(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 88215

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljad 13 11 1992

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

G 03F 7/028

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 870768

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 23.02.87

(24) Alkupäivä - Löpdag 23.02.87

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 27.08.87

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.12.92

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

26.02.86 DE 3606155 P

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

1. **BASF Aktiengesellschaft**, 6700 Ludwigshafen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Hoffmann, Gerhard**, Pappelstrasse 22, 6701 Otterstadt, BRD, (DE)
2. **Hofmann, Reiner**, Mandelbergstrasse 44, 6730 Neustadt, BRD, (DE)
3. **Lauke, Harald**, D 3,2, 6800 Mannheim 1, BRD, (DE)
4. **Weber, Wilhelm**, Mandelbergstrasse 40, 6730 Neustadt, BRD, (DE)
5. **Leyrer, Reinhold J.**, Menzelstrasse 4, 6700 Ludwigshafen, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

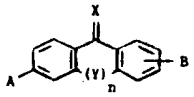
Valopolymeroituva seos, tätä sisältävä valoherkkä tallennuselementti sekä menetelmä laakapainolevyn valmistamiseksi tämän valoherkän tallennuselementin avulla
Fotopolymeriserbar blandning, denna innehållande ljuskänsligt uppteckningselement samt förfarande för framställning av en plantrycksform medelst detta ljuskänsliga uppteckningselement

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 3339228 (C 08F 2/50), DE A 3037521 (G 03C 1/68)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

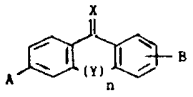
Keksinnön kohteena on valopolymeroituva seos, joka sisältää vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä, valopolymeroituvaa tai valosilloittuvaa yhdistettä sekä valopolymerointi-initiaattoria, joka sisältää yhdistelmän aromaattista karbonyyliyhdistettä sekä vähintään yhden halogeenisubstituoidun metyyliryhmän sisältävää s-triatsiiniyhdistettä. Aromaattisella karbonyyliyhdisteellä on kaava:



(I),

jossa A tarkoittaa vetyä, mahdollisesti substituoitua alkyyliä, $-NR^1R^2$-ryhmää (jossa R^1 ja R^2 tarkoittavat vetyä tai mahdollisesti substituoitua, alifaattista, aromaattista tai alifaattis-aromaattista tähdettä) tai $-OR^3$-ryhmää (jossa R^3 tarkoittaa samoin vetyatomia tai mahdollisesti substituoitua, alifaattista, aromaattista tai alifaattis-aromaattista tähdettä), B tarkoittaa kohdassa A mainittua tähdettä (jolloin tähteet A ja B toisistaan riippumatta voivat olla samat tai erilaiset), halogeeniatomia tai $-C\equiv N$-ryhmää, X tarkoittaa happea, rikkiä tai $=NR^4$-ryhmää (jossa R^4 tarkoittaa vetyatomia tai alifaattista, aromaattista tai alifaattis-aromaattista tähdettä), Y tarkoittaa suoraa sidosta, $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, -O- -S- -C(O)- tai $-R^5$-ryhmää (jossa R^5 tarkoittaa vetyatomia tai alifaattista tai aromaattista tähdettä) ja n on 0 tai 1. Keksinnön kohteena ovat edelleen näistä valopolymeroituvista seoksista valmistetun valoherkän, valopolymeroituvan tallennuskerroksen sisältävät valoherkät tallennuselementit sekä menetelmä laakapainolevyjen valmistamiseksi näiden tallennuselementtien avulla.

Uppfinningen avser en fotopolymeriserbar blandning som innehåller minst en etyleniskt omättad, fotopolymeriserbar eller fototvärbindbar förening samt en fotopolymerisationsinitiator, vilken innehåller en kombination av en aromatisk karbonylförening samt en s-triazinförening som innehåller åtminstone en halogensubstituerad metylgrupp. Den aromatiska karbonylföreningen har formeln:



(I),

vari A betecknar väte, en eventuellt substituerad alkyl, en $-NR^1R^2-$grupp (vari R^1 och R^2 betecknar väte eller en eventuellt substituerad, alifatisk, aromatiskt eller alifatisk-aromatisk rest) eller en $-OR^3-$grupp (vari R^3 likaså betecknar en väteatom eller en eventuellt substituerad, alifatisk, aromatisk eller alifatisk-aromatisk rest), B betecknar en för A angiven rest (varvid resterna A och B oberoende av varandra kan vara lika eller olika), en halogenatom eller en $-C\equiv N-$grupp, X är syre, svavel eller en $=NR^4-$grupp (vari R^4 betecknar en väteatom eller en alifatisk, aromatisk eller alifatisk-aromatisk rest), Y är en direkt bindning, $-CH_2$, $-CH^2-CH_2-$, -O-, -S-, -C(O)- eller en $-R^5-$grupp (vari R^5 betecknar en väteatom eller en alifatisk eller aromatisk rest) och n är 0 eller 1. Uppfinningen avser vidare ljuskänsliga uppteckningselement, vilka innehåller ett fotopolymeriserbart uppteckningsskikt som framställts av dessa fotopolymeriserbara blandningar, samt ett förfarande för framställning av plantryckplattor med tillhjälp av dessa upptäckningselement.

Valopolymeroituva seos, tätä sisältävä valoherkkä tallennuselementti sekä menetelmä laakapainolevyn valmistamiseksi tämän valoherkän tallennuselementin avulla

Keksinnön kohteena on uusi valopolymeroituva, valoherkkyydeltään parannettu seos, joka sisältää vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä valopolymeroituvaa yhdistettä sekä valoinitiaattorijärjestelmän. Keksinnön kohteena on edelleen valoherkkä tallennuselementti, jollaista käytetään erityisesti optiseen tiedon kiinnitykseen ja jäljennystekniikassa yhdessä valoherkän, tälle uudelle valopolymeroituvalle seokselle perustuvan kerroksen kanssa. Sen lisäksi keksinnön kohteena on menetelmä laakapainolevyn valmistamiseksi tällaisen valoherkän tallennuselementin avulla.

Valopolymeroituvilla seoksilla on laaja käyttöalue, esimerkiksi valmistettaessa valokovetteisia pinnoitteita, lakkoja, painovärejä, suoja- ja estokerroksia, valopolymeeripainolevyjä, kopiokalvoja ja vastaavia. Olennainen vaatimus näille valopolymeroituville seoksille on, että ne ovat mahdollisimman valoherkkiä, so. että aktiinisella valolla säteilytyksellä indusoitu valopolymerointi tai valokovetus muista vaikutuksista riippumatta tapahtuu mahdollisimman nopeasti. Tämä vaatimus on voimassa erityisesti käytettäessä valopolymeroituvaa seosta optiseen tiedon kiinnittämiseen ja jäljennystekniikassa, koska tässä valopolymeroinnin kesto vaikuttaa ratkaisevasti koko työskentelyaikaan.

Valopolymerointi-initiaattori vaikuttaa ratkaisevasti valopolymeroituvien seoksien valopolymerointiominaisuuksiin. Valoinitiaattoreiksi, jotka pystyvät aktiinisella valolla säteilytettäessä initioimaan etyleenisesti tyydyttymättömien yhdisteiden polymeroitumisen valopolymeroituvissa seoksissa, ehdotettiin jo lukuisia yhdisteitä. Näihin kuuluvat esimerkiksi bentsoiinieetterit, bentsiiliketaalit, bentsoyyliasyylifosfiinioksiyhdisteet,

moniytimiset kinonit, kuten antrakinoni ja sen johdannaiset, bentsofenoni ja sen johdannaiset, tioksantoni, vähintään yhden halogeenimetyyliryhmän sisältävät s-triatsiinijohdannaiset, heksa-aryylibisimidatsolit ja muut. Useiden valopolymeroituvien järjestelmien yhteenveto liittyvine erilaisine valoinitiaattoreineen löytyy esimerkiksi artikkelista "Photopolymersysteme und ihre Anwendungen", H.-J. Timpe ja H. Baumann, Chemische Technik 36 (1984), s. 1-7. Valopolymeroituvien seosten valoherkkyyden parantamiseksi on myös ehdotettu valoinitiaattoreiden yhdistelmien tai valoinitiaattorin ja herkistimen yhdistelmien käyttöä. Tunnettu ja hyvin laajalti käytetty tämäntyyppinen valoinitiaattorijärjestelmä on bentsofenonin ja Michler'in ketonin yhdistelmä (vrt. mm. De-A-1 522 359). Yleensä valoinitiaattoreissa käytetään herkistiminä aminoryhmiä sisältäviä yhdisteitä (vrt. esim. EP-A-138 187 ja GB-A-2 083 832). Edelleen on esimerkiksi julkaisuissa DE-A-2 934 758, US-A-4 239 850 ja JP-A-55050001 kuvattu valoinitiaattoriyhdistelmäksi vähintään yhden halogeenimetyyliryhmän sisältäviä s-triatsiineja tiettyjen dialkyyliaminoryhmiä sisältävien aromaattisten karbonyyliyhdisteiden tai N-heteroaromaattisten karbonyyliyhdisteiden kanssa. Siitä huolimatta on yhä edelleen olemassa tarve parantaa valopolymeroituvien seosten valoherkkyyttä ja erityisesti myös alentaa näiden valopolymeroituvien seosten herkkyyttä hapen inhiboivaa vaikutusta vastaan.

Julkaisussa DE-A-3 037 521 kuvataan valopolymeroituva massa, joka sisältää etyleenisesti tyydyttymätöntä, valopolymeroituvaa yhdistettä, polymeeristä sideainetta, valopolymerointi-initiaattoria sekä aminoryhmiä sisältävää s-triatsiiniyhdistettä. Valopolymerointi-initiaattoriksi mainitaan mm. antrakinoni ja sen johdannaiset, bentsofenoni ja bentsofenonijohdannaiset, kuten Michler'in ketoni sekä näiden yhdisteiden yhdistelmät. Aminoryhmäpitoinen s-triatsiiniyhdiste toimii tässä valopolymeroituvan massan alustaan tartunnan lisääjänä.

Happi-inhiboinnin poistamiseksi valopolymeroinnissa on myös jo ehdotettu sekoitettavaksi valopolymeroituviin seoksiin hapen sieppaajia. Näin voidaan yleensä saavuttaa positiivinen vaikutus valopolymerointiin. Esimerkiksi 1,3-difenyyli-isobentsofuraani on tehokas hapen sieppaaja tiettyihin valopolymeroituviin seoksiin (vrt. esim. Photographic Sci. Eng. 23 (1979), s. 137-140).

Tunnettujen valopolymeroituvien seosten valoherkkyys arvostellaan kasvaneita vaatimuksia ja uudempia työskentelytekniikoita silmällä pitäen etenevästi liian pieneksi. Jo käsiteltäessä valoherkkiä, valopolymeroituvia rekisteröintielementtejä jäljennystekniikassa ovat valotusajat yleisesti nopeuden määrittävä suure. Myöskään ei toistaiseksi tunneta mitään valopolymeroituvaa seosta, joka täyttää kameravalotuksen vaatimukset, jollaiset jo ovat suuren kiinnostuksen kohteena laakapainolevyjen valmistuksen alueella. Numeerisesta tietojenkäsittelystä johtuen toivotaan lisäksi valopolymeroitumisnopeuksiltaan nopeampia valoherkkiä rekisteröintielementtejä, jotka esim. ovat laser-valotettavia. Vaikka hapen sieppaajia lisäämällä voidaankin tietyssä määrin vähentää valopolymeroitumisen estymistä valopolymeroituvissa seoksissa, varustetaan käytännössä yhä edelleen valoherkkien rekisteröintielementtien valopolymeroituva kerros hapen poissulkevalla peitekerroksella. Tällaiset peitekerrokset vaikuttavat kuitenkin liukenemista vähentävästi, kun kysymyksessä ovat valoherkät rekisteröintielementit, joissa on ohuet valopolymeroituvat kerrokset, jollaisia käytetään mm. valmistettaessa estokerroksia ja laakapainolevyjä, joissa hapen poissulkeva peitekerros yleensä on paksumpi kuin valoherkän rekisteröintielementin valopolymeroituva kerros.

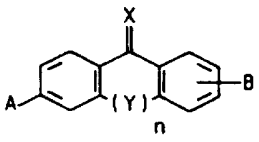
Esillä olevan keksinnön tehtävänä oli antaa käytettäväksi uusia, valoherkkyydeltään erittäin suuria valopolymeroituvia seoksia. Keksinnön tehtävänä oli edelleen hankkia uusia, valoherkkyydeltään parannettuja valopolymeroituvia seoksia, joissa hapen aiheuttama

valopolymeroitumisen estyminen on selvästi pienentynyt. Uusien valopolymeroituvien seosten pitäisi tällöin erityisesti soveltua hyvin liukenevien, valoherkkien rekisteröintielementtien valmistukseen, joissa on ohuet valopolymeroituvat kerrokset, jollaisia elementtejä käytetään esimerkiksi valmistettaessa estokalvoja ja laakapainolevyjä, joiden ansiosta lyhyillä valotusajoilla saadaan yhä hienommilla kuvaelementeillä tarkka kuvan ja sävyn toisto.

Nyt keksittiin yllättävästi, että tämän tehtävän ratkaisevat sellaiset valopolymeroituvat seokset, jotka sisältävät vähintään yhden etyleenisesti tyydyttymättömän, valopolymeroituvan yhdisteen sekä mahdollisesti muiden lisä- ja/tai apuaineiden ohella valopolymerointi-initiaattorina seosta, joka sisältää vähintään yhtä alla annetun yleisen kaavan (I) mukaista yhdistettä, erityisesti bentsofenonia, bentsofenonijohdannaisia, antrakinonia ja antrakinonijohdannaisia sekä ksantoni- ja tioksantoniyhdisteitä ja vähintään yhtä, vähintään yhden halogeenilla substituoidun metyyliryhmän sisältävää s-triatsiiniyhdistettä.

