



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8320092**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal.**
- ⑤1 Int.Cl.³: G03C 1/68, G03C 5/10, G03C 5/24, C08F 2/50.
- ⑦1 Aanvrager: Sony Corporation (Sony Kabushiki Kaisha) te Tokio.
- ⑦4 Gem.: Ir. R. Hoijtink c.s.
Octrooibureau Arnold & Siedsma
Sweelinckplein 1
2517 GK 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8320092.
- ③6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/JP83/00107
- ②2 Ingediend 4 april 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 7 april 1982, 24 september 1982.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 57654/82, 167125/82.
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 1 maart 1984.
- ⑧7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag 27 oktober 1983
- ⑧7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag. WO 83/03687

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Br/Bl/lh/1600

Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal.

GEBIED DER TECHNIEK.

Deze uitvinding heeft betrekking op voor licht gevoelige beeldvormende materialen en meer in het bijzonder op voor licht gevoelige beeldvormige materialen met een
5 hoge fotografische snelheid (fotografische gevoeligheid) en halftintreproduceerbaarheid.

STAND DER TECHNIEK.

Als één van de technieken voor het kopiëren van beelden is een methode bekend, waarbij het kopiëren uitge-
10 voerd wordt onder toepassing van een voor licht gevoelig materiaal, dat bij blootstelling aan licht een verandering van klevende eigenschappen vertoont. Deze techniek ligt in het verlengde van de fotografie techniek en het kopiëren wordt gewoonlijk uitgevoerd door een reeks trappen van het
15 beeldsgewijs belichten van het voor licht gevoelige materiaal met actinische straling via een originele film, zoals een halftintpositief, dat door scheiding in punten volgens de fotografische zilverzouttechniek, enz. is geregistreerd om een verandering in kleverigheid van de belichte gebieden
20 teweeg te brengen, en bestuiving met een pigment. Het bij deze techniek gebruikte, voor licht gevoelige materiaal is uitgevoerd als een voor licht gevoelige film bestaande uit een voor actinische straling transparante dragerfilm en een bij kamertemperatuur kleverige voor licht gevoelige laag.
25 De voor licht gevoelige laag van deze voor licht gevoelige film is haar beurt samengesteld uit een uniforme samenstelling bestaande uit een polymerisatie-initieermiddel (onderstaand aangeduid als het "fotopolymerisatie-initieermiddel") voor de voor licht gevoelig gemaakte polymerisatie, een
30 polymeriseerbare of verknoopbare monomere verbinding en een bindmiddel bestaande uit een thermoplastisch polymeer. Deze voor licht gevoelige film vertoont op karakteristieke wijze een significante verandering van de kleverigheid bij blootstelling aan actinische straling, zoals ultraviolette

stralen en dergelijke, waarvan de energiedichtheid verscheidene mJ/cm^2 - 10 mJ/cm^2 is. Deze verandering in kleverigheid is daaraan toe te schrijven, dat het fotopolymerisatie-initieermiddel van de voor licht gevoelige laag door de
5 energie van de actinische straling geexciteerd wordt en een polymerisatie- of verknopingsreactie van het monomeer teweeg gebracht wordt, waardoor de voor licht gevoelige laag wordt gehard. Indien het beeldsgewijs belichten van de voor
10 licht gevoelige film bijvoorbeeld uitgevoerd wordt via een originele film, zoals een halftintpositief, onder toepassing van een ultrahoge-druk-kwiklamp als bron, die de actinische straling (ultraviolette straling) levert, en aangenomen, dat de intensiteit van de actinische straling aan het belichte oppervlak $0,2 \text{ mW/cm}^2$ is, wordt het kopiëren van het beeld
15 door een belichting van verscheidene tientallen seconden bereikt.

Bij de techniek van het kopiëren van beelden onder toepassing van een voor licht gevoelig materiaal, dat bij blootstelling aan licht een verandering van de kleverigheid vertoont wordt, zoals bovenstaand beschreven het
20 kopiëren gewoonlijk indirect uitgevoerd door een originele film te gebruiken, die door scheiding in punten is geregistreerd. De reden hiervan is, dat het, daar dit voor licht gevoelige materiaal als zodanig nagenoeg geen halftint-
25 reproducteerbaarheid bezit, noodzakelijk is de lichtintensiteitsinformatie van de originele film om te zetten in een monochromatisch gebied. Nu dit voor licht gevoelige materiaal gebruikt moet worden voor een methode voor het registreren van een lichtbeeld direkt van een fotografisch beeld ontwik-
30 kelende inrichting, zoals een kathodestraalbuis, die ultraviolette stralen afgeeft, een vezelbuis en dergelijke, is het daarom noodzakelijk de fotografische beelden aan een omzettingsbehandeling in elektrische gebieden te onderwerpen. Als gevolg hiervan wordt aan groot verlies van de hoeveel-
35 heid actinische straling veroorzaakt tengevolge van bijvoorbeeld de demping door een optisch systeem, dat voor de beeldvorm wordt gebruikt. Daar bovendien de lichtintensiteit bij deze lichtbeelden ontwikkelende inrichtingen klein is,

