyl,
2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- nebo
3,5-dimethoxy-,
-diethoxy-,
-dibutoxy- nebo
-diethoxyfenyl,
2-ethoxy-5-methoxyfenyl,
3 chlor-4-methylfenyl,
2,4-dimethylfenyl,
2-, 3- nebo 4-methoxyethyl-,
-ethoxyethyl- nebo
-butoxyethylfenyl,
2,4,6-trimethylfenyl,
3,4,5-trimethoxy- nebo
-triethoxyfenyl,
2,3-dioxymethylenfenyl nebo
3,4-dioxymethylenfenyl.

Aryl-bis-trichlormethyl-s-triaziny obecného vzorce I se podle vynálezu vyrábějí jednodušším a výhodnějším způsobem ko-trimerisací 1 mol nitrilu arylkarboxylové kyseliny obecného vzorce III



v němž

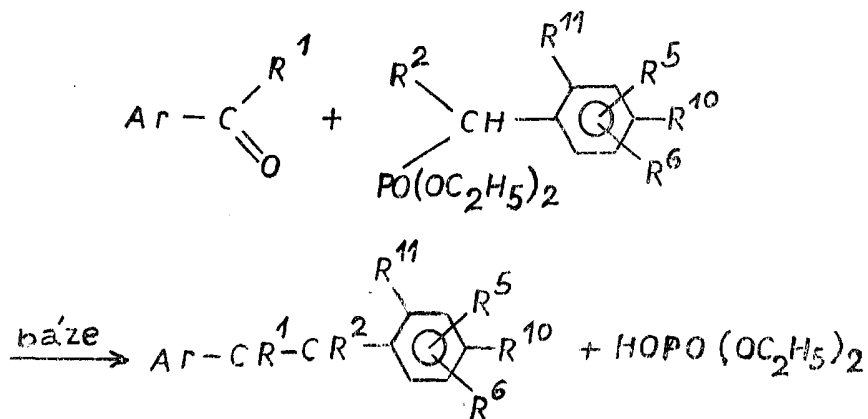
R^{10} a R^{11} mají navzájem rozdílný význam a znamenají atom vodíku nebo skupinu CN, a

Ar, R^1 , R^2 , R^5 a R^6 mají významy uvedené v bodě 1, a 2 až 8 molů trichloracetonitrilu v přítomnosti halogenovodíku, výhodně chlorovodíku a Friedel-Craftsových katalyzátorů, jako chloridu hlinitého, bromidu hlinitého, chloridu titaničitého a bortrifluorid-etherátu analogickým postupem jako je popsán v Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 2 924 (1969).

Další možnosti syntézy spočívají v reakci arylamidinů s polychlor-3-azepent-3-enem podle metody zveřejněné v Angew. Chem. 78, 982 (1966) nebo například v reakci chloridů nebo anhydridů karboxylové kyseliny s N-(iminoacyl)trichloracetamidiny, pomocí nichž jsou snadno dostupné také 2-aryl-4-

-methyl-6-trichlormethyl-s-triaziny, jak je popsáno v GB-A č. 912 112.

Nitrily používané ke kotrimerisaci se mohou zvláště jednoduše syntetizovat Horner-Wittigovou olefinisací (srov. „Houben-Weyl“, sv. 5/1b, str. 396 až 401 a 895 až 899) podle schématu



příčemž

R¹⁰ nebo R¹¹ znamenají nitrilovou skupinu, a všechny ostatní zbytky mají význam uvedený pod vzorcem I.

Diethylester aralkylfosfonové kyseliny vzniká hladce reakcí odpovídajících α-halogenalkylaromátů s triethylfosfitem.

Nitrily se mohou samozřejmě vyrábět také podle dalších metod známých z literatury výměnou nebo z odpovídajících karboxylových kyselin nebo derivátů karboxylových kyselin. V publikaci „Methoden der organ. Chemie“ (Houben-Weyl), sv. 5/1b (1972) je možno nalézt řadu syntéz substituovaných stilbenů.

Nové sloučeniny podle vynálezu jsou vhodné jako fotoiniciátory pro fotopolymerizovatelné vrstvy, které jsou podstatně složky obsahují monomery, pojidla a iniciátory.

Fotopolymerizovatelné monomery upotřebitelné pro tuto aplikaci jsou známé a jsou popsány například v amerických patentových spisech č. 2 760 863 a č. 3 020 023.

Výhodnými příklady jsou estery kyseliny akrylové a methakrylové odvozené od vícemocných alkoholů, jako je diglycerindiakrylát, polyethylen glykoldimethakrylát, 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 č. 2 064 079, 2 361 041 a číslo 2 822 190.