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat sen mukaisesti valopolymeroituvat seokset, jotka sisältävät vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä, valopolymeroituvaa tai valoverkkoutuvaa yhdistettä samoin kuin valopolymerointi-initiaattoria, joille seoksille on tunnusomaista se, että valopolymerointi-initiaattori käsittää yhdistelmän

a) vähintään yhtä kaavan (I) mukaista yhdistettä



(I),

jossa A tarkoittaa vetyatomia, mahdollisesti substituoitua alkyyliryhmää, $-NR^1R^2$-ryhmää (jossa R^1, R^2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja toisistaan riippumatta

tarkoittavat vetyatomia tai mahdollisesti substituoitua, alifaattista, aromaattista tai sekoitettua alifaattis-aromaattista tähdettä) tai $-OR^3$-ryhmää (jossa R^3 tarkoittaa samoin vetyatomia tai mahdollisesti substituoitua, alifaattista, aromaattista tai sekoitettua alifaattis-aromaattista tähdettä;

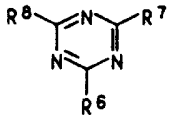
B tarkoittaa kohdalla A mainitun kaltaista tähdettä (jolloin tähteet A ja B toisistaan riippumatta voivat olla samat tai erilaiset), halogeeniatomia tai $-C\equiv N$-ryhmää,

X tarkoittaa happiatomia, rikkiatomia tai $=NR^4$-ryhmää (jossa R^4 tarkoittaa samoin vetyatomia tai alifaattista, aromaattista tai sekoitettua alifaattis-aromaattista tähdettä),

Y tarkoittaa suoraa sidosta, $-CH_2$, $-CH_2-CH_2-$, -O-, -S-, -C(O)- tai $-R^5$-ryhmää (jossa R^5 samoin tarkoittaa vetyatomia tai alifaattista tai aromaattista tähdettä) ja

n on 0 tai 1, ja

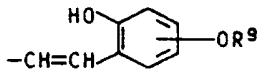
b) vähintään yhtä yleisen kaavan (II) mukaista yhdistettä



(II),

jossa R^6, R^7, R^8 tarkoittavat samaa tai erilaista, kulloinkin itsessään mahdollisesti substituoitua alkyyliryhmää, mahdollisesti substituoitua aryyliryhmää tai mahdollisesti substituoitua aralkyyliryhmää, jolloin vähintään yksi ryhmistä R^6-R^8 tarkoittaa mono-, di- tai trihalogeenisubstituoitua metyyliryhmää ja yksi ryhmistä R^6, R^7 tai R^8 myös voi olla mahdollisesti substituoitu alkenyyliryhmä, $-NR^2-$, -OR- tai -SR-ryhmä, jolloin R kulloinkin tarkoittaa vetyatomia, alkyyli- tai aryyliryhmää.

Mahdollisesti substituoituina alkenyyliryhminä R^8 tulevat kysymykseen edullisesti styryyliryhmät yleiseltä kaavaltaan



jossa R^9 tarkoittaa vetyatomia, alkyyliryhmää, esim. 1,4, edullisesti 1-2 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää tai aryyliryhmää, kuten fenyyliryhmää.

Keksinnön kohteena on edelleen valoherkkä rekisteröintielementti, erityisesti painolevyjen tai estokuvioiden valmistamiseksi, joilla on mitanpitävälle kantajalle levitettynä valoherkkä rekisteröintikerros, jolle on tunnusomaista se, että valoherkkä rekisteröintikerros muodostetaan keksinnön mukaan edellä esitetyn tyyppisestä, valopolymeroituvasta seoksesta. Keksinnön kohteena on sen lisäksi menetelmä painolevyjen tai estokuvioiden, erityisesti laakapainolevyjen valmistamsieksi käyttämällä keksinnön mukaista valoherkkää rekisteröintielementtiä, joka seuraavassa kuvataan tarkemmin. Edulliset ja erityiset keksinnön suoritusmuodot ilmenevät samoin seuraavasta, yksityiskohtaisesta kuvauksesta.

Uusille, keksinnön mukaisille valopolymeroituville seoksille ja niiden avulla valmistetuille valoherkille rekisteröintielementeille on ominaista niiden suuri valoherkkyys. Vaikka yleisen kaavan (I) ja yleisen kaavan (II) mukaiset yhdisteet kulloinkin sinänsä otettuina ovat sinänsä tunnettuja polymerointi-initiaattoreita valopolymeroituville seoksille, on osoittautunut yllättävällä tavalla, että valopolymeroituvien seosten valoherkkyys kasvaa synergistisesti käytettäessä keksinnön mukaista näiden yhdisteiden yhdistelmää valoinitiaattorina. Samanaikaisesti kun hapen inhiboiva vaikutus pienenee huomattavasti verrattuna tunnettuihin valopolymeroituviin seoksiin, näkyy myös valoherkillä, uusiin keksinnön mukaisiin valopolymeroituviin seoksiin perustuvilla rekisteröintielementeillä, joita voidaan käyttää myös ilman erityisiä

hapensuojakerroksia painolevyjen tai estokuvioiden valmistukseen, olevan erittäin hyvä, parantunut liukenemiskyky.

Keksinnön mukaisesti käytettävien valoinitiaattoriyhdistelmien komponenttina a) tulevat kysymykseen kaikki sinänsä valoinitiaattoreina tunnetut ja vaikuttavat, yllä annetun yleisen kaavan (I) mukaiset yhdisteet. Jos A ja/tai B yleisessä kaavassa (I) tarkoittaa $-NR^1R^2$-ryhmää, esittävät R^1 ja R^2 toisistaan riippumatta edullisesti vetyatomia, erityisesti 1-4 C-atomia sisältävää alkyyliryhmää, erityisesti 2-3 C-atomia sisältävää hydroksialkyyliryhmää tai fenyyliryhmää. Tähteet R^1 ja R^2 voivat tällöin myös olla sitoutuneet toisiinsa muodostamaan 5- tai 6-jäsenisen, heterosyklisen renkaan. Siinä tapauksessa, että A ja/tai B yleisessä kaavassa (I) tarkoittavat $-OR^3$-ryhmää, tarkoittaa R^3 edullisesti vetyatomia, erityisesti 1-8 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää tai fenyylitähdettä. A ja/tai B voivat yleisessä kaavassa (I) olla myös mahdollisesti substituoitu alkyylitähde, erityisesti 1-8 hiiliatomia sisältävä. Esimerkkejä substituenteista A ja B yleisessä kaavassa (I) ovat mm. vetyatomi, dialkyyliaminoryhmä, erityisesti dimetyyliamino tai dietyyliamino, N-alkyyli-N-hydroksyylialkyyliaminoryhmä, kuten mm. N-etyyli-N-hydroksietyyli-aminoryhmä, hydroksitähde, alkoksiryhmä, kuten metoksi tai etoksi, 1-4 C-atomia sisältävä alkyyliryhmä, kuten metyyli, etyyli, i-butyyli tai t-butyyli tai myös halogeenialkyyli, kuten kloorimetyyli tai dikloorimetyyli. B voi sen lisäksi tarkoittaa halogeeniatomia, erityisesti klooriatomia tai bromiatomia tai myös nitriiliryhmää. X tarkoittaa yleisessä kaavassa (I) edullisesti happiatomia tai siinä tapauksessa, että X tarkoittaa $=NR^4$-ryhmää, =NH-ryhmää. Jos yleisessä kaavassa (I) n = 1, so. mukana on molemmat fenyylirenkaat sitova ryhmä Y, silloin on kysymyksessä edullisesti happiatomi, rikkiatomi tai karbonyyliryhmä. Siinä tapauksessa, että yleisessä kaavassa (I) n = 0, siis paikalla ei ole molempia fenyylirenkaita sitovaa ryhmää Y, ovat molemmat

fenyylirenkaiden C-atomit, joihin muussa tapauksessa silloittava ryhmä Y on sitoutunut, kulloinkin vetyatomin tyydyttämät.

Yleisen kaavan (I) mukaisiin yhdisteisiin kuuluvat bentsofenoni, fluorenoni, antrakinoni, ksantoni, tioksantoni, akridoni sekä näiden yhdisteiden johdannaiset, jollaisia kuvataan esim. julkaisuissa DE-A-2 003 122, DE-A-2 122 036, DE-A-2 811 755, EP-A-33 721 ja US-A-3 759 087. Edullisia näiden joukossa ovat erityisesti bentsofenoni ja bentsofenonijohdannaiset, antrakinoni ja antrakinonijohdannaiset sekä valoinitiaattorina vaikuttavat ksantoni ja tioksantoniyhdisteet. Esimerkkeinä yleisen kaavan (I) mukaisista yhdisteistä, jotka tulevat kysymykseen keksinnön mukaisen valopolymerointi-initiaattoriyhdistelmän komponenttina a) mainittakoon: bentsofenoni, substituoidut bentsofenonit, kuten dimetyylibentsofenoni, 4,4'-bisdialkyyliaminobentsofenonit, kuten 4,4'-bis-dimetyyliaminobentsofenoni (Michler'in ketoni) ja 4,4'-bis-dietyyliaminobentsofenoni, 4,4'-bis-(N-β-hydroksietyyli-N-etyyliamino)bentsofenoni ja vastaavat bentsofenonijohdannaiset, jollaisia kuvataan mm. julkaisussa EP-A-342, 4,4'-bismorfolinobentsofenoni, iminobentsofenoni, kuten Auramin O, bentsosuberoni, antrakinoni, 2-metyyliantrakinoni, 2-etyyliantrakinoni, t-butyyliantrakinoni, ksantoni, tioksantoni, 2-metyylitioksantoni, 2-klooritioksantoni, 2-isopropyylitioksantoni ja 2-t.butyylitioksantoni sekä 2-metyyli- ja 4-metyylitioksantonin tai 2-isopropyyli- ja 4-isopropyylitioksantonin seokset. Yleisen kaavan (I) mukaisista yhdisteistä erityisen edullisia ovat bentsofenoni ja sen johdannaiset, erityisesti 4,4'-asemassa aminoryhmiin bis-substituoidut bentsofenonit, kuten Michler'in ketoni ja tioksantonijohdannaiset, kuten erityisesti klooritioksantoni.

Komponenttina a) voi keksinnön mukaisesti käytettävässä valoinitiaattoriseoksessa olla yhtä tai useampaa yllä mainittua yleisen kaavan (I) mukaista yhdistettä.

Keksinnön mukaisesti valoinitiaattori valopolymeroituvissa seoksissa sisältää yhdistelmänä yllä kuvatun komponentin a) kanssa komponenttina b) vähintään yhtä kauempana yllä annetun yleisen kaavan (II) mukaista s-triatsiiniyhdistettä. Komponenttina b) tulevat tällöin kysymykseen erityisesti s-triatsiiniyhdisteet, jotka sellaisenaan tunnetaan ja käytetään valoinitiaattoreiksi. Yleisessä kaavassa (II) tarkoittaa R^6 erityisesti mono-, di- tai trihalogeenisubstituoitua metyyliryhmää, erityisesti monokloorimetyyli, dikloorimetyyli, trikloorimetyyli, monobromimetyyli, dibromimetyyli tai tribromimetyyli. Erityisen suosittuja ovat yleisen kaavan (II) mukaiset s-triatsiinit, joissa R^6 tarkoittaa trikloorimetyyli- tai tribromimetyyliryhmää. R^7 tarkoittaa yleisessä kaavassa (II) edullisesti mono-, di- tai trihalogeenisubstituoitua metyyliryhmää, kuten erityisesti monokloorimetyyli, monobromimetyyli, dikloorimetyyli, dibromimetyyli ja aivan erityisen edullisesti trikloorimetyyli tai tribromimetyyli tai $-NR_2-$, -OR- tai -SR- ryhmää, jossa R kulloinkin tarkoittaa vetyatomia, edullisesti 1-6 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää, kuten metyyli, etyyli, butyyli tai heksyyli tai aryyliryhmää, esim. fenyyliryhmää. Erikoisen edulliset yleisen kaavan (II) mukaiset s-triatsiiniyhdisteet sisältävät tähteenä R^7 trikloorimetyyli- tai tribromimetyyliryhmän. R^8 tarkoittaa yleisessä kaavassa (II) edullisesti mahdollisesti substituoitua aryyliryhmää tai mahdollisesti substituoitua alkenyyliryhmää. Sopivia alkyyliryhmiä tähteeseen R^8 ovat erityisesti sellaiset, jotka sisältävät 1 - noin 10 C-atomia, kuten metyyli, etyyli, propyyli tai butyyli sekä halogeenisubstituoidut alkyyliryhmät, edullisesti 1 - noin 10 hiiliatomia sisältävät kloori- tai bromisubstituoidut alkyyliryhmät, kuten trikloorimetyyli tai tribromimetyyli. Aryyliryhminä tähteeseen R^8 tulevat kysymykseen 1-3 (kondensoitua) rengasta sisältävät, kuten fenyyliryhmä, naftyyliryhmä tai antryyliryhmä, jolloin nämä aryyliryhmät voivat olla esimerkiksi

alkyylitähteen (edullisesti 1-4 C-atomia sisältävän), alkoksitähteen (edullisesti 1-4 C-atomia sisältävän), halogeeniatomin (edullisesti klooriatomin tai bromiatomin), nitroryhmän tai syanoryhmän substituoimat. Alkenyyliryhminä tähteeseen R^8 tulevat kysymykseen edullisesti sellaiset, jotka sisältävät yhden tai useamman keskenään konjugoidussa asemassa sijatisevan kaksoissidoksen ja joissa etyleeninen kaksoissidos tai etyleeniset kaksoissidot sen lisäksi ovat konjugoidussa asemassa aromaattisen tai heteroaromaattisen, mahdollisesti substituoidun rengasjärjestelmän kanssa. Edullinen R^8:ksi yleisessä kaavassa (II) on mahdollisesti substituoitu tyypiltään sellainen aryyliryhmä kuin erityisesti 2'-hydroksi-4'-metoksistyryyliryhmä.