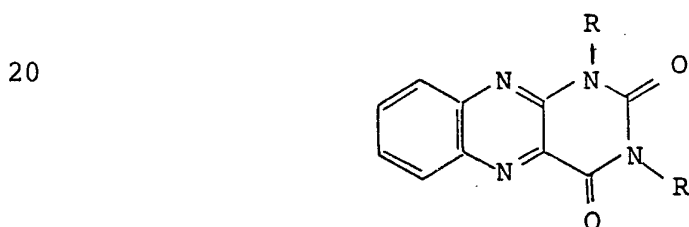
8320092

is een belichtingstijd van verscheidene 10^3 uren voor de beeldregistratie vereist. In dit geval is het daarom moeilijk een voor de praktijk geschikte fotografische snelheid of scheidend vermogen te bereiken.

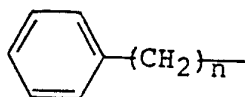
5 BESCHRIJVING VAN DE UITVINDING.

Doel van deze uitvinding is een voor licht gevoelig beeldvormend materiaal te verschaffen, waarbij de nadelen van de gewoonlijk bekende voor licht gevoelige films wordt verbeterd en deze een verhoogde fotografische snelheid, 10 namelijk fotografische gevoeligheid, bezitten, waardoor de beeldvorming in een vrij korte tijd mogelijk wordt gemaakt. Een ander doel van de uitvinding is een voor licht gevoelig beeldvormig materiaal te verschaffen, dat als zodanig half-tintreproduceerbaarheid bezit.

15 Bij het voor licht gevoelige beeldvormende materiaal volgens deze uitvinding wordt door als fotopolymerisatie-initieermiddel een alloxazine derivaat te gebruiken met de algemene formule



waarin de resten R onderling gelijk of verschillend kunnen 25 zijn en elk een alkylgroep met 1 tot 20 koolstofatomen of een fenylalkylgroep met de algemene formula



30 voorstellen, waarin n een geheel getal van 1 of meer is, de initieringsreactie van de fotopolymerisatie of verknoping van een polymeriseerbaar kleverig makend monomeer begunstigt, zodat het mogelijk is de fotografische snelheid en fotografische gevoeligheid te verhogen. Verder wordt het bij 35 deze uitvinding door het voor licht gevoelige beeldvormende materiaal uit te voeren als een voor licht gevoelig samengesteld materiaal, waarbij een voor licht gevoelige laag, die een bindmiddel, een polymeriseerbaar kleverig makend

8320092

monomeer, een alloxazine derivaat en een tertiair amine
bevat, gelamineerd wordt op een geharde laag, die gevormd
is door een samenstelling, die een bindmiddel, een polymeri-
seerbaar kleverig makend monomeer en een alloxazine derivaat
5 bevat, door bestraling met licht te harden, mogelijk gemaakt
de kleverigheid van de voor licht gevoelige laag afhankelijk
van de belichting te wijzigen. Zo wordt dus aan het voor
licht gevoelige materiaal als zodanig halftintreproduceerbaar-
heid verleent waardoor een directe reproductie van foto-
10 beelden van een fotobeelden ontwikkelende bron zonder een
omzettingsbehandeling in gebieden mogelijk wordt gemaakt.
KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN.

Fig. 1 is een beeld in dwarsdoorsnede, dat één
voorbeeld van de voor licht gevoelige film toont, waarin het
15 voor licht gevoelige beeldvormende materiaal volgens deze
uitvinding wordt toegepast.

Fig. 2A-2C beelden in dwarsdoorsnede zijn, waaruit
het ontwikkelingsproces van de voor licht gevoelige film
van fig. 1 blijkt.

20 Fig. 3 een beeld in dwarsdoorsnede is, dat een
ander voorbeeld van de voor licht gevoelige film toont,
waarin het voor licht gevoelige beeldvormende materiaal volgens
deze uitvinding wordt gebruikt.

Fig. 4A en fig. 4B beelden in dwarsdoorsnede zijn,
25 waaruit de methode van het bereiden van een voor licht
gevoelige film blijkt, waarin het voor licht gevoelige
beeldvormende materiaal volgens deze uitvinding wordt
gebruikt.

Fig. 5A en fig. 5B beelden in dwarsdoorsnede zijn,
30 waaruit het ontwikkelingsproces van de voor licht gevoelige
film van fig. 4B blijkt.

Fig. 6 - fig. 9 grafieken zijn, waaruit de voor
licht gevoelige eigenschappen van de voor licht gevoelige
films volgens de voorbeelden van deze uitvinding resp.
35 de vergelijkende voorbeelden blijken.