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

Jako pojidla se mohou používat četné roz-

pustné organické polymery. Jako příklady lze uvést:

polyamidy,
polyvinylestery,
polyvinylacetaly,
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 v úvahu jako pojidla 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 vrstvy s takovými pojidly se dají vyvíjet výhodně pomocí vodně alkalických vývojek. Takováto pojidla mohou obsahovat například skupiny:

—COOH,
—PO₃H₂,
—SO₃H,
—SO₂NH—,
—SO₂NHSO—₂ a
—SO₂NH—CO—.

Jako příklady těchto látek lze uvést: maleinátové pryskyřice, polymery z (β -methakryloyloxyethyl)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, akrylonitrilu apod., jak je popisují v DE-A č. 2 064 080 a 2 363 806.

Množství pojidla činí obecně 20 až 90, výhodně 40 až 80 % hmotnosti 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,
donory vodíku,

látky modifikující sensitometrické vlastnosti takovýchto vrstev,

barviva,
barevné a bezbarvé pigmenty,
barvotvorné látky,
indikátory,
změkčovadla apod.

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, síto-tisk, reliéfních kopií, například k výrobě textů ve slepeckém písmu, jednotlivých kopií, obrazů při čtení, 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 fotoresistentního roztoku, který spotřebitel sám aplikuje na individuální nosič, například k leptání tvarových tělísek, pro výrobu tištěných obvodů, sítotiskových šablon a pod. Tato směs se může vyskytovat také ve formě 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 chránidel.

Obecně je přiznivě chránit uvedené směsi během fotopolymerisace před vlivem kyslíku. V případě použití směsi ve formě tenkých kopírovacích vrstev je možno doporučit nanášením 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 ze 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 0,05 % z celkové hmotnosti směsi. Koncentrace nad 10 % hmotnostních je obecně neúčelná. Výhodně se používá koncentrací od 0,2 do 7 %.

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 fotolýze. Uvést lze například kationickou polymerisaci systémů, které obsahují vinyl-ethery, N-vinyl-deriváty, 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-methyl-deriváty, jakož i fenolformaldehydové pryskyřice. Jestliže se také vytvrzování epoxidových pryskyřic provádí obecně působením Lewisových kyselin, popřípadě takových kyselin, jejichž anionty mají nižší nukleofilii než chloridabromid, tedy než anionty halogenovodíkové kyseliny, 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 předproduktů barviv, 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 č. 1 572 080 a které obsahují barevnou bázi, N-vinylkarbazol a halogenovaný uhlovdík, nahradit halogenderivát tetrabrommethanu částí jeho množství, tj. asi 2 %, 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 č. 2 331 377 a 2 641 100, 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 amidacetalu karboxylové 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, u nichž jsou výhodně oba α -C-atomy alkoholů potřebných k výstavbě těchto seskupení, alifatické povahy.

Sloučeniny typu A štěpitelné kyselinou jako složky směsí citlivých na světlo jsou podrobně popsány v DE-A č. 2 610 842 nebo č. 2 928 636. Směsi, které obsahují sloučeniny typu B, jsou předmětem DE-C č. 2 718 254.

Jako sloučeniny štěpitelné kyselinou lze uvést například také speciální arylalkylacetyly a -aminy popsané v DE-C č. 2 306 248, které se rovněž odbourávají produkty fotolýzy sloučenin podle vynálezu. Dalšími sloučeninami jsou enolethery a acyliminokarbony, které se popisují v EP-A č. 6 626 a číslo 6 627.

Takovéto směsi, ve kterých se působením aktinického záření nepřímé nebo bezprostřední molekuly, jejichž přítomnost podstatně ovlivňuje chemické nebo/a fyzikální vlastnosti směsi, 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 se sloučeninami, které jsou štěpi-

telné 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 % hmotnosti, zvláště výhodně mezi 55 a 85 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost pevné látky. Místo nebo ve směsi s novolakem jsou výhodně použitelné také další pryskyřice obsahující fenolové skupiny.

Navíc se mohou současně používat ještě četné další pryskyřice, výhodně vinylové polymery, jako polyvinylacetáty, polyakryláty, polyvinylethery a polyvinylpyrrolidony, které se samy mohou modifikovat komonomery. Nejpriznivější 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 této látky, jako jsou polyglykoly, deriváty celulosy, smáčedla, barviva a jemně dispergované pigmenty, jakož i podle potřeby absorbery ultrafialového světla.

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

Nosiče uvedené již v souvislosti s fotopolymerisovatelnými směsmi, přicházejí rovněž v úvahu pro pozitivně pracující kopírovací materiály, a navíc se mohou používat v mikroelektronice obvyklé křemíkové povrchy, povrchy na bázi nitridu křemíku a na bázi oxidu křemičitého, jakož i kovové povrchy a povrchy na bázi polymerů.