Yleisen kaavan (II) mukaiset yhdisteet, jollaisia voi sisältyä komponenttina b) keksinnön mukaisesti valoinitiaattoriyhdistelmään, ovat esimerkiksi julkaisuissa US-A-4 239 850, US-A-3 954 475 ja DE-A-2 934 758 kuvatut. Esimerkkeinä keksinnön mukaisesti käytettävistä yleisen kaavan (II) mukaisista s-triatsiiniyhdisteistä mainittakoon: 2,4,6-tris-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-metyyli-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2,4-dietyyli-6-dikloorimetyyli-s-triatsiini, 2-fenyyli-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(p-metoksifenyyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(p-tolyyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(o,p-dikloorifenyyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(p-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-metyyli-4,6-bis-(tribromimetyyli)-2-triatsiini, 2,4,6-tris-(dibromimetyyli)-s-triatsiini, 2-(naftyyli-1')-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(4'-metoksinaftyyli-1')-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini ja vastaavat. Edullisia tällöin ovat 4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiinit, joissa on 2-asemassa mahdollisesti substituoitu aryyliryhmä, kuten 2-(p-metoksifenyyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini ja 2-(4'-metoksinaf-

tyyli-1')-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini sekä 2-(2'-hydroksi-3'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(2'-hydroksi-5'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(2'-hydroksi-6'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-2-triatsiini, 2-(2'-hydroksi-4'-etoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini, 2-(2'-hydroksi-4'-fenoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini ja erityisesti 2-(2'-hydroksi-4'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini. Viimeksi mainittu yhdiste vaikuttaa keksinnön mukaisissa rekisteröintikerroksissa tai laakapainolaatoissa erityisen suotuisasti niiden varastointistabiilisuuteen.

Keksinnön mukaisissa valopolymeroituvissa seoksissa komponentteja a) ja b) on tavallisesti sellaisessa painosuhteessa toisiinsa, että komponentti b) muodostaa valoinitiaattoriseoksen *[*(a) + (b)*]* hallitsevan osan. Yleensä valopolymeroituvissa seoksissa yleisen kaavan (I) mukaisten yhdisteiden (komponentti a) painosuhde yleisen kaavan (II) (komponentti b) mukaisiin yhdisteisiin on alueella 10:90 - 40:60 ja erityisesti alueella 15:85 - 30:70. Tällöin yleisen kaavan (I) mukaista yhdistettä (komponentti a) on valopolymeroituvassa seoksessa määrässä 0,1 - 5 paino-%, edullisesti määrässä 0,8 - 4 paino-% laskettuna valopolymeroituvasta seoksesta. Yleisen kaavan (I) mukaisia yhdisteitä so. valoinitiaattorin komponenttia b) on keksinnön mukaisissa valopolymeroituvissa seoksissa tavallisesti määrässä 0,4 - 10 paino-%, edullisesti määrässä 1,2 - 8 paino-% laskettuna valopolymeroituvasta seoksesta, jolloin komponenttien (a) + (b) keskinäinen suhde on yllä annetulla alueella ja komponenttien a) ja b) summa, so. valoinitiaattorin kokonaismäärä valopolymeroituvassa seoksessa on tavallisesti 0,5 - 15 paino-%, edullisesti 2-12 paino-% laskettuna valopolymeroituvasta seoksesta kokonaisuudessaan.

Etyleenisesti tyydyttymättöminä, valopolymeroituvina yhdisteinä keksinnön mukaiseen, valopolymeroituvaan seokseen tulevat kysymykseen periaatteessa kaikki etyleenisesti tyydyttymättömät yhdisteet, joille voi tapahtua valopolymeroitu polymeroitumis- tai verkkoutumisreaktio. Näihin kuuluvat sekä monomeerit että myös etyleenisesti tyydyttymättömät, valopolymeroituvat oligomeerit ja vastaavat tyydyttymättömät polymeerit. Monomeerien molekyylipaino on tällöin yleensä alle 1 000. Etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien oligomeerien keskimääräinen molekyylipaino (lukukeskimääräinen) on edullisesti alueella noin 1 000 - 10 000, erityisesti alueella noin 1 500 - 6 000. Edullisia ovat sellaiset etyleenisesti tyydyttymättömät, valopolymeroituvat yhdisteet, joiden valopolymeroituvat kaksoissidokset ovat esim. aryyli-, karbonyyli-, amidi-, esteri-, karboksi- tai nitriiliryhmien, halogeeniatomien, C-C-kaksois- tai C-C-kolmoissidosten aktivoimat. Etyleenisesti tyydyttymättömät, valopolymeroituvat yhdisteet voivat olla sekä mono- että myös polyfunktionaalisia, so. ne voivat sisältää yhden tai useampia valopolymeroituvia, etyleenisiä kaksoissidoksia. Tavallisesti valopolymeroituvat seokset, erityisesti kun niitä käytetään valoherkkien rekisteröintielementtien valmistukseen, sisältävät kaksi- tai monifunktionaalisia, etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia yhdisteitä yksin tai näiden seoksina pienemmän osan kanssa yksifunktionaalisia, etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia yhdisteitä. Etyleenisesti tyydyttymättömät, valopolymeroituvat yhdisteet, joita käytetään yksin tai seoksena toistensa kanssa, ovat asianomaisessa alan kirjallisuudessa riittävästi kuvatut. Niiden tyyppien ja määrien valinta määräytyy erityisesti valopolymeroituvien seosten käyttötarkoituksen mukaan ja on alan taitajan tuntema.

Etyleenisesti tyydyttymättömiin, valopolymeroituviin monomeereihin kuuluvat esimerkiksi vinyyliyhdisteet,

kuten vinyylieetterit, vinyyliesterit, styreeni, vinyylikloridi, vinylideenikloridi, vinyyliketonit, vinyylisulfonit, N-vinyylipyrrolidoni, N-vinyylikaprolaktaami, N-vinyylikarbatsoli, mutta myös allyyliesterit, kuten diallyyliftalaatti. ERityisen edullisia voat akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävät monomeerit. Näihin kuuluvat erityisesti akryylihapon ja metakryylihapon esterit, kuten kaksi- ja moniarvoisten alkoholien, kuten etyleeniglykolin, dietyleeniglykolin, trietyleeniglykolin tai polyetyleeniglykolien molekyylipainoltaan enintään noin 500, 1,2-propaanidiolin, 1,3-propaanidiolin, polypropyleeniglykolien molekyylipainoltaan enintään noin 500, 1,4-butaanidiolin, 1,1,1-trimetylolipropaanin, 2,2-dimetyylipropaanidiolin, glyserolin tai pentaerytritolin di- ja tri(met)akrylaatit; pentaerytritolitetra(met)akrylaatti; mainittujen diolien tai polyolien monoakrylaatit ja monometakrylaatit, kuten etyleeniglykoli-, di-, tri- tai tetraetyleeniglykolimono(met)akrylaatti, propaanidiolimono(met)akrylaatti ja butaanidiolimono(met)akrylaatti; monoalkanolien, erityisesti 1-20 C-atomia sisältävien, metakrylaatit; (met)akryyliamidi, N-metylili(met)akryyliamidi, metyleeni-bis(met)akryyliamidi, etyleeniglykolin ja N-metyloli(met)akryyliamidin biseetteri; kaksi tai useampia akryloyyli- tai metakryloyyliryhmiä sisältävät uretaaniakrylaatit ja -metakrylaatit, jollaisia voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla orgaaniset di- tai polyisosyanaatit reagoimaan monohydroksi(met)akrylaattien kanssa, erityisesti hydroksi-alkyyli(met)akrylaattien; kaksi tai useampia akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävät (met)akrylaattimonomeerit, jollaisia voidaan saada akryylihapon ja/tai metakryylihapon reaktiossa di- tai polyglysidyyliyhdisteiden kanssa, erityisesti di- tai polyglysidyylieettereiden, kuten 2 moolin akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa ja 1 moolin bisfenoli A-bis-glysidyylieetteriä reaktiotuote.

Erityisen edullisiin valopolymeroituviin, etyleenisesti tyydyttymättömiin monomeereihin kuuluvat mm. trimetylolipropaanitriakrylaatti, trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, pentaerytritolitri- ja -tetra-akrylaatti, pentaerytritolitri- ja -tetrameakrylaatti sekä yllä mainitun tyyppisen monomeeriset uretaani(met)akrylaatit ja monomeeriset epoksidi(met)akrylaatit.

Erityisen edulliseksi on osoittautunut erityisesti valmistettaessa valoherkkiä rekisteröintielementtejä, joilla on ohutet valopolymeroituvat rekisteröintikerrokset, jollaisia käytetään esimerkiksi estokuvioiden tai laakapainolevyjen valmistuksessa, että valopolymeroituvat seokset sisältävät etyleenisesti tyydyttymättöminä, valopolymeroituvina yhdisteinä oligomeerejä, erityisesti kalvon muodostavia oligomeerejä, jotka sisältävät kaksi tai edullisesti useamman kuin kaksi akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmää. Tällöin voivat kysymyksessä olla esimerkiksi polyesteri(met)akrylaatit, akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävät oligomeeriset uretaanihartsit tai akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävät, oligomeeriset, di- tai polyepoksidiperustaiset hartsit, jollaiset ovat sellaisenaan tunnettuja ja kirjallisuudessa kuvattuja. Erityisen mielenkiintoisia ovat erityisesti käytettäväksi valopolymeroituviin seoksiin valoherkissä rekisteröintielementeissä tällöin sellaiset puheena olevan alan oligomeerit, jotka akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmien lisäksi sisältävät molekyylissä vielä vapaita karboksyyliryhmiä, niin että oligomeerit ovat vesipitoisiin, emäksisiin väliaineisiin liukenevia tai dispergoituvia. Vapaiden karboksyyliryhmien osuus näissä valopolymeroituvissa oligomeereissä on tällöin edullisesti niin suuri, että oligomeerien happoluku on alueella 50-150 mg KOH/g. Etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia oligomeerejä, jollaiset soveltuvat käytettäviksi keksinnön mukaisiin, valopolymeroituviin seoksiin, ovat esim. julkaisuissa DE-A-2 442 527, DE-C-2 557 408

tai myös DE-A-2 917 483 kuvatut. Oligomeeriset polyesteri(met)akrylaatit voidaan valmistaa esimerkiksi hydroksyyliryhmäpitoisten polyestereiden ja akryyli- ja/tai metakryylihapon reaktiossa tai (met)akryloyyliryhmiä sisältävien dioleiden ketjunpidennysreaktiossa polykarboksyylihappojen kanssa, erityisesti tri- tai tetrakarboksyylihappojen kanssa ja edullisesti niiden syklisten anhydridien kanssa. (Met)akryloyyliryhmiä sisältävät diolit voivat tällöin tarkoittaa esimerkiksi dikarboksyylihappojen reaktiotuotteita glysidyyli(met)akrylaatin kanssa tai akryyli- ja/tai metakryylihapon reaktiotuotteita di- tai polyepoksidien kanssa.

Hyvin edullisiksi etyleenisesti tyydyttymättömiksi, valopolymeroituviksi yhdisteiksi keksinnön mukaisiin valopolymeroituviin seoksiin ovat osoittautuneet oligomeeriset, vapaita karboksyyliryhmiä ja vähintään kaksi akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmää sisältävät uretaanihartsit. Tällaiset oligomeeriset uretaanihartsit, jotka edullisesti sisältävät enemmän kuin kaksi (met)akryloyyliryhmää molekyyliä kohti, voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävät diolit ja/tai polyolit siten reagoimaan di- ja/tai polyisosyanaattien kanssa, mahdollisesti muiden dioleiden läsnä ollessa ketjunpidennyksessä ja oligomeerisen uretaanihartsin muodostuessa, että vain osa dioleiden ja/tai polyolien hydroksyyliryhmistä reagoi, jonka jälkeen loput näin saadun uretaanihartsin hydroksyyliryhmät esteröityvät kokonaan tai osittain moniarvoisten karboksyylihappojen tai niiden johdannaisten, erityisesti syklisten dikarboksyylihappoanhydridien kanssa moniarvoisten karboksyylihappojen happamien osaestereiden muodostuessa. (Met)-akryloyyliryhmiä sisältävät diolit tai polyolit reaktioon di- ja/tai polyisosyanaattien kanssa voidaan saada esimerkiksi saattamalla di- tai polyepoksidit reagoimaan akryyli- ja/tai metakryylihapon kanssa sellaisessa määrin, että edullisesti noin 50-100 % glysidyyliryhmistä

muuttuu β-hydroksi(met)akryylihappoesteriryhmiksi. Esimerkkeinä sopivista di- ja polyepoksidiyhdisteistä voidaan tässä mainita erityisesti kaksi- tai moniarvoisten alkoholien ja eritysiesti kaksi- tai useampiarvoisten fenolien di- ja polyglysidyylieetterit, kuten epikloorihydriinin ja bisfenoli A:n diglysidyylieetteri. Di- ja polyepoksideissa voidaan suorittaa ketjunpidennys ennen reaktiota akryyli- ja/tai metakryylihapon kanssa tai sen aikana vielä reaktiossa alifaattisten tai aromaattisten dikarboksyylihappojen kanssa, kuten adipiinihapon tai ftaalihapon kanssa. Niihin di- ja polyisosyanaatteihin, jotka soveltuvat näin saatujen polyhydroksi(met)akrylaattien jatkoreaktioon, kuuluvat erityisesti alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset di-isosyanaatit, kuten heksametyleenidi-isosyanaatti, sykloheksaanidi-isosyanaatti, tolueenidi-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti ja muut. Reaktio isosyanaattien kanssa tapahtuu tällöin ketjunpidennyksessä ja vielä jäännöshydroksyyliryhmiä sisältävän uretaanioligomeerin muodostuessa. Seuraavaksi saatetaan vielä oligomeeriin jääneet vapaat hydroksyyliryhmät reagoimaan moniarvoisten karboksyylihappojen tai niiden johdannaisten, erityisesti alifaattisten tai aromaattisten, syklisten dikarboksyylihappoanhydridien, esimerkiksi ftaalihappoanhydridin kanssa vastaavien happamien karboksyylihappopuoliestereiden muodostuessa. Näiden karboksyyliryhmiä ja akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävien oligomeeristen uretaanihartsien valmistamiseksi saatetaan di- tai polyepoksidit reagoimaan (met)akryylihapon kanssa edullisesti ekvivalenttisuhteessa glysidyylitähde:karboksyylihappotähde 1:0,5-1; tästä reaktiosta tuloksena olevat di- tai polyhydroksi(met)akrylaatit saatetaan seuraavaksi reagoimaan di- ja/tai polyisosyanaattien kanssa edullisesti ekvivalenttisuhteessa OH:NCO 1:0,2 - 1:0,8 uretaaniryhmien muodostamsieksi. Tuloksena olevien uretaanioligomeerien jäännöshydroksyyliryhmät saatetaan seuraavaksi reagoimaan kokonaan tai osittain

monifunktionaalisten karboksyylihappojen tai niiden johdannaisten kanssa näiden karboksyylihappojen happamien osaestereiden muodostuessa kvantitatiivisesti, joka on tarpeen oligomeerin toivotun happoluvun asettamiseksi.