Fig. 10 een beeld in dwarsdoorsnede is, die een
meerkleurendruk toont, die onder toepassing van het voor
licht gevoelige beeldvormende materiaal volgens deze uit-

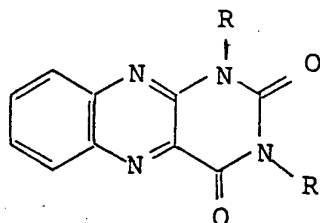
8320092

vinding is gemaakt.

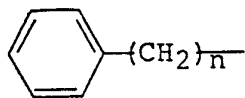
BESTE UITVOERINGSVORM VAN DE UITVINDING.

Het voor licht gevoelige beeldvormende materiaal volgens deze uitvinding bezit, als basissamenstelling, een polymeriseerbaar monomeer voor het hechten van een pigment of een kleurende stof, een bindmiddel om dit polymeriseerbare monomeer tot een film te verwerken en een alloxazine derivaat als fotopolymerisatie-initieermiddel voor het polymeriseerbare monomeer.

Het bij deze uitvinding gebruikte alloxazine derivaat is een licht absorberende verbinding, die als een polymerisatie-initieermiddel werkt dankzij de functie ervan waterstof te onttrekken aan andere bestanddelen van het voor licht gevoelige materiaal en bezit een uitmuntende verenigbaarheid wat betreft spectrale eigenschappen met de lichtbron. Daar het lipofiel is, bezit het verder een goede verenigbaarheid met de hydrofobe verbinding, die als het bindmiddel wordt gebruikt of het polymeriseerbare monomeer en is het geschikt voor de vorming van een uniforme film. Dit alloxazine derivaat beantwoordt aan de algemene formule:



(waarin de resten R onderling gelijk of verschillend zijn en elk een alkylgroep met 1 tot 20 koolstofatomen of een fenyl-alkylgroep met de algemene formule:



voorstellen (waarin n een geheel getal van 1 of meer is)). In de substituenten R van dit alloxazine derivaat ligt het aantal van de koolstofatomen in de alkylgroep bij voorkeur in het traject van 2 tot 16, speciaal in het traject van 4 tot 12. Indien het aantal van de koolstofatomen in de genoemde alkylgroep te groot is, wordt de verenigbaarheid met het toegepaste bindmiddel slecht, terwijl een alloxazine

8320092

derivaat, dat geen alkylgroep in de substituenten R bezit, niet geschikt is voor het gebruik in verband met de geringe oplosbaarheid in oplosmiddelen. Daar het oplosmiddel, waarin het alloxazine derivaat kan worden opgelost, wisselt afhankelijk van de ketenlengte van de alkylgroep in de substituenten R, kan het oplosmiddel verder op geschikte wijze worden gekozen afhankelijk van het toegepaste type alloxazine derivaat.

Het bij deze uitvinding te gebruiken bindmiddel kan elk bindmiddel zijn, zolang het maar een polymeer is, dat filmvormende eigenschappen bezit en kleurloos en transparant is, indien verwerkt tot een film. Voorbeelden van dit polymeer kunnen cellulosederivaten, zoals cellulose-acetaat, cellulose-acetobutyrat, enz., polyacrylzuuresters, polymethacrylzuuresters en dergelijke omvatten. Als het polymeriseerbare monomeer voor het verlenen van kleverigheid aan het materiaal volgens deze uitvinding wordt een verbinding gebruikt, die één of meer, bij voorkeur 2 of meer dubbele bindingen van het acryl- of methacryltype in het molecuul bevat en bij bestraling met licht door polymerisatie of verknoping hardt. Voorbeelden van het polymeriseerbare monomeer kunnen alkylester of hydroxyalkylesters van monofunktionele (meth)acrylzuren, zoals 2-ethylhexyl-acrylaat, 2-ethylhexyl-methacrylaat, 2-hydroxyethyl-acrylaat, 2-hydroxyethyl-methacrylaat, 2-hydroxypropyl-acrylaat, 2-hydroxypropyl-methacrylaat, enz., bifunktionele (meth)acrylzuuresters, zoals diethyleenglycol-diacrylaat, diethyleenglycol-dimethacrylaat, 1,3-butaandiol-diacrylaat, 1,3-butaandiol-dimethacrylaat, 1,6-hexaandiol-diacrylaat, 1,6-hexaandiol-dimethacrylaat, neopentylglycol-diacrylaat, neopentylglycol-dimethacrylaat, enz., trifunktionele (meth)acrylzuuresters, zoals trimethylolpropan-triacrylaat, trimethylolpropan-trimethacrylaat, pentaerythritol-triacrylaat, pentaerythritol-methacrylaat, enz., polyfunktionele (meth)acrylzuuresters, zoals dipentaerythritol-hexaacrylaat, dipentaerythritol-hexamethacrylaat, enz., en dergelijke omvatten. Van deze monomeren verdienen de bi- of hoger-funktionele monomeren de voorkeur.