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 0,05 až asi 12 %, vztaženo na celkový podíl pevné látky, výhodně za použití asi 0,1 až 8 %. Pro vrstvy s tloušťkou nad 10 μ m se doporučuje používat relativně malé množství látky, která uvolňuje kyselinu.

Zásadně je k ozařování vhodné elektromagnetické záření s vlnovými délkami až do asi 550 nm. Výhodný rozsah vlnových délek činí 220 až 500 nm.

Rozmanitost sloučenin podle vynálezu, jejichž 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 použitém zdroji světla. Principiálně není rovněž vy-

loučena sensibilisace. Na druhé straně je však také možné a ve smyslu vynálezu je účelné používat tentýž fotoiniciátor v hmotách citlivých na ozáření, které se vystavují záření z rozdílných zdrojů záření a tím záření různé vlnové délky.

Velký počet fotoiniciátorů podle vynálezu vykazuje vynikající výsledky jak v hmotách citlivých na záření pro zpracování v automatických osvětlovacích přístrojích osazených lasery s argonovými ionty, jako v kopírovacích materiálech, které se osvětlují vysokotlakými rtuťovými výbojkami s obsahem halogenidu kovu. Jako další zdroje světla lze jmenovat například: trubkové žárovky, xenonové impulsové žárovky a uhlíkové obloukovky.

Kromě toho je možné v případě směsí citlivých na světlo ozařování obvyklými projekčními přístroji a zvětšovacími přístroji světlem žárovky s vláknem z kovu a kontaktním ozařováním obvyklými žárovkami. Ozařování se může provádět také dalšími lasery. Pro účely podle předloženého vynálezu jsou vhodné výkonové, krátkovlnné lasery, například Excimer-laser, laser s ionty kryptonu, laser s barvivem a helium-kadmium-laser, které zejména emitují v rozsahu mezi 200 a 550 nm.

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 zesíťovat 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.

Dají se používat také výhodně při výrobě lepivých fólií podle WO-A 81/02261 místo tam uváděných naftyl-bis-trichlormethyl-s-triazinů.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu. V příkladech jsou díly hmotnostní a díly objemové v poměru jako g : ml. Údaje procent a množství se, pokud není uvedeno jinak, rozumí jednotky hmotnostní.

Nejdříve se popisuje výroba celé řady nových arylvinylfenyl-bis-trichlormethyl-s-triazinů, které se testují ve směsích citlivých na světlo podle vynálezu jako sloučeniny odštěpující kyselinu a jako sloučeniny uvol-

ňující radikály. Tyto sloučeniny se označují čísla 1 až 19 a pod tímto označením se opět uvádějí v aplikačních příkladech. Arylvinylfenylkarbonitrily vzorce III, které se používají jako výchozí látky, jsou dílem známé z literatury, a dílem se připravují analogicky podle metody, která je uvedena pro nejjednoduššího zástupce této skupiny sloučenin.

Také za účelem výroby nitrilů sloužících jako výchozí sloučeniny pro sloučeniny č. 2 až 12, 18 a 19, se uvádí v reakci diethylester 4-kyanfenylmethanfosfonové kyseliny jako P-O-aktivovaná složka s aldehydem Ar-CHO odpovídajícím údajům z tabulky 1; k výrobě nitrilu sloučeniny 16 se uvádí v reakci s acetofenonem. P-O-aktivovaná složka při výrobě výchozího nitrilu pro sloučeninu č. 17 je představována diethylesterem 2-kyanfenylmethanfosfonové kyseliny.

Diethylester 2-chlor-4-kyanfenylmethanfosfonové kyseliny sloužil k syntéze výchozích nitrilů pro sloučeniny č. 13 až 15. Estery fosfonové kyseliny se získají následujícím způsobem:

3-chlor-4-methylbenzoová kyselina se převede přes chlorid kyseliny a amid dehydratací thionylchloridem na 3-chlor-4-methylbenzonitril, ten se přemění působením N-bromsukcinimidu v tetrachlormethanu na 4-brommethyl-3-chlorbenzonitril a z něho se reakcí s triethylfosfitem získá ester fosfonové kyseliny.

Obecný předpis pro výrobu arylvinylfenylkarbonitrilů pomocí přípravy stilben-4-karbonitrilu

Do intenzívně míchané směsi 22 g práškového hydroxidu draselného a 200 ml dime-thylformamidu se přikape za chlazení ledem během 2 hodin roztok 0,1 molu benzaldehydu v 0,005 molu diethylesteru 4-kyanfenylmethanfosfonové kyseliny. Reakční směs se míchá za pokračujícího chlazení dále po dobu 1 hodiny a dále pak 1 hodinu bez chlazení. Potom se reakční směs vylije do 1 litru ledové vody, která obsahuje 52 ml koncentrované chlorovodíkové kyseliny. Sraženina se odfiltruje, promyje se vodou až do odstranění chloridových iontů, vysuší se a překrystaluje se z methanolu.