Edullisia ovat myös sellaiset valopolymeroituvat, etyleenisesti tyydyttymättömät oligomeerit, jollaisia saadaan, kun esimerkiksi oligomeerisestä, useampia glysidyyliryhmiä sisältävästä hartsista osa glysidyyliryhmistä saatetaan reagoimaan akryylihapon ja/tai metakryylihapon kanssa ja sen jälkeen toinen osa glysidyyliryhmistä moniarvoisen karboksyylihapon, erityisesti dikarboksyylihapon, kuten ftaalihapon, tereftaalihapon tai adipiinihapon kanssa näiden moniarvoisten karboksyylihappojen happamien osaestereiden muodostuessa. Samoin edullisia oligomeerejä saadaan, kun oligomeerisen, useita vapaita karboksyyliryhmiä sisältävään hartsiin tuodaan akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä samalla, kun osa tämän hapon vapaista karboksyyliryhmistä saatetaan reagoimaan epoksiryhmiä sisältävien akrylaattien ja/tai metakrylaattien, kuten glysidyyli(met)akrylaatin kanssa.

Muita etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia oligomeerejä, joiden käyttäminen keksinnön mukaisissa valopolymeroituvissa seoksissa ja niiden avulla valmistetuissa valoherkissä rekisteröintielementeissä on johtanut erityisen suotuisiin tuloksiin, voidaan valmistaa esimerkiksi saattamalla akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävän dioli- tai polyoliyhdisteen hydroksyyliryhmät siten reagoimaan moniarvoisten karboksyylihappojen tai erityisesti syklisten karboksyylihappoanhydridien kanssa, että muodostuu moniarvoisten karboksyylihappojen happamia osaestereitä ja sen jälkeen osa näin saadun reaktiotuotteen vapaista karboksyyliryhmistä saatetaan reagoimaan di- ja/tai polyepoksidien kanssa ketjun pidentämiseksi sekä mahdollisesti haaroittamiseksi. Akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävät dioli- tai polyoliyhdisteet, jotka toimivat lähtöyhdisteenä tällaisten

oligomeerien valmistamiseksi valmistetaan tarkoituksenmukaisesti saattamalla di- tai polyepoksidiyhdisteitä, kuten di- tai polyglysidyylieettereitä tai di- tai polyglysidyyliestereitä reagoimaan akryylihapon ja/tai metakryylihapon kanssa ekvivalenttisuhteessa glysidyyliryhmät: COOH-ryhmät noin 1:1. Di- ja polyepoksidiyhdisteiden ketjuja voidaan etukäteen tällöin myös pidentää (met)akryylihapon kanssa reagoimisen jälkeen tai sen kuluessa suorittamalla reaktio dikarboksyylihapon kanssa. Esimerkkinä mainiten ja viimeksi mainitun tyyppisten oligomeerien asemesta mainittakoon tuotteet, jollaisia saadaan saattamalla bisfenoli A-bis-glysidyylieetteri reagoimaan akryyli- ja/tai metakryylihapon kanssa tai seoksen kanssa, joka sisältää noin 30-70 mooli-% akryyli- ja/tai metakryylihappoa ekvivalenttisuhteessa glysidyyliryhmät:kokonais-COOH noin 1:1, saattamalla näin saadun reaktiotuotteen hydroksyyliryhmät reagoimaan syklisen dikarboksyylihappoanhydridin, esimerkiksi ftaalihappoanhydridin kanssa, mahdollisesti seoksena pienemmän määrän kanssa toisen moniarvoisen karboksyylihapon anhydridiä, esim. trimelliittihappoanhydridiä, ekvivalenttisuhteessa OH-ryhmät-anhydridiryhmät noin 1:1 moniarvoisten karboksyylihappojen happamien osaestereiden muodostuessa ja lopulta saattamalla osa vapaista karboksyyliryhmistä näin saadussa reaktiotuotteessa reagoimaan di- ja/tai polyglysidyylieetterin kanssa, esimerkiksi bisfenoli A-bis-glysidyylieetterin tai pentaerytritoliglysidyylieetterin kanssa ekvivalenttisuhteessa COOH-ryhmät:glysidyyliryhmät >1:1, edullisesti alueella noin 1,15:1 - 5:1.

Etyleenisesti tyydyttymättöminä, valopolymeroituvina tai valoverkkoutuvina yhdisteinä tulevat keksinnön mukaan kysymykseen jo mainitusti tyydyttymättömät polymeeriset yhdisteet. Näihin kuuluvat esimerkiksi tyydyttymättömät polyesterit, jollaisia voidaan saada α,β-tyydyttymättömistä dikarboksyylihapoista reaktiossa alkaanidiolien tai oksalkyloidun bisfenoli A:n kanssa; tyydytty-

mättömät aminomuovihartsit, jollaisia voidaan saada esimerkiksi mahdollisesti eetteröityjen aminomuovien, kuten melamiini/formaldehydi- tai urea/formaldehydikondensaatiotuotteiden reaktiossa hydroksialkyyli(met)akrylaattien kanssa; vinyyliryhmäpitoiset polyuretaanit, esimerkiksi julkaisuissa US-A-3 658 531, DE-A-2 300 371 tai EP-A-72 918 kuvatun tyyppiset, edelleen myös mukaillut polyvinyylialkoholit, jotka sisältävät valopolymeroituvia, olefiinisesti tyydyttymättömiä sivuryhmiä, esimerkiksi vinyyliryhmäpitoisia polyvinyylialkoholeja tai akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmän sisältäviä polyvinyylialkoholeja, jollaisia mm. on kuvattu julkaisuissa DE-A-1 522 359, GB-A-834 337, EP-A-129 901 ja EP-A-129 902.

Käytettäessä keksinnön mukaisia valopolymeroituvia seoksia erittäin valoherkkien, vesipitoisesti kehitettävien, valoherkkien rekisteröintielementtien valmistukseen, ovat etyleenisesti tyydyttymättömät, valopolymeroituvat yhdisteet, erityisesti myös vapaita karboksyyliryhmiä ja akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmiä sisältävät vinyylipolymeraatit osoittautuneet erityisen edullisiksi. Tällaisia valopolymeroituvia tai vlaoverkkoutuvia polymeerejä kuvataan mm. julkaisussa US-A-3 796 578. Näihin kuuluvat vesipitoisiin, emäksisiin kehiteliuoksiin liukenevat tai vähintään dispergoituvat (met)akryylihapon ja vähintään yhden komonomeerin alkyyli(met)akrylaattien ja monovinyyliaromaattisten monomeerien joukosta sekä mahdollisesti muiden komonomeerien, esim. (met)akryylinitriilin, vinyyliestereiden tai vinyylieettereiden joukosta, kopolymeraatit, joissa osa polymeeriin polymeroituneiden (met)akryylihappo-komonomeeriyksiköiden vapaista karboksyyliryhmistä on saatettu reagoimaan sopivien (met)akryloyyliryhmiä sisältävien yhdisteiden kanssa vietäessä (met)akryloyyliryhmät kopolymeraattiin. (Met)-akryloyyliryhmiä sisältävinä tähteinä kopolymeraatissa tulevat erityisesti kysymykseen (met)akryylihappoglysidyyliesterit. Näiden edullisten, etyleenisesti tyydytty-

mättömien, valopolymeroituvien tai valoverkkoutuvien polymeraattien molekyylipaino (painokeskimääräinen) on tavallisesti suurempi kuin noin 10 000, edullisesti alueella noin 15 000 - noin 500 000 ja erityisesti noin 20 000 - 250 000; näiden kopolymeraattien happoluku on yleensä alueella 40-80 mg KOH/g, eritysiesti alueella noin 50-70 mg KOH/g. Alkyyli(met)akrylaatteina näiden kopolymeraattien valmistuksessa tulevat kysymykseen erityisesti 1-8 C-atomia alkyylitähteessä sisältävät alkyyliakrylaatit ja alkyylimetakrylaatit. Esimerkkejä monovinyyliaromaattisista komonomeereistä ovat erityisesti styreeni, ydinsubstituoidut styreenit ja α-metyylistyreeni. Esimerkkeinä peruskopolymeraateista, joiden vapaat karboksyyliryhmät osittain saatetaan reagoimaan glysidyyliakrylaatin ja/tai glysidyyli(met)akrylaatin kanssa (met)akryloyyliryhmien polymeeriin viemiseksi, mainittakoon (met)akryylihappo/alkyyli(met)akrylaattikopolymeraatit, (met)akryylihappo/styreenikopolymeraatit ja (met)akryylihappo/alkyyli(met)-akrylaatti/styreenikopolymeraatit, joihin on polymeroitunut noin 10-40 mooli-% akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa. Tyypillisiä näiden peruskopolymeraattien edustajia ovat esimerkiksi kopolymeraatit 10-30 mooli-%:ista (met)-akryylihappoa ja 70-90 mooli-%:ista metyyli(met)akrylaattia tai 10-25 mooli-%:ista (met)akryylihappoa, 25-60 mooli-%:ista metyyli(met)akrylaattia ja 30-50 mooli-%:ista styreeniä. Keksinnön mukaisesti käytettävien etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien tai valoverkkoutuvien polymeerien valmistamiseksi nämä (met)akryylihappo-peruskopolymeraatit saatetaan ragoimaan sellaisen määrän glysidyyliakrylaattia ja/tai glysidyyli(met)akrylaattia kanssa, joka vastaa noin 0,1 - 0,7, erityisesti 0,3 - 0,6 ekvivalenttia laskettuna vapaista karboksyyliryhmistä peruskopolymeraatissa.

Valoinitiaattorien ja etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien yhdisteiden ohessav oivat keksinnön mukaiset valopolymeroituvat seokset sisältää

muita lisä- ja/tai apuaineita, erityisesti käyttö- ja/tai käsittelyteknisten ominaisuuksien parantamiseksi. Tämäntyyppisiin lisä- ja/tai apuaineisiin kuuluvat mm. termiset polymerointi-inhibiittorit, väriaineet ja/tai pigmentit, täyteaineet, kalvon muodostavat, ei-polymeroituvat ja ei-valoverkkoutuvat polymeerit, pehmittimet, juoksutusapuaineet, himmennys- tai liukuaineet, vahvisteaineet, UV-stabilisaattorit, fotokromijärjestelmät, herkistimet ja vastaavat. Näitä lisäaineita - mikäli niitä sisältyy valopolymeroituviin seoksiin - on seoksissa läsnä vaikuttavat määrät, jotka ovat tälle aineelle tavanomaiset ja yleiset ja alan tuntijan tiedossa. Jos valopolymeroituvat seokset sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien yhdisteiden ohella kalvon muodostavia, ei-valopolymeroituvia eikä valoverkkoutuvia sideaineita, kuten polyamideita, vinyylialkoholipolymeerejä, osittain saippuoituja polyvinyyliasetaatteja, polyuretaaneja, (met)akrylaatti(ko)polymeraatteja, styreeni(ko)polymeraatteja ja vastaavia, silloin nämä kalvon muodostavat polymeeriset sideaineet valitaan niin, että ne sopivat käytettäviksi yhdessä etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien yhdisteiden kanssa - jos valopolymeroituvat seokset on tarkoitus käyttää valoherkkien rekisteröintielementtien valmistukseen. Valoherkkiin rekisteröintielementteihin, erityisesti laakapainolevyihin, valitaan edullisesti sellaisia valopolymeroituvia seoksia, jotka ovat kehitettävissä vesipitoisilla, erityisesti vesipitoisilla, emäksisillä liuoksilla. Mikäli valopolymeroituvat seokset sisältävät kalvon muodostavia polymeerisiä sideaineita, valitaan kalvon muodostavat polymeeriset sideaineet näissä tapauksissa sen vuoksi edullisesti, niin että ne liukenevat tai ainakin dispergoituvat vesipitoisiin, erityisesti vesipitoisiin, emäksisiin kehiteliuoksiin. Näihin kuuluvat näihin käyttötarkoituksiin sinänsä tunnetut ja käytettävät styreeni/maleiinihappoanhydridikopolymeraatit, styreeni/maleiinihappo(puoli)esterikopolymeraatit, styreeni/

maleiinihappoanhydridi/(met)akryylihappokopolymeraatit, (met)akryylihappoesteri/(met)akryylihappokopolymeraatit, styreeni/(met)akryylihappoesteri/(met)akryylihappokopolymeraatit, yllä mainitun tyyppiset kopolymeraatit, jotka lisäksi vielä sisältävät enintään 2 paino-% laskettuna kopolymeraatista (met)akryylihappoanhydridiä polymeroituneena komonomeerinä, jollaisia kuvataan esim. julkaisussa EP-A-152 889, disyklopentadieeni/maleiinihappoanhydridikopolymeraatit, jollaisia kuvataan esim. julkaisussa EP-A-140 353, kopolymeraatit 10-50 paino-% vähintään yhtä N-vinyylilaktaamia, 5-30 paino-% akryylihappoa ja/tai (met)akryylihappoa sekä 30-80 paino-% styreeniä ja/tai alkyyli(met)akrylaatteja, kopolymeraatit 10-50 paino-% vähintään yhtä hydroksialkyyli(met)akrylaattia, 5-30 paino-% akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa ja 30-80 paino-% vähintään yhtä alkyyli(met)akrylaattia ja vastaavat.