8320092

Bij deze uitvinding is het doelmatig als chemische hulpstof voor het begunstigen van de boven beschreven polymerisatie of verknoping van het polymeriseerbare monomeer, door opname in het voor licht gevoelige materiaal, een tertiair amine te gebruiken. Dit tertiaire amine kan bijvoorbeeld een aromatisch-alifatisch tertiair amine of een alifatische tertiair amine zijn, dat bij voorkeur een structuur bezit, die in het skelet ervan te onttrekken waterstof bevat. Bruikbare aromatisch-alifatische tertiaire aminen kunnen bijvoorbeeld tribenzylamine, trifenylamine, enz. omvatten. Bruikbare alifatische tertiaire aminen kunnen verder bijvoorbeeld trihydroxyalkylaminen, zoals trimethanolamine, triethanolamine, enz., trialkylaminen met bij voorkeur 5 tot 12 koolstofatomen, bijvoorbeeld tri-n.pentylamine, tri-n.dodecylamine, enz., triacyloxyaminen, hetgeen esters van trihydroxyalkylaminen en vetzuren met 2 of meer koolstofatomen zijn, zoals triacetoxyethylamine, triacetoxyethylamine, tripropionoxymethylamine, tripropionoxyethylamine, enz., en dergelijke omvatten.

Bij deze uitvinding wordt aan de voor licht gevoelige laag kleverigheid verleend door het boven vermelde polymeer met het boven vermelde polymeriseerbare monomeer te mengen. De mengverhouding wordt op geschikte wijze gekozen binnen het traject van ongeveer 10:1 tot 1:10, betrokken op het gewicht, rekening houdende met de viscositeit, kleefkracht, enz. De toegepaste hoeveelheid van het alloxazine derivaat ligt bij voorkeur in het traject van ongeveer 0,01 tot 15 gew.delen betrokken op 100 gew.delen van de totale hoeveelheid van het boven vermelde polymeer en monomeer. Indien de hoeveelheid van dit alloxazine te klein is, is het effect als fotopolymerisatie-initieermiddel onbevredigend en indien deze te groot is bestaat er de kans, dat de verkregen film een kleur aanneemt, hetgeen niet de voorkeur verdient. Verder ligt de toegepaste hoeveelheid van het tertiaire amine bij voorkeur in het traject van ongeveer 0,5 tot 15 gew.delen, betrokken op 100 gew.delen van de totale hoeveelheid van het boven vermelde polymeer en monomeer. Indien de hoeveelheid van het tertiaire amine te klein is,

8320092

kan geen effect worden verwacht, terwijl een te grote hoeveelheid van het tertiaire amine niet de voorkeur verdient in verband met het overschrijden van de oplosbaarheidsgrens.

Afhankelijk van het geval, bijvoorbeeld indien
5 het voor licht gevoelige materiaal een kleur aanneemt, verdient het bij deze uitvinding verder de voorkeur in het voor licht gevoelige materiaal een optisch bleekmiddel op te nemen, dat fluorescerend binnen een emissieband van ongeveer 400-480 nm en een uitstekende verenigbaarheid bezit
10 met de andere bestanddelen van het materiaal. Bruikbare optische bleekmiddelen kunnen antraceen-derivaten, bijvoorbeeld 9,10-dichloorantraceen, en., stilbeen-derivaten, chinolon-derivaten, cumarien-derivaten, bijvoorbeeld 7-diethylamino-4-methylcumarien, oxazool-derivaten, enz. omvat-
15 ten.

Het voor licht gevoelige, beeldvormende materiaal volgens deze uitvinding, dat uit de boven beschreven samenstelling bestaat kan bijvoorbeeld, zoals weergegeven in fig. 1, als een bekleding op een voor actinische straling
20 transparante dragerfilm 2 tot een tevoren bepaalde dikte worden aangebracht onder vorming van een film als een voor licht gevoelige laag 3. Deze voor licht gevoelige laag wordt met een dekfilm 4 bedekt, waardoor een voor licht gevoelige film 1 wordt bereid.

25 De methode voor het overdragen van beelden op de zo verkregen voor licht gevoelige film vindt plaats door wijziging van de kleverigheid van de voor licht gevoelige laag door beeldsgewijze belichting met actinische straling en het bestuiven met een pigment, enz. voor het zichtbaar
30 maken. Het kleuren in meer kleuren wordt bereikt door deze behandeling te herhalen.

Deze overdrachtsmethode wordt beschreven aan de hand van fig. 2A-2C. In fig. 2A wordt een originele film met licht niet doorlatende gedeelten 5a en licht doorlatende
35 gedeelten 5b in een tevoren bepaald patroon, namelijk een plaat, in nauwkeurig contact gebracht met de dragerfilm 2 van de voor licht gevoelige film 1 met de in fig. 1 weergegeven samenstelling en wordt deze van bovenaf met actinische