Stilben-4-karbonitril o teplotě tání 116 až 118 °C se získá ve výtěžku 84 % teorie.

Obecný předpis pro výrobu 2-(4-arylvinylfenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazinů pomocí přípravy 2-(4-styrylphenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazinu

Do míchané suspenze 0,5 molu stilben-4-karbonitrilu, 3,0 molu trichloracetonitrilu a 0,06 molu bromidu hlinitého se při teplotě 24 až 28 °C zavádí plynný chlorovodík až do nasycení.

Přitom se pevné látky téměř úplně rozpustí. Potom se vytvoří sraženina, obsah

baňky přejde na kašovitou konzistenci a dochází k odštěpení chlorovodíku. Chlazením se směs udržuje po dobu 6 hodin na teplotě 28 až 30 °C a potom se ponechá v klidu při teplotě místnosti po dobu 24 až 48 hodin. Reakční směs se vyjme 1,6 litru methylenchloridu, roztok se promyje vodou do neutrální reakce a vysuší se síranem sodným. Po oddestilování rozpouštědla za sníženého tlaku se zbytek vyjme 600 ml methylenchloridu a k roztoku se přidá 1 700 mililitrů methanolu. Vykřystaluje 210 g (85 procent teorie) ještě marně znečištěného 2-(4-styrylfenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-tri-

azinu, který se může ještě čistit dalším překrystalováním ze směsi methylenchloridu a methanolu. Dvojí teplota tání 160 až 163 °C a 170 až 179 °C.

Jako katalyzátor se hodí také chlorid hlinitý. Bortrifluorid-etherát je méně účinným katalyzátorem, skýtá však velmi čisté reakční produkty.

Odpovídajícím způsobem se připraví triaziny uvedené v následující tabulce 1, přičemž v některých případech se provádí chromatografické čištění reakčních produktů.

Tabulka 1

bis-trichlormethyl-s-triaziny obecného vzorce I ($R^2 = H$; $R^5 = R^6 = R^7 = H$)

sloučenina č.	Ar	R^1	R^3	R^4	R^7	R^8	R^9	λ (ethanol)/log ϵ	teplota tání ($^{\circ}C$)
1	vzorec II	H	H	X	H	H	H	371 nm/4,62	160 až 163 ^a
2	II	H	H	X	H	H	4-CH ₃ O	395 nm/4,6C	170 až 173
3	II	H	H	X	H	H	4-CH ₃	381 nm/4,61	203 až 207
4	II	H	H	X	H	H	4-Cl	371 nm/4,65	188 až 192
5	II	H	H	X	2-Cl	H	H	362 nm/4,62	192 až 194
6	II	H	H	X	H	3-Cl	H	365 nm/4,64	208 až 210
7	II	H	H	X	H	H	4-Br	371 nm/4,65	193 až 196
8	vzorec II	H	H	X	H	3-CH ₃ O	4-CH ₃ O	400 nm/4,57	210 až 211
9	II	H	H	X	H	3,4-OCH ₂ O	4-CH ₃ O	398 nm/4,57	126 až 129
10	II	H	H	X	H	H	4-C ₂ H ₅ O	397 nm/4,57	180 až 184
11	II	H	H	X	5-CH ₃ O	3-CH ₃ O	4-CH ₃ O	389 nm/4,60	189 až 193
12	II	H	H	X	H	H	4-n-C ₈ H ₁₃	382 nm/4,58	209 až 214
13	II	H	Cl	X	H	H	H	382 nm/4,51	75 až 77
14	II	H	Cl	X	H	3-Cl	H	369 nm/4,56	215 až 219
15	II	H	Cl	X	H	H	4-CH ₃	362 nm/4,58	191 až 194
16	vzorec II	CH ₃	H	X	H	H	H	379 nm/4,56	210 až 213
17	II	H	X	H	H	H	H	355 nm/4,35	169 až 172
18	naft-1-yl	H	H	X	H	H	H	372 nm/3,8f	107 až 111
19	anthrac-9-yl	H	H	X	H	H	H	385 nm/4,51	210 až 214
				X	H	H	H	408 nm/4,20	160 až 172

X = 4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yl

Příklad 1

Hliníkové desky s elektrochemicky zdrsněným, anodisovaným a předem pomocí 0,1-procentního vodného roztoku polyvinylfosfonové kyseliny upraveným povrchem se za použití roztoků

6,63 dílu hmotnostního kresol-formaldehydového novolaku (rozsah teploty tání 105 až 120 °C podle DIN 53 181),