Sopivia termisiä polymerointi-inhibiittoreita, joita valopolymeroituvat seokset voivat sisältää, ovat esim. hydrokinoni, hydrokinonijohdannaiset, 2,5-di-t.butyyli-p-kresoli, nitrofenolit, N-nitrosodifenyyliamiini tai N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin suolat. Esimerkkejä väriaineesta ja/tai pigmenteistä, jotka voivat vaikuttaa sekä varjoaineena että myös kerrosta lujittavan aineena, ovat mm. Brillant Green Dye (C.I. 42 040), Viktoria-Reinblau FGA, Viktoria-Reinblau BO (C.I. 42 595), Viktoria-Blau B (C.I. 44 045), Thodamin 6G (C.I. 45 160) mm. fotokromijärjestelmiä, jotka muuttavat väriään aktiinisella valolla valotettaessa reversiibelisti tai irreversiibelisti häiritsemättä tällöin valopolymeroitumisprosessia, ovat esim. leukoväriaineet yhdessä sopivien aktivoivien aineiden tai valohapettimien kanssa. Valopolymeroituvat seokset voivat käytettäessä niitä valoherkkiin rekisteröintielementteihin sisältää myös sensitometrisiä säätimiä, kuten 9-nitroantraseenia, 10,10'-bisantronia, fenasinium-, fenoksasinium-, akridinium- tai fenotiasinium-

väriaineita, erityisesti yhdistelmänä lievien pelkistimien, 1,3-dinitrobentseenin ja vastaavien kanssa.

Näiden lisäaineiden tyyppi ja määrä määräytyvät keksinnön mukaisille valopolymeroituville seoksille aiotun käyttötarkoituksen mukaan; niiden valinta on alan taitajan tuntema. Jos keksinnön mukaiset valopolymeroituvat seokset sisältävät esimerkiksi kalvon muodostavia, ei-valopolymeroituvia tai ei-valoverkkoutuvia polymeerisiä sideaineita, silloin käytetään etyleenisesti tyydyttymättömänä, valopolymeroituvana yhdisteenä yleensä valopolymeroituvia monomeerejä tai suuremman osan valopolymeroituvia monomeerejä ja pienemmän osan valopolymeroituvia, etyleenisesti tyydyttymättömiä oligomeerejä sisältäviä seoksia. Jos valopolymeroituvien seosten sisältävien etyleenisesti tyydyttymättömien valopolymeroituvien yhdisteiden tapauksessa kysymyksessä ovat valopolymeroituvat, erityisesti kalvon muodostavat oligomeerit tai valopolymeroituvat tai valoverkkoutuvat polymeerit, niin voidaan usein jättää lisäämättä muut kalvon muodostavat, ei-valopolymeroituvat ja ei-valoverkkoutuvat polymeeriset sideaineet. Yllättävästi ovat sellaiset valopolymeroituvat seokset osoittautuneet erityisen edullisiksi, jotka etyleenisesti tyydyttymättömänä, valopolymeroituvana yhdisteenä olennaisesti sisältävät vain etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia, edullisesti kalvon muodostavia oligomeerejä ja/tai valopolymeroituvia tai valoverkkoutuvia polymeerejä eivätkä lainkaan tai vain pienen määrän valopolymeroituvia monomeerejä ja jotka edelleen eivät sisällä lainkaan tai vain pienen määrän muuta, kalvon muodostavaa, ei-valopolymeroituvaa ja ei-valoverkkoutuvaa polymeeristä sideainetta. Keksinnön mukaiset valopolymeroituvat seokset muodostetaan tavallisesti olennaisesti noin 0,5 - 15 paino-%:sta valopolymerointi-initiaattoria komponenteista a) ja b), 5 - 99,5 paino-%:sta etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia yhdisteitä, 0-90 paino-%:sta kalvon muodostavaa, ei-valopolyme-

roituvaa ja ei-valoverkkoutuvaa polymeeristä sideainetta ja 0-25 paino-%:sta muita lisä- ja/tai apuaineita, kuten termisiä polymerointi-inhibiittoreita, väriaineita ja/tai pigmenttejä, fotokromiyhdisteitä, sensitometrisiä säätimiä, pehmittimiä, täyteaineita, vahvisteaineita ja vastaavia, jolloin annetut painoprosentit kulloinkin on laskettu koko valopolymeroituvasta seoksesta.

Keksinnön mukaiset valopolymeroituvat seokset ovat hyvin monipuolisesti käyttökelpoisia ja soveltuvat erityisesti ohuiden valokovetteisten kerrosten valmistamiseen, esimerkiksi kerrospaksuudeltaan alueella noin 0,1 - 50 /um. Niitä voidaan sen vuoksi käyttää sinänsä tunnetulla tavalla valokovetteisten lakkojen valmistamiseen, suoja- tai koristetarkoituksiin tarkoitettujen pinnoitteiden valmistamiseen, jotka ovat mielivaltaisella alustalla, kuten metalleilla, puulla, muoveilla, lasilla, paperilla tai pahvilla, imeytysaineiden tai valokovetteisten painovärien valmistamiseen. Kovetukseen ja valopolymerointiin tulevat tällöin kysymykseen tavalliset aktiinisen valon valoläh-teet, erityisesti sellaiset, joiden emissiomaksimit ovat välillä 300 ja 420 nm.

Erityisen edullisella tavalla keksinnön mukaiset valopolymeroituvat seokset soveltuvat valoherkkien rekisteröintielementtien valmistukseen, joilla on ohuet, valoherkät, valopolymeroituvat rekisteröintikerrokset, jollaiset ovat tavallisia ja käytössä jäljennystekniikassa valonestona käytön ohessa erityisesti valmistettaessa laakapainolevyjä.

Keksinnön mukaiset valoherkät rekisteröintielementit sisältävät tällöin mitanpitävälle kantajalle levitetyn valoherkän, valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen keksinnön mukaisesta valopolymeroituvasta seoksesta. Näiden valoherkkien rekisteröintielementtien valoherkällä, valopolymeroituvalla rekisteröintikerroksella on tällöin tavallisesti kerrospaksuus alueella noin 0,1 - 50 /um. Siinä missä valonestokalvoissa tulevat kysymykseen

paksummat rekisteröintikerrokset, esimerkiksi alueella 5-50 /um, on laakapainolevyille tarkoitetun valopolymeroituvan rekisteröintiekrroksen paksuus edullisesti alueella 0,5 - 8 /um, erityisesti alueella 0,7 - 3,5 /um.

Kantaja-aineina valopolymeroituville rekisteröintikerroksille tulevat kysymykseen valoherkille rekisteröintielementeille tarkoitetut sinänsä tavalliset ja tunnetut, mitanpitävät, jäykät tai taipuisat kerroksen kantajat, jolloin kerroksen kantajan tyyppi riippuu valoherkän rekisteröintielementin käyttötarkoituksesta. Soveltuvia mitanpitäviä kerroksen kantajia ovat erityisesti muovikelmut tai -kalvot, esim. polyetyleenitereftalaatista sekä metalliset kerroksen kantajat, esimerkiksi teräs-, alumiini- tai kuparipellit. Valonestomateriaaleilla voidaan valopolymeroituva rekisteröintikerros levittää myös suoraan suojattavalle sekä mahdollisesti kestävästi mukailtavalle alustalle, joka sitten toimii kantajana valopolymeroituvalle rekisteröintikerrokselle. Alustana valonestokerroksille tulevat kysymykseen mm. kuparipellit, kuparilaminoidut pohjamateriaalit, metalli- tai metallioksidipinnoitetut keramiikka-alustat, puolijohde-elementit, piilakka ja vastaavat. Kun kysymyksessä ovat laakapainolevyjen valmistukseen tarkoitetut valoherkät rekisteröintielementit, käytetään mitanpitävinä kerroksen kantajina edullissti alumiinipeltejä tai -folioita, joiden pinta tarkoituksenmukaisesti on karhennettu tavallisilla menetelmillä mekaanisesti tai sähkökemiallisesti, hapetettu seuraavaksi edullissti anodisesti ja sen jälkeen vielä mahdollisesti jälkikäsitelty. Valoherkän, valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen ja mitanpitävän kerroksen kantajan väliin voidaan vielä järjestää yksi tai useampia välikerroksia, jotka esimerkiksi parantavat tarttumista. Keksinnön mukaisissa valoherkissä rekisteröintielementeissä tällaiset välikerrokset mitanpitävän kantajan ja valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen välistä jäävät yleensä pois.

Keksinnön mukaisten valoherkkien rekisteröintielementtien valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen koostumus voi vaihdella laajoissa rajoissa. Eräässä tavallisessa suoritusmuodossa tämä valopolymeroituva rekisteröintikerros muodostetaan keksinnön mukaisesta valopolymeroituvasta seoksesta, jonka muodostaa olennaisesti 0,5 - 15 paino-%, edullisesti 2-12 paino-% valopolymerointi-initiaattoria komponenteista a) ja b), 8-65 paino-% etyleenisesti tyydyttymätöntä, valopolymeroituvaa monomeeriä ja pienempi osuus etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia oligomeerejä ja/tai valopolymeroituvia tai valoverkkoutuvia polymeerejä, 30-90 paino-% kalvon muodostavaa, ei-valopolymeroituvaa ja ei-valoverkkoutuvaa polymeeristä sideainetta sekä 0-25 paino-% muita yllä mainitun tyyppisiä lisä- ja/tai apuaineita.

Erityisen edulliseksi, erityisesti laakapainolevyjen valmistukseen on osoittautunut, että valoherkkien rekisteröintielementtien valopolymeroituva kerros olennaisesti muodostetaan keksinnön mukaisesta, homogeenisesta seoksesta, joka sisältää 0,5 - 15 paino-%, edullisesti 2-12 paino-% valoinitiaattoria komponenteista a) ja b), 99,5 - 70 paino-%, erityisesti 97,5 - 75 paino-%, vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia, vapaita karboksyyliryhmiä sisältäviä oligomeerejä, jotka sisältävät vähintään kaksi, edullisesti enemmän kuin kaksi akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmää molekyylissä, joiden happoluku on alueella 50-120 mg KOH/g ja keskimääräinen molekyylipaino (lukukeskimääräinen) alueella 1 000 - 10 000, edullisesti 1 500 - 6 000, 0-10 paino-% vähintään yhtä oligomeerin kanssa käytettäväksi sopivaa, etyleenisesti tyydyttymätöntä, valopolymeroituvaa monomeeriä molekyylipainoltaan alle 1 000, 0-10 paino-% vähintään yhtä muiden komponenttien kanssa käytettäväksi sopivaa valopolymeroituvia tai valoverkkoutuvia ryhmiä sisältävää tai sisältämätöntä polymeeriä sekä 0-10 paino-%, edullisesti 0,5 - 5 paino-% muita lisä-

ja/tai apuaineita, kuten erityisesti termisiä polymerointi-inhibiittoreita, väriaineita, pigmenttejä, fotokromijärjestelmiä, täyteaineita, vahvisteaineita ja vastaavia. Edellä annetut painoprosentit viittaavat tällöin kulloinkin valopolymeroituvaan kokonaisseokseen. Etyleenisesti tyydyttymättöminä, valopolymeroituvina oligomeereinä näihin edullisiin valopolymeroituviin rekisteröintikerroksiin tulevat erityisesti kysymykseen aikaisemmin edellä mainitut etyleenisesti tyydyttymättömät, valopolymeroituvat oligomeerit. Mikäli nämä edulliset, valopolymeroituvat rekisteröintikerrokset etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien oligomeerien ohella sisältävät vielä valopolymeroituvia monomeerejä ja/tai polymeerejä, on näiden yhdisteiden osuus yleensä kulloinkin vähintään 1 paino-% laskettuna valopolymeroituvasta rekisteröintikerroksesta. On kuitenkin ilmennyt, että tästä valopolymeroituvien monomeerien ja/tai polymeerien lisäämisestä näihin edullisiin valopolymeroituviin rekisteröintikerroksiin voidaan kokonaan luopua, jolloin etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien oligomeerien osuus näissä valopolymeroituvissa reksiteröintikerroksissa on vähintään 75 paino-%, edullisesti vähintään 85 paino-% laskettuna koko valopolymeroituvasta seoksesta. Valoherkkien, tällaisia valopolymeroituvia rekisteröintikerroksia sisältävien rekisteröintielementtien valoherkkyys on suuri, niillä esiintyy äärimmäisen pieni hapen aiheuttama valopolymeroitumisen inhiboituminen ja niillä saadaan yksinkertaisessa ja nopeassa valmistuksessa tarkka ja mallin mukainen kuvan jäljennys.