8320092

straling, in hoofdzaak bestaande uit ultraviolette stralen, bestraald, waardoor een verandering van kleverigheid tussen de niet-belichte gebieden 3a en belichte gebieden 3b overeenkomstig de licht niet doorlatende gedeelten en de licht-
5 doorlatende gedeelten teweeg wordt gebracht. Dat wil zeggen in de belichte gebieden 3b vindt door voortgaande polymerisatie of verknoping een harding van het polymeriseerbare monomeer van de voor lichtgevoelige laag 3 plaats en als gevolg daarvan gaat de kleverigheid verloren, terwijl op de
10 niet-belichte gebieden 3a de kleverigheid behouden blijft omdat geen harding plaatsvindt. Daarna wordt, zoals weergegeven in fig. 2B de dckfilm 4 verwijderd en wordt vervolgens toner 6 op de voor licht gevoelige laag 3 gestoven, zodat, zoals weergegeven in fig. 2C, de toner 6 aan de niet-belichte
15 gedeelten 3a onder vorming van beelden hecht. Het maken van meerkleurenbeelden vindt plaats door een verder lamineren van voor licht gevoelige lagen en het achtereenvolgens herhalen van de trappen van fig. 2A en fig. 2B.

Verder maakt een voor licht gevoelig beeldvormend
20 materiaal, dat verwerkt is tot een samengesteld materiaal van een geharde laag of lagen (onderstaand aangeduid als de "sensibiliserende behandelingslaag") die gevormd is onder toepassing en harding door bestraling met licht van de bestanddelen van het boven vermelde voor licht gevoelige
25 materiaal, en een hierop gelamineerde voor licht gevoelige laag of lagen de halftintreproductie van beelden mogelijk. Bij dit voor licht gevoelige samengestelde materiaal wordt de sensibiliserende behandelingslaag verkregen door harding van een samenstelling bestaande uit een bindmiddel, een
30 polymeriseerbaar kleverigmakend monomeer en een alloxazine derivaat als fotopolymerisatie-initieermiddel. De voor licht gevoelige laag bevat een bindmiddel, een polymeriseerbaar kleverig makend monomeer, een alloxazine derivaat en een tertiair amine. Als de alloxazine derivaten, bindmiddelen
35 en polymeriseerbare monomeren, die in deze sensibiliserende behandelingslaag en de voor licht gevoelige laag worden gebruikt, kunnen alle boven beschreven verbindingen in de boven beschreven mengverhoudingen worden gebruikt en deze

8320092

bestanddelen kunnen hetzij dezelfde hetzij onderling verschillende verbindingen voor deze twee lagen zijn. Verder kunnen als het tertiaire amine, dat in de voor licht gevoelige laag aanwezig is, de boven beschreven verbindingen
5 worden gebruikt en deze kunnen eveneens worden gebruikt door opname in de sensibiliserende behandelingslaag.

Een dergelijk samengesteld voor licht gevoelig beeldvormend materiaal kan tot een voor licht gevoelige film 11 worden verwerkt met een constructie, zoals bijvoorbeeld weergegeven in fig. 3. Deze voor licht gevoelige film
10 11 kan als volgt worden bereid: eerst worden de boven vermelde bestanddelen voor de sensibiliserende behandelingslaag in een geschikt oplosmiddel opgelost, waardoor een uniforme samenstelling wordt bereikt. Deze wordt als een bekleding
15 op een voor actinische straling transparante dragerfilm 2a aangebracht en het oppervlak afgewend van de dragerfilm 2a wordt met een soortgelijke transparante dekfoelie bedekt onder vorming van een gelaagde film overeenkomende met die van fig. 1. Deze gelaagde film wordt aan een gelijkmatige
20 belichting over het gehele oppervlak ervan blootgesteld, waardoor de bekleding van de samenstelling wordt gehard onder vorming van een sensibiliserende behandelingslaag 7. Daarna worden de boven vermelde bestanddelen voor de voor licht gevoelige laag in een oplosmiddel opgelost, waarna
25 deze oplossing als een bekleding op een dragerfilm 2b wordt aangebracht en met een afdekfoelie bedekt, waardoor een gelaagde film wordt verkregen, waarin de voor licht gevoelige laag 3 zich tussen de dragerfilm en de dekfoelie bevindt. De dekfoelies van deze twee gelaagde films worden weggetrok-
30 ken en de voor licht gevoelige laag 3 wordt op de sensibiliserende behandelingslaag 7 gelamineerd door middel van bijvoorbeeld een drukrol, zodat een voor licht gevoelige film 11 kan worden verkregen, zoals weergegeven in fig. 3.

Het overdragen van beelden op de zo verkregen
35 voor licht gevoelige film vindt plaats door wijziging van de kleverigheid van de voor licht gevoelige laag door beeldsgewijze blootstelling aan actinische straling, zoals onderstaand beschreven en daarna volgend bestuiven met een pig-

8320092

ment en dergelijke voor het zichtbaar maken. Een kleuring in
meerkleuren kan worden bereikt door deze behandeling te
herhalen.