1,99 dílu hmotnostního polymerního ortho-esteru, vyrobeného kondenzací trimethyl-esteru orthomravenčí kyseliny s 4-oxa-6,6-bis-hydroxymethyl-okten-1-olu,

0,33 dílu hmotnostního sloučeniny č. 1 a

0,05 dílu hmotnostního báze krystalové violeti ve

30 dílech hmotnostních ethylenglykolmonomethyletheru,

52 dílech hmotnostních tetrahydrofuranu a

9 dílech hmotnostních butylacetátu

opatří vrstvou tak, aby po vysušení vznikla vrstva o tloušťce asi 2,0 μm . Světlocitlivá vrstva se osvitne přes předlohu, která vedle čárových a rastrových motivů obsahuje šedý klín se 13 stupni, jejichž optická hustota je odstupňována po 0,15, 5 kW žárovkou s halogenidem kovu ve vzdálenosti 110 cm po dobu 15 sekund a po prodlevě 10 minut se vyvíjí po dobu 1 minuty vývojkou následujícího složení:

5,5 dílu hmot. metakřemičitanu sodného $\times$ 9 H_2O ,

3,4 dílu hmot. trinatriumfosfátu $\times$ 12 H_2O ,

0,4 dílu hmot. natriumdihydrogenfosfátu, bezvodého,

90,7 dílu hmot. vody.

Získá se pozitivní zobrazení předlohy. Pokus s tiskem za použití takto vyrobené tiskové formy na stroji pro ofsetový tisk byl

přerušen po 140 000 tisících, které měly ještě stále bezvadnou kvalitu.

Kopírovací výsledek dosažený v tomto příkladu, měřeno podle počtu vyvinutých stupňů při použití šedého klínu se rovněž dosáhne, jestliže se sloučenina č. 1 nahradí vždy stejným hmotnostním množstvím některé ze sloučenin č. 3, 4, 5, 6, 7, 12 a 13, popřípadě směsmi těchto sloučenin.

Přisoudíme-li iniciátorům č. 5 a č. 20, zvláště zdůrazňovaným v DE-C č. 2 718 259, tj. 2-(4-ethoxynaft-1-yl)-, popřípadě 2-ace-naft-5-yl-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazinu faktory světelné citlivosti 100, popřípadě 125, pak nutno shora uvedeným fotoiniciátorům přisoudit faktory mezi 135 a 140.

Příklad 2

Tiskové desky formátu 580 mm $\times$ 420 mm, sestávající z elektrochemicky zdrsněné, anodisované a pomocí polyvinylfosfonové kyseliny předem upravené hliníkové fólie a ze světlocitlivé vrstvy následujícího složení:

73,96 dílu hmot. novolaku podle příkladu 1,

22,19 dílu hmot. polyorthoesteru podle příkladu 1,

3,70 dílu hmot. fotoiniciátoru a

0,15 dílu hmot. báze krystalové violeti,

se osvitnou ultrafialovým zářením laserem s argonovými ionty po řádcích, přičemž se počet popsaných řádků vztaženo na 1 cm postupně zvyšuje. Výkon laseru se při tomto postupu udržuje na stále stejné výši. Osvitnutá tisková deska se potom skladuje po dobu 10 minut při teplotě místnosti, potom se po dobu 60 sekund vyvíjí vývojkou uvedenou v příkladu 1 a zbarví se mastnou barvou. Od určitého počtu řádku na 1 cm jsou nezbarvená místa jasná a nejsou již zbarvena.

Z výkonu laseru na povrch desky, z délky řádků, z počtu řádků/s a ze zjištěných napočítaných řádků na 1 cm se dá vypočítat minimální spotřeba energie závislá na použitém fotoiniciátoru, která je potřebná pro vyvíjení nezbarvených míst, které by bylo prosté barevných odstínů. Tyto hodnoty energie udává následující tabulka:

Tabulka

sloučenina číslo	minimální spotřeba energie (mJ/cm ²)
1	6,5
3	7,5
4	6,7
5	5,6
6	6,5
7	6,5
12	7,8
13	5,6
14	7,2
16	7,3

Pro srovnání:

sloučenina číslo	minimální spotřeba energie (mJ/cm ²)
2-(4-ethoxynaft-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin	8,4
2-acenaft-5-yl-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin	11,2
2-(4-methoxystyryl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin	9,2

Toto srovnání ukazuje, že vůči emisi zárovek s halogenidem kovu vysoce aktivní, avšak novými fotoiniciátory ještě předstižený fotoiniciátor 2-acenaft-5-yl-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin má při osvitě laserem o 100 % vyšší minimální spotřebu energie ve srovnání se sloučeninami č. 5 a č. 13 podle tohoto vynálezu.