Eräässä toisessa erittäin edullisessa suoritusmuodossa keksinnön mukaisten valoherkkien rekisteröintielementtien valopolymeroituva reksiteröintikerros sisältää etyleenisesti tyydyttymättömänä, valopolymeroituvana yhdisteenä seoksen, joka sisältää vähintään yhtä valopolymeroituvaa monomeeriä ja vähintään yhtä valopolymeroituvaa tai valoverkkoutuvaa vinyylipolymeraattia, jonka

keskimääräinen molekyylipaino (painokeskimääräinen) on alueella noin 15 000 - 500 000, edullisesti noin 20 000 - 250 000, jossa noin 3-30 %:lla, edullisesti 5-25 %:lla kaikista tyypillisistä yksiköistä on sivusuuntaan sitouneita, (met)akryloyyliryhmiä sisältäviä tähteitä ja jotka edelleen sisältävät sellaisen määrän vapaita karboksyyliryhmiä, että polymeraatin happoluku on alueella 40-100 mg KOH/g, edullisesti alueella noin 50-90 mg KOH/g. Tässä etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien yhdisteiden seoksessa on tällöin valopolymeroituvien monomeerien painosuhde valopolymeroituviin tai valoverkkoutuviin polymeraatteihin tavallisesti alueella noin 1:15 - 1:1, so. valopolymeroituvat tai valoverkkoutuvat polymeraatit muodostavat tässä tavallisesti suurimman osan. Valopolymeroituviksi tai valoverkkoutuviksi polymeereiksi näihin edullisiin, valopolymeroituviin rekisteröintikerroksiin ovat tällöin osoittautuneet erityisen edullisiksi aikaisemmin yllä esitetyt akryylihapon ja/tai metakryylihapon, monovinyyliaromaattisten monomeerien ja/tai alkyyli(met)akrylaattien sekä mahdollisesti muiden komonomeerien kopolymeraatit, joissa osa vapaista karboksyylihapporyhmistä on muutettu reaktiossa glysidyyliakrylaatin ja/tai glysidyylimetakrylaatin kanssa sivusuuntaisiksi, (met)akryloyyliryhmiä sisältäviksi tähteiksi. Valopolymeroituvina monomeereinä näihin seoksiin tulevat edullisesti kysymykseen myös aikaisemmin yllä esitetyt akryloyyli- tai metakryloyyliryhmiä sisältävät monomeerit, jotka sopivat käytettäväksi puheena olevan tyyppisten valopolymeroituvien tai valoverkkoutuvien polymeraattien yhteydessä. Tässä keksinnön mukaisten valoherkkien rekisteröintielementtien edullisessa esitysmuodossa valopolymeroituva rekisteröintikerros muodostetaan keksinnön mukaisesta, homogeenisesta, valopolymeroituvasta seoksesta, joka sisältää 0,5 - 15 paino-%, edullisesti 2-12 paino-% valopolymerointi-initiaattoria komponenteista a) ja b), 75 - 99,5 paino-%, edullisesti 85-97 paino-% edellä mainittua

valopolymeroituvien monomeerien ja valopolymeroituvien tai valoverkkoutuvien polymeerien seosta etyleenisesti tyydyttymättömänä, valopolymeroituvana yhdisteenä sekä 0-10 paino-%, edullisesti 0,5 - 5 paino-% lisä- ja/tai apuaineita, kuten termisiä polymerointi-inhibiittoreita, väriaineita, pigmenttejä, fotokromijärjestelmiä, täyteaineita, vahvisteaineita ja vastaavia, jolloin annetut prosentit kulloinkin on laskettu koko valopolymeroituvasta seoksesta. Myös tässä tapauksessa keksinnön valoherkille rekisteröintielementeille kuvaavia ovat niiden erittäin hyvät valotus- ja jäljennysominaisuudet, jolloin myös näillä valoherkillä rekisteröintielementeillä erittäin hyvän valoherkkyyden ohella on todettavissa vain äärimmäisen vähäinen hapen aiheuttama valopolymeroitumisen inhiboituminen, niin että niiden valotus voidaan suorittaa ilman erityisiä varotoimenpiteitä. Näiden valoherkkien rekisteröintielementtien valopolymeroituvat rekisteröintikerrokset ovat lisäksi kuivia, kiinteitä eivätkä takertuvia, jonka vuoksi niiden käsittely helpottuu olennaisesti.

Keksinnön mukaisten valoherkkien rekisteröintielementtien valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen osat valitaan ja viritetään peräkkäin lisäksi aivan yleisesti, niin että rekisteröintielementit aktiinisella valolla kuvanmuakisen valotuksen jälkeen ovat kehitettävissä tähän tarkoitukseen tavallisilla ja käytetyillä kehiteliuoksilla, erityisesti vesipitoisilla, emäksisillä kehiteliuoksilla. Myös vaikka periaatteessa on mahdollista, että kantajasta pois käännetylle valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen pinnalle vielä on levitetty peitekerros, joka edullisesti liukenee samaan kehiteliuokseen kuin valopolymeroituva rekisteröintikerros, niin voidaan keksinnön mukaisissa valoherkissä rekisteröintielementeissä keksinnön mukaisten valopolymeroituvien seosten suuren valoherkkyyden ja hyvän hapensietokyvyn vuoksi luopua tällaisesta peitekerroksesta, jollainen muuten on tavallinen

ja käytetty puheena olevan alan valoherkissä rekisteröintielementeissä.

Keksinnön mukaisten valoherkkien rekisteröintielementtien valmistaminen voi tapahtua sinänsä tunnetulla ja tavallisella tavalla valmistamalla homogeeninen seos valopolymeroituvan rekisteröintielementin muodostavista komponenteista ja levittämällä tämä seos kerroksen muodossa mitanpitävälle - mahdollisesti välikerroksella varustetulle - kantajalle. Tämän lisäksi voidaan esimerkiksi liuottaa valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen komponentit soveltuvaan liuottimeen tai liuotinseokseen ja levittää tämä kerros valamalla, kastamalla, sumuttamalla tai muulla tunnetulla levitystekniikalla halutun vahvuisena kerroksena kantajalle. Seuraavaksi liuotin poistetaan tavallisella tavalla ja valopolymeroituva rekisteröintikerros kuivataan. Sopivia liuottimia komponenttien sekottamista ja valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen kantajalle levittämistä varten ovat mm. alemmat alkoholit, ketonit tai esterit, kuten metanoli, asetoni, metyylietyyliketoni, etyyliasetaatti ja vastaavat sekä niiden seokset. Mikäli valoherkille rekisteröintikerroksille vielä on tarkoitettu peitekerros, voidaan tämä levittää seuraavaksi valopolymeroituvalle rekisteröintikerrokselle.

Keksinnön mukaiset valoherkät rekisteröintielementit soveltuvat esimerkiksi estokuvioiden, kaavaimien, silkkipainokehysten ja vastaavien valmistukseen niille sinänsä tunnettujen ja tavallisten menetelmien mukaan ja soveltuvat erityisesti laakapainolevyjen valmistukseen. Tähän tarkoitukseen valopolymeroituva rekisteröintikerros valotetaan kuvanmukaisesti aktiinisella valolla, jolloin tähän soveltuvat tavalliset aktiinisten valon valolähteet, kuten UV-fluoresenssiputket, elohopeasuur-, -keski- tai -matalapainelamput, superaktiiniset loisteputket, ksenonsykäyslamput, mutta myös tunnetut UV-laserit. Valolähteiden emittoima aallonpituus on edullisesti määritetty valoinitiaattorin ominaisabsorptiolle ja on

yleensä alueella 300-420 nm. Kuvanmukaisesti aktiinisella valolla valottamalla lähtee rekisteröintikerroksen valotetuilla alueilla liikkeelle valopolymeroituminen, joka johtaa verkkoutumiseen ja täten liukoisuuseroon valotettujen ja valottamattomien kerrosalueiden välillä. Kuvanmukaisen valotuksen jälkeen voidaan laakapainolevy kehittää pesemällä pois valottumattomat, verkkoutumattomat rekisteröintikerroksen alueet tähän soveltuvalla kehiteliuoksella. Kehittäminen voi tapahtua esimerkiksi pesemällä, sumuttamalla, hankaamalla, harjaamalla jne. Laakapainolevyjen valmistukseen ovat edullisia sellaiset valoherkät rekisteröintielementit, jotka voidaan kehittää vesipitoisilla, emäksisillä kehiteliuoksilla, yleensä pH-arvolla alueella 8-14, edullisesti alueella noin 9-13. Näin valmistetut laakapainolevyt voidaan - haluttaessa - jälkikäsitellä sinänsä tavallisella tavalla. Jälkikäsittely voi tällöin laakapainolevyn kehittämisen jälkeisen kuivauksen ohella käsittää täysilukuisen jälkivalotuksen aktiinisella valolal tai myös lämpökäsittelyn. Samoin voidaan näin valmistetun laakapainolevyn vettä johtavat pinta-alueet lisäksi tehdä hydrofiilisiksi tai kumittaa.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavien esimerkkien avulla. Esimerkeissä mainitut osat ja prosentit viittaavat, mikäli toisin ei ilmoiteta, painoon. Tilavuusosat suhtautuvat osiin, kuten litra kilogrammaan.

Esimerki 1-5

Yhtä suuret osat tetrahydrofuraania ja etyyliasetaattia sisältävään liuotinseokseen valmistettiin kulloinkin 10-%:iset liuokset seosta, joka sisälsi 91 osaa etyleenisesti tyydyttymätöntä, valopolymeroituvaa oligomeeriä, yhden osan Viktoria Reinblau (C.I. 44 045), kaksi osaa kulloistakin seuraavassa taulukossa 1 annettua yhdistettä (I) ja kuusi osaa kulloistakin seuraavassa taulukossa 1 annettua yhdistettä (II). Etyleenisesti tyydyttymätön, valopolymeroituva oligomeeri oli valmistettu saattamalla 1 mooli bisfenoli A-bis-glysidyylieetteriä

reagoimaan kahden moolin kanssa akryylihappoa ja edelleen saattamalla saatu reaktiotuote reagoimaan 0,5 moolin kanssa heksametyleenidi-isosyanaattia suorittamalla samanaikaisesti saatavan uretaaniakrylaattihartsin ketjunpidennysreaktio ja sen vapaiden hydroksyyliryhmien reaktio 0,6 moolin ftaalihappoanhydridiä kanssa. Homogeeniset liuokset levitettiin raakelilaitteen avulla (valukanava 35 µm, vetonopeus 250 mm/min) elektrolyyttisesti karhennetuille ja anodisesti hapetetuille alumiinikantajapelleille, jollaiset ovat laakapainolevyille tyypillisiä. Kulloinkin 10 minuutin kuivauksen jälkeen 80°C:ssa saatiin valopolymeroituvat kerrokset kuivalta kerrospaksuudeltaan 2,5 µm (noin 2,7 g/m^2). Näin valmistetut laakapainolevyt (ilman hapen suojakerrosta) jäivät seuraavaksi kuuden päivän ajaksi suljettuun pussiin. Sen jälkeen ne valotettiin aktiinisella valolla tarvittavan vähimmäisvalotusajan saamiseksi FOGRA PMS -koelaitteen avulla. Valotuksen jälkeen levyt kehitettiin 1-%:isella soodaliuoksella vedessä (pH-arvo noin 11) 45 sekunnin ajan. Vähimmäisvalotusajat sekä näillä levyillä saavutettu liukeneminen on samoin esitetty taulukossa 1.

Edellä esitetyt kokeet testattiin, tällä kertaa kuitenkin laakapainolevyjen valopolymeroituvan kerroksen vapaalle pinnalle levitettiin välittömästi kuivauksen jälkeen hapen suojakerros polyvinyylialkoholista (saippuoitumisaste noin 98 %) kerrospaksuudessa 5 µm (noin 6 g/m^2). Näille hapen suojakerroksella varustetuille laakapainolevyille ilmoitettiin samalla tavalla kuin levyille ilman hapen suojakerrosta tarvittava vähimmäisvalotusaika ja saavutettava liukeneminen kuvanmukaista aktiinisella valolla valottamista käyttämällä FOGRA PMS -koelaitteen avulla. Tulokset esitetään samoin yhteenvetona taulukossa 1.

Kuten taulukosta 1 ilmenee, keksinnön mukaisilla valopolymeroituvilla seoksilla tarvitaan vain lyhyet valotusajat, jolloin samalla saavutetaan hyvä liukeneminen.

Tulokset osoittavat edelleen, että keksinnön mukaisissa valopolymeroituvissa rekisteröintimateriaaleissa hapen inhiboiva vaikutus valopolymerointiin on vain hyvin vähäinen, niin että on mahdollista luopua hapen suojakerroksista.

Vertailuesimerkki A

Meneteltiin kuten esimerkissä 1, tällä kertaa kuitenkin luovuttiin yhdisteen (II) lisäämisestä. Tulokset sisältyvät samoin taulukkoon 1.

Vertailuesimerkki B

Meneteltiin kuten esimerkissä 1, tällä kertaa kuitenkin luovuttiin yhdisteen (I) lisäämisestä. Tulokset on annettu taulukossa 1.

Vertailuesimerkki C

Meneteltiin kuten esimerkissä 1, tällä kertaa kuitenkin käytettiin valopolymeroituvan seoksen valmistukseen yhdisteen (II) asemesta kuusi osaa bentsofenonia. Kuten taulukossa 1 annetuista arvoista nähdään, tarvitaan valoinitiaattorilla Michler'in ketoni/bentsofenoni hyvin pitkät valotusajat, jos työskennellään ilman hapen suojakerrosta, verrattuna keksinnön mukaiseen seokseen esimerkissä 1, jossa initiaattorina käytettiin Michler'in ketonin/s-triatsiinin yhdistelmää. Käyttämällä suojakerrosta lyhenee valopolymeroituvien seosten vähimmäisvalotusaika initiaattorijärjestelmällä Michler'in ketoni/bentsofenoni tosin erittäin rajusti, tällöin kuitenkin valoherkkien rekisteröintielementtien liukenemiskyky vähenee voimakkaasti, niin että kuvaelemenettejä ei enää voida jäljentää tarkasti.