Het principe van de methode voor de beeldvorming,
5 waarbij de verandering van kleverigheid door licht wordt
benut vindt haar grondslag in de fotopolymerisatie of
verknoping van het polymeriseerbare monomeer in het bindmid-
del, dat in staat is een film te vormen, en waarbij het
10 reaktiemechanisme via een proces van het radicaaltype ver-
loopt, dat de neiging bezit een reaktieremmend effect te
ondergaan tengevolge van zuurstofmoleculen, die in een
atmosfeer aanwezig zijn ten tijde van de polymerisatie of
verknoping. Het voor licht gevoelige materiaal volgens deze
15 uitvinding is eveneens gevoelig voor het ondergaan van een
dergelijk remmend effect, maar door het alloxazine derivaat,
dat een licht absorberende verbinding is, als fotopolymeri-
satie-initieermiddel te gebruiken en dit in het bijzonder
in de voor lichtgevoelige laag te gebruiken in combinatie met
20 de tertiaire amine, dat een sensibiliserende verbinding is,
die het fotopolymerisatie-initierende vermogen van het
radicaaltype van het alloxazine derivaat verhoogt, is het
mogelijk tenminste het remmende effect tengevolge in de
samenstelling opgeloste zuurstofmoleculen relatief af te
25 stompen. Indien een poreus materiaal, zoals papier als
beeldontvangend substraat wordt gebruikt, is de voor licht
gevoelige samenstelling nog niet vrij van het remmende
effect tengevolge van zuurstof, die door het substraat
binnendringt.

Om een dergelijk remmend effect te elimineren aan
30 het boven vermelde sensibiliserende effect van het tertiaire
amine en de kwaliteit van de beelden in stand te houden
wordt tenminste één oppervlak van het substraat voorzien van
een voor zuurstof ondoordringbare film en wordt op deze
film de voor licht gevoelige samenstelling gelamineerd, die
35 de bovengenoemde bestanddelen bevat.

De voor zuurstof ondoordringbare film is bij
voorkeur een transparante of witte film, die glad en zeer
soepel (buigzaam) is en een uitstekende hechting aan de

8320092

sensibiliserende behandelingslaag bezit en deze kan bijvoorbeeld bestaan uit een polyacrylaat (bijvoorbeeld polymethylmethacrylaat, polyethylethacrylaat), een acrylcopolymeer (bijvoorbeeld polyvinylacetaatacrylaat, polyvinylacetaat-
5 methacrylaat, polyvinylideenchloride-methacrylaat, polymethacrylzuur-methacrylaat), polyvinylacetaat, polyvinylacetaat-copolymeer (bijvoorbeeld vinylacetaat-vinylchloride-copolymeer), een polyvinylacetaal (bijvoorbeeld polyvinylbutyraal), een cellulose-ester (bijvoorbeeld cellulose-acetaat, cellulose-
10 acetobutyraat), enz.

Het voor licht gevoelige beeldvormende materiaal met het substraat, dat de boven vermelde voor zuurstof ondoordringbare film draagt, kan tot een voor licht gevoelige film worden verwerkt, zoals bijvoorbeeld is weergegeven in
15 fig. 4A en fig. 4B. Eerst wordt op één hoofdoppervlak van een substraat 8 een voor zuurstof ondoordringbare film 9 gevormd. Op eenzelfde wijze als bovenstaand wordt een gelaagde film van een sensibiliserende behandelingslaag bereid. Nadat de dekfoelie van deze gelaagde film is afgetrokken wordt de
20 laatstgenoemde gelamineerd op de film 9 van het substraat 8, zodat de dragerfilm 2a zich aan de bovenzijde bevindt, zoals weergegeven in fig. 4A. Daarna wordt de sensibiliserende behandelingslaag 7 gehard door bestraling met actinische straling, in hoofdzaak bestaande uit ultraviolette stralen,
25 vanaf de zijde van de dragerfilm 2a. Nadat de dragerfilm 2a is weggetrokken wordt de voor licht gevoelige laag 3 hierop te zamen met de dragerfoelie 2b gelamineerd onder toepassing van een drukrol bij kamertemperatuur, zoals weergegeven in fig. 4B.

30 De methode voor het overdragen van beelden aan de zo bereide voor licht gevoelige film wordt beschreven aan de hand van fig. 5A en fig. 5B. Eerst wordt, zoals weergegeven in fig. 5A, een plaat of een positieve originele fotografische film in continutint in contact gebracht met
35 de dragerfilm 2b, zoals weergegeven in fig. 5A. Deze originele film is een film met een licht niet doorlatend gedeelte 5a en een lichtdoorlatend gedeelte 5b en eveneens een halfdoorlatend gedeelte 5c hiertussen. Wanneer deze originele film