Příklad 3

Mechanicky zdrsňená hliníková fólie s nanosenou vrstvou následujícího složení:

76,63 dílu hmot. fenol-formaldehydového novolaku (rozsah teploty tání 110 až 120 °C podle DIN č. 53 181),

19,16 dílu hmot. polyacetalu z 2-ethylbutyr-aldehydu a triethylenglykolu,

3,83 dílu hmot. sloučeniny č. 18 a

0,38 dílu hmot. báze krystalové violeti,

příčemž se tato vrstva nanáší z 10% roztoku v methylethylketonu, se osvitne po dobu 5 sekund za podmínek uvedených v příkladu 1 a potom se vyvíjí 45 sekund vývojkou uvedenou v příkladu 1. Získá se tisková forma s pozitivním obrazem předlohy.

Poněkud snížené světlocitlivosti se dosahuje za použití sloučeniny č. 19.

Příklad 4

Vhodnost nových bis-trichlormethyl-s-triazinů jako iniciátorů v hmotách citlivých na elektronové záření je ilustrována následujícím pokusem:

Na mechanicky zdrsňenou hliníkovou fólii o tloušťce asi 1,1 μm se nanese vrstva následujícího složení:

73 dílu hmot. novolaku podle příkladu 1,

22 dílu hmot. bis-[5-butyl-5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl]etheru 2-butyl-2-ethylpropandiolu a

5 dílu hmot. jedné ze sloučenin č. 2, 9 a 10.

Takto upravené fólie se pak osvitnou 11 kV-elektrony.

Při proudu záření 5 μA postačí doba ozáření 4 sekund, aby se pole o ploše 10 cm² po 60 sekundách působení vývojkou z příkladu 1 rozpustilo. To odpovídá citlivosti shora uvedených vrstev 2 μC/cm².

Příklad 5

Deska z elektrolyticky zdrsňeného a anodizovaného hliníku se pomocí odstředivky opatří vrstvou za použití roztoku k nanášení vrstvy následujícího složení:

6,7 dílu hmot. trimethylolethan-triakrylátu,

6,5 dílu hmot. kopolymeru methylmethakrylátu a methakrylové kyseliny, číslo kyselosti 115,

0,12 dílu hmot. sloučeniny č. 1,

64,0 dílu hmot. ethylenglykolmonoethyletheru,

22,7 dílu hmot. butylacetátu a

0,3 dílu hmot. 2,4-dinitro-6-chlor-2'-acetamido-5'-methoxy-4'-(N-β-hydroxyethyl-N-β'-kyanethylamino)azobenzenu,

tak, aby se po vysušení získala vrstva o plošné hmotnosti 3 až 4 g/m². Potom se deska opatří 4 μm tlustou krycí vrstvou z polyvinylalkoholu (K-hodnota 4; 12 % zbytkových acetylových skupin), osvitne se pod předlohou s halogenidem a rastrovým motivem pomocí 5 kW-žárovky s halogenidem kovu ze vzdálenosti 110 cm po dobu 22 sekund a vyvíjí se 1,5% roztokem metakřemičitanu sodného.

Získá se negativní zobrazení předlohy. Pokus s tiskem za použití takto vyrobené desky pro ofsetový tisk byl přerušen po 200 000 se stále ještě bezvadnou kvalitou.

Příklad 6

Tento příklad popisuje negativní suché chránidlo. Na polyethylentereftalátovou fólii se odstředováním nanese vrstva za použití roztoku sestávajícího z:

24,9 dílu hmot. kopolymeru ze 30 dílů hmot. methakrylové kyseliny, 60 dílů hmot. n-hexylmethakrylátu a 10 dílů hmot. styrenu,

16,1 dílu hmot. reakčního produktu z 1 molu 2,2,4-trimethylhexamethylen-diisokyanátu a 2 molů hydroxyethylmethakrylátu,

0,41 dílu hmot. triethylenglykoldimethakrylátu,

0,58 dílu hmot. sloučeniny č. 5,

0,11 dílu hmot. barviva uvedeného v příkladu 5 a

57,9 dílu hmot. methylethylketonu tak, aby po vysušení vznikla vrstva o plošné hmotnosti 25 g/m².

Tento materiál se pomocí na trhu obvyklého laminačního zařízení laminuje při teplotě 120 °C na nosič z izolačního materiálu, který nese 35 μm tlustou měděnou vložku. Po 60 sekundách osvitlu přes předlohu, která vedle čárových motivů a rastrových motivů obsahuje šedý klín s odstupňovanou optickou hustotou, za použití zdroje světla z příkladu 1 a po vyvíjení 0,8% roztokem uhličitanu sodného zbude negativ čárového a rastrového motivu, jakož i stupně 1 až 6 šedého klínu jako vypouklý reliéf, stupeň 7 je částečně zeslaben.