Taulukko 1

Esim./ vertailukoe	Yhdiste (I)	Yhdiste (II)	Vähimmäisvalotusaika (s) Ilman suojakerrosta	Vähimmäisvalotusaika (s) Suojakerroksen kanssa	Vielä jäljentyvät avoimet kanavat (/um) Ilman suojakerrosta	Vielä jäljentyvät avoimet kanavat (/um) Suojakerroksen kanssa
1	Michler'in keroni	2-(p-metoksifenyyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini	8	7	12	15
2	Tioksantoni	"	18	16	15	20
3	2-klooritioksantoni	"	13	11	15	20
4	4,4'-bis-morfolinobentsofenoni	"	14	14	15	20
5	4,4'-bis-(-hydroksietyylimetyyliamino)-bentsofenoni	"	9	8	12	15
A	Michler'in ketoni	ilman	120	75	20	40
B	ilman	kuten esim. 1	25	18	30	>40
C	Michler'in ketoni	bentsofenoni	40	1	10	30

88213

Esimerkki 6

Valmistettiin liuos, joka sisälsi 110 osaa reaktiotuotetta 1 moolista butaanidiolidiglysidyylieetteriä ja 2 moolista akryylihappoa, 141 osaa metyyliakrylaatti/metakryylihappokopolymeraattia (70:30), jonka polymeroituneet metakryylihappoyksiköt oli saatettu reagoimaan 65 mooli-%:n kanssa glysidyylimetakrylaattia sivusuuntaisten metakrylaattiryhmien muodostuessa kopolymeraattiin, 5,5 osaa Michler'in ketonia, 16,6 osaa 2-(4'-tert.butyylistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-2-triatsiinia ja 2,5 osaa sinistä väriainetta 2 500 tilavuusosaan glysidyylimetakrylaattia ja valettiin se offsettyyppiselle alumiinipellille, niin että liuottimen haihtumisen ja kuivauksen jälkeen tuloksena oli valopolymeroituva rekisteröintikerros tärypainoltaan noin 2,5 g/m^2. Näin saatu laakapainolevy varastoitiin ilman hapen suojakerrosta, kuten esimerkissä 1, valotettiin kuvanmukaisesti ja kehitettiin. Saatu liukeneminen oli erittäin hyvä. 6 /um levyiset viivat tai avoimet kanavat voitiin ongelmatta jäljentää. Tarvittava vähimmäisvalotusaika oli 25 sekuntia. Saatiin laadultaan moitteeton laakapainolevy.

Esimerkki 7

Työskenneltiin kuten esimerkissä 6, tällä kertaa kuitenkin esimerkissä 6 käytetyn kopolymeraatin asemesta käytettiin 141 osaa metyylimetakrylaatti/metakryylihappokopolymeraattia (70:30), jonka karboksyyliryhmät oli 50 mooli-%:isesti saatettu reagoimaan glysidyyliakrylaatin kanssa sivusuuntaisten akrylaattiryhmien muodostuessa kopolymeraattiin. Edelleen tällä kertaa käytettiin valoinitiaattoriin 2-triatsiinikomponenttina kuusi osaa 2-(2'-hydroksi-3'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiinia. Saatiin esimerkin 6 kanssa vertailukelpoisen hyvät tulokset.

Esimerkki 8

Esimerkki 6 toistettiin, tällä kertaa nostettiin kuitenkin kopolymeraatin osuus 155 osaan ja s-triatsiini-

yhdisteen osa laskettiin 8,3 osaan. Edelleen tällä kertaa s-triatsiiniyhdisteenä käytettiin 2-(2'-hydroksi-3'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-2-triatsiinia ja valoherkkä rekisteröintikerros varustettiin kuivauksen jälkeen noin 2 /um vahvuisella polyvinyylialkoholipeitekerroksella. Vähimmäisvalotusaika oli tällä kertaa vain 17 sekuntia; peitekerroksen käytöstä huolimatta voitiin jäljentää moitteettomasti 12 /um viivoja ja kanavia.

Esimerkit 9-13

Esimerkki 6 toistettiin muuntelemalla valoinitiaattorin komponentteja. Yksittäisissä esimerkeissä käytetyt valoinitiaattorikomponentit löytyvät taulukosta 2. Saavutetut tulokset (vähimmäisvalotusaika. liukenemiskyky) sisältyvät samoin taulukkoon 2. Kuten tässä on havaittavissa, voitiin kaikissa tapauksissa saavuttaa vertailukelpoisilla, lyhyillä valotusajoilla erittäin hyvä liukeneminen.

Taulukko 2

Esim.	Valoinitiaattori		Vähimmäis-valotusaika (s)	Vielä jäljentyvät vapaat viivat tai avoimet kanavat (/um)
	Komponentti a	Komponentti b*		
9	Michler'in ketoni	2-(4'-tert.butoksistyryyli)-	20	15
10	"	2-(4'-allyylioksistyryyli)-	35	12
11	"	2-(2'-hydroksistyryyli)-	30	8
12	"	3-(3',4'-metyleenidiokso-styryyli)	20	6
13	Bentsosuberoni	2-(p-metoksifenyyli)-	30	6

* Komponentin b kohdalla oli kussakin tapauksessa kysymyksessä 4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiiniyhdiste, jolloin kulloinkin muutettiin ilmoitetusti substituenttia 2-asemassa.

88215

Esimerkki 14

900 osaan tetrahydrofuraania liuotettiin 55 osaa styreeni/maleiinihappopuoliesterikopolymeraattia (Scripset^{R} 540 firmalta Monsanto), 40 osaa trimetylolipropaanitriakrylaattia, 1 osa Victoria Blau, 2 osaa 4,4'-bis-(dimetyyliamino)bentsofenonia ja 3 osaa 2-(3'-metoksi-4'-hydroksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiinia. Tällä liuoksella pinnoitettiin elektrolyyttisesti karhennettu ja anodisesti hapetettu alumiinikantajapelti niin, että kuivauksen (5 min 75^{o}C:ssa) jälkeen tuloksena oli valopolymeroituvan kerroksen kuiva kerrospaksuus 1,8 /um (noin 2 g/m^{2}). Näin valmistettu laakapainolevy valotettiin ilman hapen suojakerrosta kaupallisella offsetvalottimella kuvanmukaisesti ja seuraavaksi kehitettiin vesipitoisella, emäksisellä liuoksella. Tämän laakapainolevyn vähimmäisvalotusaika oli 70 sekuntia; vielä leveydeltään 8 /um viivoja ja avoimia kanavia voitiin jäljentää ongelmatta ja moitteettomasti.

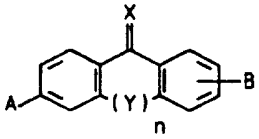
Esimerkki 15

Työskenneltiin esimerkissä 6 kuvatusti, kuitenkin 2-(4'-tert.butyylistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiinin asemesta käytettiin 2-(2'-hydroksi-4'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-2-triatsiinia. Tällä triatsiinijohdannaisella valmistetuille laakapainolevyille on kuvaavaa niiden erinomainen varastointikestävyys. Edes vuoden pituisen varastoinnin jälkeen ei ollut huomattavissa minkäänlaista kiteiden erottumista. Laakapainopintoja edelleen valmistettaessa saadaan moitteettomia laakapainolevyjä.

Patenttivaatimukset

1. Valopolymeroituva seos, joka sisältää vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä valopolymeroituvaa tai valoverkkoutuvaa yhdistettä sekä valopolymerointi-initiaattoria, t u n n e t t u siitä, että valopolymerointi-initiaattori käsittää yhdistelmän

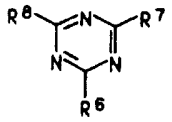
a) kaavan (I) mukaista yhdistettä



(I),

jossa A tarkoittaa vetyatomia, mahdollisesti substituoitua alkyyliryhmää, $-NR^1R^2$-ryhmää (jossa R^1 ja R^2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja toisistaan riippumatta tarkoittavat vetyatomia tai mahdollisesti substituoitua, alifaattista, aromaattista tai sekoitettua alifaattis-aromaattista tähdettä) tai $-OR^3$-ryhmää (jossa R^3 tarkoittaa samoin vetyatomia tai mahdollisesti substituoitua, alifaattista, aromaattista tai sekoitettua alifaattis-aromaattista tähdettä),
B tarkoittaa kohdassa A mainitun kaltaista tähdettä (jolloin tähteet A ja B toisistaan riippumatta voivat olla samat tai erilaiset), halogeeniatomia tai $-C\equiv N$-ryhmää, X tarkoittaa happiatomia, rikkiatomia tai $=NR^4$-ryhmää (jossa R^4 tarkoittaa samoin vetyatomia tai alifaattista, aromaattista tai sekoitettua alifaattis-aromaattista tähdettä),
Y tarkoittaa suoraa sidosta, $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, -O-, -S-, -C(O)- tai $-NR^5$-ryhmää (jossa R^5 samoin tarkoittaa vetyatomia tai alifaattista tai aromaattista tähdettä) ja n on 0 tai 1, ja

b) vähintään yhtä yleisen kaavan (II) mukaista yhdistettä



(II),

jossa R^6, R^7 ja R^8 tarkoittavat samaa tai erilaista, mahdollisesti substituoitua alkyyliryhmää, mahdollisesti substituoitua aryyliryhmää tai mahdollisesti substituoitua aralkyyliryhmää, jolloin vähintään yksi ryhmistä R^6-R^8 tarkoittaa mono-, di- tai trihalogeenisubstituoitua metyyliryhmää ja yksi ryhmistä R^6, R^7 tai R^8 myös voi olla mahdollisesti substituoitu alkenyyliryhmä, $-NR_2$, -OR- tai -SR-ryhmä, jolloin R kulloinkin tarkoittaa vetyatomia, alkyyli- tai aryyliryhmää.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (I) X tarkoittaa happiatomia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (I) n on 0 ja tähteet A ja B, samat tai erilaiset, kulloinkin tarkoittavat vetyatomia tai $-NR^1R^2$-ryhmää.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (I) n on 0 ja jokainen ryhmä A ja B tarkoittaa $-NR^1R^2$-ryhmää, jossa R^1 ja R^2 voivat olla samat tai erilaiset ja tarkoittavat 1-4 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää, 2-3 C-atomia sisältävää hydroksialkyyliryhmää tai yhdessä heterosyklisen renkaan muodostuessa tarkoittavat neljä tai viisi C-atomia sisältävää alkyleeniryhmää.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (I) n on 1 ja Y on happiatomi, rikkiatomi tai karbonyyliryhmä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (I) n on 1, Y tarkoittaa rikkiatomia tai karbonyyliryhmää, A tarkoittaa vetyatomia ja B 1-6 C-atomia sisältävää alkyyliryhmää tai halogeeniatomia.

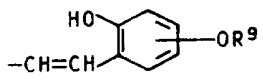
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (II) R^6 on mono-, di- tai trihalogeenisubstituoitu metyyliryhmä.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (II) R^6 on trikloorimetyyli tai tribromimetyyli.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (II) R^7 samoin on mono-, di- tai trihalogeenisubstituoitu metyyliryhmä.

10. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (II) R^7 on trikloorimetyyli tai tribromimetyyli.

11. Patenttivaatimusten 1-10 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (II) R^8 tarkoittaa yleisen kaavan



mukaista styryyliryhmää, jossa R^9 tarkoittaa vetyä, alkyyliryhmää tai aryyliryhmää.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan (II) mukainen yhdiste on 2-(2'-hydroksi-4'-metoksistyryyli)-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 7-10 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisessä kaavassa (II) R^8 tarkoittaa mahdollisesti substituoitua aryylitähdettä.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 ja 7-13 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste on bentsofenoni tai bentsofenonijohdannainen.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 ja 7-13 mukainen valopolymeroitu seos, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste on Michler'in ketoni.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 1-2 ja 5-13 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste on tioksantoni tai tioksantonijohdannainen.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 1-2 ja 5-13 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan (I) mukainen yhdiste on klooritioksantoni.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 1-10 ja 13-17 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että yleisen kaavan (II) mukainen yhdiste on 2-aryyli-4,6-bis-(trikloorimetyyli)-s-triatsiini.

19. Jonkin patenttivaatimuksen 1-18 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että valoinitiaattori käsittää 10-40 paino-% komponenttia a) ja 90-60 paino-% komponenttia b), kulloinkin laskettuna komponenttien a) ja b) summasta.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 1-19 mukainen valopolymeroituva seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää valopolymerointi-initiaattoria määrässä 0,5 - 15 paino-% laskettuna kokonaisvalopolymeroituvasta seoksesta,

jolloin se sisältää 0,1 - 5 paino-% komponenttia a) laskettuna koko valopolymeroituvasta seoksesta ja 0,4 - 10 paino-% komponenttia b) laskettuna koko valopolymeroituvasta seoksesta.

21. Valoherkkä rekisteröintielementti, joka sisältää mitanpitävälle kantajalle levitettynä valopolymeroituvan rekisteröimiskerroksen paksuudeltaan alueella noin 0,1 - 50 µm, t u n n e t t u siitä, että valopolymeroituva rekisteröintikerros muodostetaan jonkin patenttivaatimuksen 1-20 mukaan.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen valoherkkä rekisteröintielementti laakapainolevyjen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää laakapainolevyille tyypillisen kantajan ja valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen paksuus on alueella 0,5 - 8 µm.

23. Patenttivaatimuksen 21 tai 22 mukainen valoherkkä rekisteröintielementti, t u n n e t t u siitä, että valopolymeroituva rekisteröintikerros muodostetaan homogeenisesta, valopolymeroituvasta seoksesta, joka muodostuu 0,5 - 15 paino-%:sta valopolymerointi-initiaattoria komponenteista a) ja b), 8-65 paino-%:sta vähintään yhtä, etyleenisesti tyydyttymätöntä, valopolymeroituvaa monomeeriä, 30-90 paino-%:sta vähintään yhtä monomeerin kanssa sopivaa, ei-valopolymeroituvaa tai ei-valoverkkoutuvaa polymeeristä sideainetta sekä 0-25 paino-%:sta lisä- ja/tai apuaineita, jolloin prosentit on laskettu koko valopolymeroituvasta seoksesta.