8320092

van bovenaf met actinische straling is bestraald verandert, zoals weergegeven in fig. 5B de kleverigheid tussen het niet belichte gebied 3a, het belichte gebied 3b en het halfbelichte gebied 3c overeenkomstig het licht niet doorlatende gedeelte 5a, het lichtdoorlatende gedeelte 5b resp. het halflichtdoorlatende gedeelte 5c van de originele film. Dat wil zeggen, dat in het belichte gebied 3b het polymeriseerbare monomeer van de voor licht gevoelige laag 3 fotopolymerisatie of verknoping ondergaat en hard en dat dientengevolge de kleverigheid verloren gaat, terwijl in het niet belichte gebied 3a, doordat geen harding plaatsvindt, de kleverigheid groot is en verder in het halflichte gebied 3c een wijziging van de kleverigheid mogelijk is afhankelijk van de mate van belichting. Als gevolg van de verandering van de polymerisatiegraad in de voor lichtgevoelige laag 3 afhankelijk van de mate van deze belichting, wordt aan de voor lichtgevoelige laag 3 een overeenkomstige ongelijkmatigheid namelijk een reliefachtig voorkomen ontwikkeld. De originele film en de dragerfilm 2b worden dan verwijderd, waarna een toner 6 op de voor licht gevoelige laag 3 wordt gestoven. Daar de toner 6, zoals weergegeven in fig. 5B, de neiging bezit sterker te hechten aan de minder belichte gebieden is het mogelijk beelden te verkrijgen, die een reproductie van de continue tint (halftint) van de originele film zijn. De beelden bezitten tot op zekere hoogte een reliefachtig voorkomen. Verder kan een beschermende film worden gevormd, bijvoorbeeld door een behandeling, waarbij een voor licht gevoelige laag met dezelfde samenstelling aan de bovenzijde op de licht gevoelige laag, waaraan toner is gehecht, wordt gelamineerd en deze met licht wordt bestraald voor het harden daarvan, waardoor een glanzende afdruk van goede kwaliteit kan worden verkregen. Bovendien kunnen meer kleurenbeelden worden verkregen door de in fig. 4A en fig. 4B weergegeven lamineringstrap en de in fig. 5A en fig. 5B weergegeven overdrachtstrap achtereenvolgens te herhalen.

De bij deze uitvinding te gebruiken alloxazine derivaten met de bovenstaande algemene formule kunnen bijvoorbeeld als volgt worden bereid: o-fenyleendiamine en alloxaan worden bij kamertemperatuur in een N₂-atmosfeer

8320092

tot omzetting gebracht en gedehydrateerd onder vorming van alloxazine, waarna dit alloxazine met een alkylhalogenide, bijvoorbeeld een alkyljodide in een oplosmiddel, bijvoorbeeld N,N-dimethylformamide, tot omzetting wordt gebracht bij
5 aanwezigheid van kaliumcarbonaat bij kamertemperatuur, waardoor een alloxazine derivaat kan worden verkregen, dat op de plaats 1 of 3 door een alkylgroep is gesubstitueerd.

Bereidingsvoorbeeld 1: Bereiding van alloxazine.

In een Erlenmeyer-kolf werden 800 ml water gebracht,
10 waarna hierbij 3,5 g (30 mmol) o-fenyleendiamine en 5,0 g (30 mmol) alloxaan werden gevoegd, waarna het mengsel gedurende ongeveer 5 uren bij kamertemperatuur in een stikstofatmosfeer werd geroerd. Het verkregen reaktiemengsel werd gedurende 3 uren in ijs gekoeld, waarna het gevormde
15 gele neerslag werd afgefiltreerd en met ethanol en ether (50 ml, tweemaal) werd gewassen. Dit neerslag werd uit een waterige dimethylformamide-oplossing herkristalliseerd, waarbij lichtgele poedervormige kristallen werden verkregen. Opbrengst: 7,5 g (90%). Sm.p. 300°C of hoger. IR-spectrum:
20 gevonden waarden (cm^{-1}): 1730, 1705 (C=O strek), 1572 (brede piek) -C=N (amide II band). Waarden volgens de literatuur (cm^{-1}): 1727, 1700, 1574.

De literatuurwaarden zijn die voor 7,8-dimethylalloxazine (Lumichrome).

25 Elementair analyse voor: $\text{C}_{10}\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8$
Gevonden waarden: C 51,65%, H 3,51%, N 24,04%.
Berekende waarden: C 51,72%, H 3,47%, N 24,23%.

Bereidingsvoorbeeld 2: Bereiding van 1,3-didodecylalloxazine

Bij 1,2 g (5,4 mmol) van het volgens bereidings-
30 voorbeeld 1 verkregen alloxazine en 6,0 g (20 mmol) dodecyljodide in een rond bodemkolf werden ongeveer 160 ml dimethylformamide en 4,0 g (29 mmol) kaliumcarbonaat-anhydride gevoegd, waarna het mengsel gedurende 42 uren bij kamertemperatuur werd geroerd.