Vrstva chránidla odolává leptacím procesům, například působení chloridu železitého, a vlivům galvanických lázní při výrobě desek.

Příklad 7

Pomocí odstředivky se vrstva z mechanicky zdrsňeného hliníku opatří vrstvou za použití roztoku sestávajícího z:

4,3 dílu hmot. fenol-formaldehydového novolaku (rozsah teplot tání 110 až 120 °C podle DIN č. 53 181),

10,6 dílu hmot. N-vinylkarbazolu,

0,24 dílu hmot. 2-(p-dimethylaminostyryl)-benzthiazolu,

0,25 dílu hmot. některé ze sloučenin č. 15 a č. 18,

84,6 dílu hmot. methylethylketonu.

Po vysušení má světlocitlivá vrstva tloušťku 1 až 2 μm. Tato deska se po dobu 7,5

sekundy osvitne podle příkladu 1 pomocí předlohy, přičemž v místech obrazu se barevný odstín vrstvy změní ze žlutého na červeno-oranžový. Pohybováním desky ve vyvíjecím roztoku sestávajícím z:

0,6 dílu hmot. hydroxidu sodného,
0,5 dílu hmot. Na₂SiO₃ · 5 H₂O,
1,0 dílu hmot. n-butanolu a
97,9 dílu hmot. vody zcela zbavené solí,

se během 75 sekund odstraní neosvětlené části vrstvy, osvitnuté části vrstvy přijmou charakter mastné barvy, takže z takovéto desky je možno provádět tisk na stroji pro ofsetový tisk.

Při poněkud prodloužených dobách osvitlu se místo sloučenin č. 15 a č. 18 dají používat také sloučeniny č. 8, 11 nebo 17.

Příklad 8

Opakuje se postup popsáný v příkladu 7, přičemž se v roztoku používaném pro vytvoření vrstvy nahradí báze styrylového barviva stejným hmotnostním množstvím báze cyaninového barviva, tj. 2-[1-kyan-3-(3-ethylbenzthiazol-2-yliden)propen-1-yl]chinolinem, a sloučenina č. 15 nebo č. 18 se nahradí sloučeninou č. 3 ve stejném množství a vrstva se nanáší na polyesterovou fólii.

Po 12 sekundách osvitlu podle obrazu podle příkladu 1 se barva barevných míst z původně světle červené změní na sytě fialovou.

Pomocí vývojky z příkladu 3 se odstraní místa, která nebyla zobrazena. Získá se negativní obraz předlohy.

Tento postup je vhodný k výrobě barevných fólií.

Příklad 9

Deska z mechanicky zdrsňeného hliníku se opatří vrstvou dále uvedeného složení, přičemž se uvedená vrstva nanáší odstředováním z 10% roztoku v methylethylketonu:

48,3 dílu hmot. epoxidové pryskyřice (z epichlorhydrinu a bisfenolu A, hmotnost epoxekvivalentu, tj. poměr molekulové hmotnosti a počtu epoxyskupin v molekule, 182 až 174),

48,3 dílu hmot. novolaku podle příkladu 1,
2,9 dílu hmot. sloučeniny č. 4 a
0,5 dílu hmot. krystalové violeti.

45sekundovým osvitem podle obrazu v souhlase s údaji v příkladu 1- a 40sekundovým vyvíjením pomocí vývojky z příkladu 7 se získá negativní obraz předlohy s nezbarvenými místy prostými závoje.

Nahradí-li se epoxidová pryskyřice stejným množstvím uvedeného novolaku, je při

vyvíjení sice krátce patrný negativní obraz, resistance vývojky je však tak malá, že po 30 sekundách se veškerá vrstva z nosiče rozpustí.

Příklad 10

Nepropustné vrstvy pozitivně pracující notoresistentní látky se připraví následujícím způsobem:

Roztok z

60 dílu hmot. butanonu,

30 dílu hmot. novolaku podle příkladu 1,

8,58 dílu hmot. polyacetalu z 2-ethylhexanalu a pentan-1,5-diolu,

0,12 dílu hmot. sloučeniny č. 7 a

1,3 dílu hmot. polyvinylmethyletheru

se nanáší pomocí tažné spirálové rakle na vyčištěný měděný povrch spojovacího materiálu z příkladu 6, rozpouštědlo se nechá dvanáctihodinovým skladováním při teplotě místnosti odpařit a deska se suší 15 minut infračerveným zářením při teplotě 70 °C.