24. Patenttivaatimuksen 21 tai 22 mukainen valoherkkä rekisteröintielementti, t u n n e t t u siitä, että valopolymeroituva rekisteröintielementti muodostuu homogeenisesta, valopolymeroituvasta seoksesta, joka käsittää 0,5 - 15 paino-% valopolymerointi-initiaattoria komponenteista a) ja b), 70 - 99,5 paino-% vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttymätöntä, keskimääräisen molekyylipainon (lukukeskimääräinen) 1 000 - 10 000 omaavaa valo-

polymeroituvaa oligomeeriä, joka sisältää molekyylissä vapaita karboksyyliryhmiä ja vähintään 2 akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmää sisältävää tähdettä, 0-10 paino-% vähintään yhtä oligomeerin sekä mahdollisesti läsnä olevan monomeerin kanssa sopivaa, ei-valopolymeroituvaa eikä valoverkkoutuvaa, polymeeristä sideainetta sekä 0-10 paino-% lisä- ja/tai apuaineita.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen valoherkkä rekisteröintielementti, t u n n e t t u siitä, että käytetään vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttämätöntä, valopolymeroituvaa oligomeeria, jonka keskimääräinen (lukukeskimääräinen) molekyylipaino on alueella 1000 - 10000 ja joka sisältää molekyylissä vapaita karboksyyliryhmiä ja enemmän kuin kaksi akryloyyli- ja/tai metakryloyyliryhmää sisältävää tähdettä.

26. Patenttivaatimuksen 24 tai 25 mukainen valoherkkä rekisteröintielementti, t u n n e t t u siitä, että valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen oligomeerit ovat oligomeerisia, (met)akryloyyliryhmiä sisältäviä uretaanihartseja, joita saadaan saatettaessa (met)akryloyyliryhmiä sisältävät dioli- tai polyoliyhdisteet reagoimaan di-isosyanaatin kanssa, mahdollisesti pienimolekyylisten diolien ollessa läsnä ketjun pidentäjinä, saattamalla dioli- tai polyolikomponenttien hydroksyyliryhmät osittain reagoimaan hydroksyyliryhmäpitoisen, oligomeerisen uretaanihartsin muodostamiseksi, sekä seuraavaksi saattamalla vielä uretaanihartsissa jäljellä olevat vapaat hydroksyyliryhmät kokonaan tai osittain reagoimaan syklisen dikarboksyylihappoanhydridin kanssa dikarboksyylihapon happaman puoliesterin muodostamiseksi.

27. Patenttivaatimuksen 21 tai 22 mukainen valoherkkä rekisteröintielementti, t u n n e t t u siitä, että valopolymeroituva rekisteröintikerros muodostuu homogeenisesta valopolymeroituvasta seoksesta, joka muodostuu 0,5 - 15 paino-%:sta valopolymerointi-initiaattoria

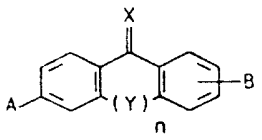
komponenteista a) ja b), 75 - 99,5 paino-%:sta etyleenisesti tyydyttymättömiä, valopolymeroituvia tai valoverkkoutuvia yhdisteitä sekä 0-10 paino-%:sta lisä- ja/tai apuaineita, jolloin prosenttiluvut on kulloinkin laskettu koko valopolymeroituvasta seoksesta ja jolloin etyleenisesti tyydyttymättömien, valopolymeroituvien yhdisteiden seos muodostuu vähintään yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä, valopolymeroituvasta monomeeristä ja vähintään yhdestä monomeerin kanssa sopivasta valopolymeroituvasta tai valoverkkoutuvasta polymeerista, jolloin valopolymeroituvan monomeerin painosuhde valopolymeroituvaan tai valoverkkoutuvaan polymeeriin on alueella 1:15 - 1:1.

28. Laakapainolevyn valmistusmenetelmä, jossa offset-tyyppiselle kantaja-aineelle pitävästi levitetty valoherkän rekisteröintielementin valopolymeroituva rekisteröintikerros valotetaan kuvanmukaisesti aktiinisella valolla ja seuraavaksi valopolymeroituvan rekisteröintikerroksen valottamattomat alueet poistetaan, t u n n e t t u siitä, että käytetään jonkin patenttivaatimuksen 21-27 mukaista valoherkkää rekisteröintielementtiä.

Patentkrav

1. Fotopolymeriserbar blandning, som innehåller minst en etyleniskt omättad fotopolymeriserbar eller fototvärbindbar förening samt en fotopolymerisationsinitiator, k ä n n e t e c k n a d därav, att fotopolymerisationsinitiatorn omfattar en kombination av

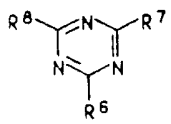
a) en förening med formeln (I)



(I),

där A betecknar en väteatom, en eventuellt substituerad alkylgrupp, en grupp $-NR^1R^2$ (där R^1 och R^2 är lika eller olika och oberoende av varandra betecknar en väteatom eller en eventuellt substituerad, alifatisk, aromatisk eller blandad alifatisk-aromatisk rest) eller en grupp $-OR^3$ (där R^3 likaledes betecknar en väteatom eller en eventuellt substituerad, alifatisk, aromatisk eller en blandad alifatisk-aromatisk rest),
B betecknar en rest som nämnts i punkt A (varvid resterna A och B oberoende av varandra kan vara lika eller olika) en halogenatom eller gruppen $-C\equiv N-$, X betecknar en syreatom, en svavelatom eller en grupp $=NR^4$ (där R^4 likaledes betecknar en väteatom eller en alifatisk, aromatisk eller blandad alifatisk-aromatisk rest), Y betecknar en direkt bindning, en grupp $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$ eller $-NR^5$ (där R^5 likaledes betecknar en väteatom eller en alifatisk eller aromatisk rest) och n är 0 eller 1, och

b) minst en förening med den allmänna formeln (II)



(II).

där R^6, R^7 och R^8 betecknar en lik eller olik, eventuellt substituerad alkylgrupp, en eventuellt substituerad arylgrupp eller en eventuellt substituerad aralkylgrupp, varvid minst en av grupperna R^6-R^8 betecknar en mono-, di- eller trihalogensubstituerad metylgrupp och en av resterna R^6, R^7 eller R^8 kan även vara en eventuellt substituerad alkenylgrupp, en grupp $-NR_2$, -OR eller -SR, varvid varje R betecknar en väteatom eller en alkyl- eller arylgrupp.

2. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att X i den allmänna formeln (I) betecknar en syreatom.

3. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att n i den allmänna formeln (I) är 0 och resterna A och B, lika eller olika, betecknar en väteatom eller en grupp $-NR^1R^2$.

4. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att n i den allmänna formeln (I) är 0 och varje grupp A och B betecknar en grupp $-NR^1R^2$, där R^1 och R^2 kan vara lika eller olika och betecknar en alkylgrupp med 1 - 4 kolatomer, en hydroxialkylgrupp med 2 - 3 C-atomer eller tillsammans genom bildande av en heterocyklisk ring betecknar en alkylengrupp med fyra eller fem C-atomer.

5. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att n i den allmänna formeln (I) är 1 och Y är en syreatom, en svavelatom eller en karbonylgrupp.

6. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att n i den allmänna formeln (I) är 1, Y betecknar en svavelatom eller en karbonylgrupp, A betecknar en väteatom och B en alkylgrupp med 1 - 6 C-atomer eller en halogenatom.

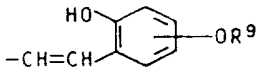
7. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^6 i den allmänna formeln (II) är en mono-, di- eller trihalogensubstituerad metylgrupp.

8. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^6 i den allmänna formeln (II) är triklormetyl eller tribrommetyl.

9. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^7 i den allmänna formeln (II) likaledes är en mono-, di- eller trihalogensubstituerad metylgrupp.

10. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^7 i den allmänna formeln (II) är triklormetyl eller tribrommetyl.

11. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkraven 1 - 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^8 i den allmänna formeln (II) betecknar en styrylgrupp med den allmänna formeln



där R^9 betecknar väte, en alkylgrupp eller en arylgrupp.

12. Fotopolymeriserbar blandning enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen med den allmänna formeln (II) är 2-(2'-hydroxi-4'-metoxistyryl)-4,6-bis-(triklormetyl)-s-triazin.

13. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 7 - 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att R^8 i den allmänna formeln (II) betecknar en eventuellt substituerad arylrest.

14. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 4 och 7 - 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen med den allmänna formeln (I) är bensofenon eller ett bensofenonderivat.

15. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 4 och 7 - 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen med den allmänna formeln (I) är Michler's keton.

16. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 2 och 5 - 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen med den allmänna formeln (I) är tioxanton eller ett tioxantonderivat.

17. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 2 och 5 - 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen med den allmänna formeln (I) är klortioxanton.

18. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 10 och 13 - 17, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen med den allmänna formeln (II) är 2-aryl-4,6-bis-(triklormetyl)-s-triazin.

19. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 18, k ä n n e t e c k n a d därav, att fotoinitiatorn omfattar 10 - 40 vikt-% komponent a) och 90 - 60 vikt-% komponent b), beräknat på summan av komponenterna a) och b).

20. Fotopolymeriserbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 19, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller fotopolymerisationsinitiator i en mängd av 0,5 - 15 vikt-%, beräknat på hela fotopolymeriserbara blandningen, varvid den innehåller 0,1 - 5 vikt-% komponent a), beräknat på hela fotopolymeriserbara blandningen, och 0,4 - 10 vikt-% komponent b), beräknat på hela fotopolymeriserbara blandningen.

21. Ljuskänsligt registreringselement, som innehåller ett fotopolymeriserbart registreringsskikt med en tjocklek inom området av cirka 0,1 - 50 µm, anbringat på en dimensionsstabil bärare, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fotopolymeriserbara registreringsskiktet bildas enligt något av patentkraven 1 - 20.

22. Ljuskänsligt registreringselement enligt patentkravet 21 för framställning av plantrycksplattor, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller en bärare typisk för plantrycksplattor och det fotopolymeriserbara registreringsskiktet har en tjocklek inom området av 0,5 - 8 µm.

23. Ljuskänsligt registeringselement enligt patentkravet 21 eller 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fotopolymeriserbara registeringsskiktet bildas från en homogen, fotopolymeriserbar blandning, som består av 0,5 - 15 vikt-% fotopolymerisationsinitiator av komponenterna a) och b), 8 - 65 vikt-% av minst en etyleniskt omättad, fotopolymeriserbar monomer, 30 - 90 vikt-% av minst ett icke-fotopolymeriserbart eller icke-fototvärbindbart polymert bindemedel, som är kombinerbart med monomeren, samt 0 - 25 vikt-% tillsats- och/eller hjälpmedel, varvid procenten beräknats på hela fotopolymeriserbara blandningen.

24. Ljuskänsligt registreringselement enligt patentkravet 21 eller 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ljuskänsliga registreringselementet består av en homogen, fotopolymeriserbar blandning, som omfattar 0,5 - 15 vikt-% fotopolymerisationsinitiator av komponenterna a) och b), 70 - 99,5 vikt-% av minst en etyleniskt omättad fotopolymeriserbar oligomer med en genomsnittlig molekylvikt av 1 000 - 10 000 (molmassans talmedelvärde), vilken oligomer i molekylen innehåller rester med fria karboxylgrupper och minst 2 akryloyl- och/eller metakryloylgrupper, 0 - 10 vikt-% av minst ett icke-fotopolymeriserbart, icke-tvärbindbart polymert bindemedel, som är kombinerbart med oligomeren samt med eventuellt närvarande monomer, samt 0 - 10 vikt-% tillsats- och/eller hjälpmedel.

25. Ljuskänsligt registreringselement enligt patentkravet 24, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder minst en etyleniskt omättad, fotopolymeriserbar oligomer, som har en genomsnittlig molekylvikt inom områ-

det av 1000 - 10000 (molmassans talmedelvärde) och som i molekylen innehåller rester med fria karboxylgrupper och flera än två akryloyl- och/eller metakryloylgrupper.

26. Ljuskänsligt registeringselement enligt patentkravet 24 eller 25, k ä n n e t e c k n a t därav, att oligomererna i det ljuskänsliga registreringsskiktet är oligomera uretanhartser, som innehåller (met)akryloylgrupper och som erhålls genom att omsätta diol- och polyolföreningar, som innehåller (met)akryloylgrupper, med ett diisocyanat, eventuellt i närvaro av lågmolekylära dioler som kedjeförlängningsmedel, genom att delvis bringa hydroxylgrupperna i diol- och polyolkomponenterna att reagera för bildande av ett oligomert uretanharts innehållande hydroxylgrupper, samt genom att sedan helt eller delvis omsätta de fria hydroxylgrupper, som ännu är kvar i uretanhartset, med en cyklisk dikarboxylsyraanhydrid för bildande av en sur halvester av dikarboxylsyran.

27. Ljuskänsligt registeringselement enligt patentkravet 21 eller 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att det fotopolymeriserbara registreringsskiktet består av en homogen fotopolymeriserbar blandning, som består av 0,5 - 15 vikt-% fotopolymerisationsinitiator av komponenterna a) och b), 75 - 99,5 vikt-% av etyleniskt omättade, fotopolymeriserbara eller fototvärbindbara föreningar samt 0 - 10 vikt-% tillsats- och/eller hjälpmedel, varvid procenttalen beräknats på hela fotopolymeriserbara blandningen, och blandningen av de etyleniskt omättade, fotopolymeriserbara föreningarna består av minst en etyleniskt omättad, fotopolymeriserbar monomer och minst en fotopolymeriserbar eller fototvärbindbar polymer, som är kombinerbar med monomeren, varvid viktförhållandet av den fotopolymeriserbara monomeren till den fotopolymeriserbara eller fototvärbindbara polymeren är inom området av 1:15 - 1:1.

28. Förfarande för framställning av en plantrycksplatta, vid vilket förfarande med aktiniskt ljus exponeras

ett fotopolymeriserbart registreringsskikt i ett ljuskänsligt registreringselement, vilket skikt fast anbringats på ett bärarmaterial av off-set typ, och sedan avlägsnas de icke-exponerade områdena i det fotopolymeriserbara registreringsskiktet, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett ljuskänsligt registreringselement enligt något av patentkraven 21 - 27.