70 μm tlustá resistantní vrstva se po 60-sekundovém osvitu zdrojem světla z příkla-

du 1 pod předlohou z čárovým motivem dá vyvíjet nastříkáním 0,8% vodného roztoku hydroxidu sodného během 40 sekund.

Příklad 11

Roztok sestávající z

23,3 dílu hmot. novolaku podle příkladu 1,

6,9 dílu hmot. bis-orthoesteru podle příkladu 4 a

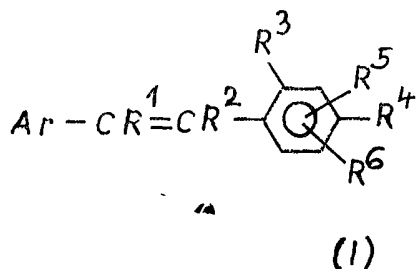
1,0 dílu hmot. sloučeniny č. 1 v
6,9 dílech hmot. xylenu,
6,9 dílech hmot. butylacetátu a
55,0 dílů hmot. 3-ethoxyethylacetátu,

se pomocí odstředivky nanáší při 4000 otáček za minutu na křemenný kotouč o průměru 7,6 cm, který je opatřen 1,0 μm tlustou vrstvou oxidu. Po 30 minutách sušení při 90 °C v sušárně s cirkulací vzduchu činí tloušťka resistantní vrstvy 1,15 μm. Vrstvou opatřený kotouč z křemene se osvitne přes masku v zařízení pro kontaktní osvit s jednou vysokotlakou rtuťovou výbojkou.

5,6 mJ/cm² postačí, aby se osvětlená místa resistantní vrstvy mohla během 90 sekund rozpustit pomocí vývojky z příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs citlivá na světlo, obsahující jako účinnou složku derivát bis-trichlormethyl-s-triazinu a kopulační reakční složku, která reaguje s produktem fotochemické reakce derivátu bis-trichlormethyl-s-triazinu za vzniku produktu, který má ve vývojce absorpci světla nebo rozpustnost odlišnou od kopulační reakční složky, vyznačující se tím, že jako derivát bis-trichlormethyl-s-triazinu obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R¹ a R² znamenají atomy vodíku nebo methylové skupiny,

R³ a R⁴ jsou navzájem rozdílné a znamenají vždy atom vodíku nebo 4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin-2-yllovou skupinu,

R⁵ a R⁶ jsou stejné nebo rozdílné a zna-

menají atomy vodíku nebo atomy halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

Ar znamená jedno- až tříjaderný, popřípadě částečně hydrogenovaný aromatický zbytek, který je popřípadě substituován atomy halogenu, nesubstituovanými nebo atomy halogenu, arylovými skupinami nebo aryloxy skupinami substituovanými alkylovými zbytky, v nichž jsou jednotlivé methylenové skupiny popřípadě nahrazeny atomy kyslíku nebo atomy síry, a přičemž vždy dvě z těchto skupin jsou popřípadě spojeny za vzniku pěti- nebo šestičlenného kruhu, cykloalkylovými skupinami, alkenylovými skupinami, arylovými skupinami nebo aryloxy skupinami vždy s celkem nejvýše 12 atomy uhlíku.

2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako kopulační reakční složku obsahuje ethylenicky nenasycenou sloučeninu, která umožňuje zahájení polymerace vyvolané volnými radikály.

3. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že kopulační reakční složka obsahuje alespoň jednu vazbu C—O—C štěpitelnou kyselinou.

4. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že kopulační reakční složka se aktivuje kyselinou za účelem kationické polymerace.

5. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím,

že kopulační reakční složka je zesílitelná působením kyseliny.

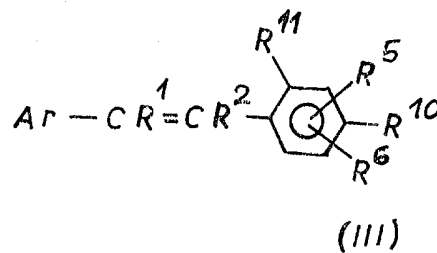
6. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že kopulační reakční složka mění působením kyseliny svůj barevný odstín.

7. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu vzorce I v množství 0,05 až 10 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost jejich netěkavých podílů.

8. Směs podle bodu I, vyznačující se tím, že navíc obsahuje polymerní pojídlo, které není rozpustné ve vodě.

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

10. Způsob výroby účinné složky obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se 1 mol sloučeniny obecného vzorce III



v němž

R^{10} a R^{11} jsou navzájem rozdílné a znamenají atom vodíku nebo skupinu CN a

Ar, R^1 , R^2 , R^5 a R^6 mají výše uvedený význam, a 2 až 8 molů trichloracetonitrilu kotrimerisuje v přítomnosti halogenovodíku a Friedel-Craftsových katalyzátorů.