35 Het verkregen reaktiemengsel werd gefiltreerd om het onoplosbare materiaal (K_2CO_3) te verwijderen, waarna het oplosmiddel van het filtraat onder verminderde druk werd afgedestilleerd, waarbij een bruine olieachtige stof als residu werd verkregen. Dit residu werd in chloroform opgelost,

8320092

in een extractietrechter overgebracht en achtereenvolgens
gewassen met een 0,05 N.natriumhydroxide-oplossing en water.
Na het overbrengen van de verkregen chloroformfase werd het
oplosmiddel onder verminderde druk afgedampt en werd een
5 grote hoeveelheid methanol toegevoegd, waardoor zich een
geelachtig groen neerslag afscheidde. Dit neerslag werd
afgefiltreerd, met methanol gewassen en daarna uit een
gemengd methanol-ethanol-oplosmiddel herkristalliseerd,
waarbij lichtgeelachtig groene poedervormige kristallen
10 werden verkregen. Opbrengst: 2,5 g (85%). Sm.p.: 106-108°C
(niet gecorrigeerd). Dunne-laag-chromatografie: bevestiging
van de aanwezigheid van één enkele stof door kiezelgel-
chloroform. Rf-waarde: 0,6.

Elementair analyse voor: $C_{34}H_{54}N_4O_2$.

15 Gevonden waarden: C 74,04%, H 9,89%, N 10,12%.

Berekende waarden: C 74,14%, H 9,88%, N 10,17%.

Bereidingsvoorbeeld 3.

Een mengsel van 2 g (0,009 mol) van het volgens
bereidingsvoorbeeld 1 verkregen alloxazine en 10 g (0,05 mol)
20 pentyljodide werd bij aanwezigheid van 4 g kaliumcarbonaat-
anhydride in N,N-dimethylformamide gedurende 40 uren bij
kamertemperatuur geroerd. Na het verwijderen van de onoplos-
bare stoffen uit het verkregen reaktiemengsel werd het
oplosmiddel onder verminderde druk afgedestilleerd onder
25 vorming van een bruine olieachtige stof als residu. Dit
residu werd in chloroform opgelost en achtereenvolgens in
een 0,05 N.natriumhydroxide-oplossing in water en water
gewassen. Na het concentreren en verwijderen van het oplos-
middel onder verminderde druk werd vervolgens een grote
30 hoeveelheid methanol toegevoegd en werd het afgescheiden
neerslag uit een oplosmiddelenmengsel van methanol en ethanol
herkristalliseerd onder vorming van lichtgeelachtig groene
poedervormige kristallen. Opbrengst: 2,5 g. De kristallen
konden gemakkelijk worden opgelost in de meeste organische
35 oplosmiddelen, zoals alcohol, chloroform, benzeen, n.hexaan,
enz. Ultraviolet lichtabsorptiespectrum (in de droge bekle-
ding van de voor licht gevoelige film): λ_{max} 382 nm.
Schouderabsorpties bevonden zich in de buurt van 370 en
400 nm.

8320092

Deze uitvinding wordt nu meer in bijzonderheden door de voorbeelden beschreven.

Voorbeeld 1

Een oplossing met de volgende samenstelling werd
5 bereid:

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
	1,3-dipentylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 3)	0,1
	Triethyleenglycoldimethacrylaat	5,8
10	Polyethylmethacrylaat	8,0
	Trichlooretheen	100,0

Dit mengsel werd onder toepassing van een magnetische roerder gedurende ongeveer een uur bij kamertemperatuur geroerd voor het bereiden van een oplossing. Deze oplossing
15 werd als een bekleding op een polyethyleentereftalaatfoelie-substraat met een dikte van 0,03 mm aangebracht voor het verkrijgen van een bekleding met een natte dikte van 0,3 mm. Na het drogen van deze bekleding bij 60°C werd op deze bekleding bij kamertemperatuur een polyetheendekfoelie met
20 een dikte van 0,06 mm gelamineerd onder vorming van een gelaagde voor licht gevoelige film.

Een wigplaat (geproduceerd door Eastman Kodak Co., dichtheidsverschil 0,3, 11 gradaties) werd in dicht aansluitend contact gebracht met de film op de dekfoelie-
25 zijde ervan en aan licht van een ultrahoge drukkwicklamp (gedeponeerd handelsmerk "Jet Light", geproduceerd door Oak Seisakusho, Model UL-1300 Ms; vermogen 1 kW) als lichtbron gedurende 30 sec. blootgesteld bij een ultraviolet intensiteit van 2,8 mW/cm² aan het belichte oppervlak.

Na afloop van de belichting werd de dekfoelie weggetrokken en werd het belichte oppervlak van de voor licht gevoelige laag met een zwarte toner, geproduceerd door E.I. Du Pont de Nemours and Company, bestoven. De overmaat toner werd verwijderd onder toepassing van een absorberende
35 vezelmassa zodat het bleek, dat de toner alleen bleef hechten aan het gebied, waar de belichting onvoldoende was geweest, terwijl deze niet bleef hechten over het gehele gebied overeenkomende met gradatie 1 van de wigplaat (doorlatendheid 89,13%).

8320092

Voorbeeld 2

Een oplossing met de volgende samenstelling werd bereid.

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
5	1,3-dipentylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 3)	0,1
	Triethanolamine	0,3
	Triethyleenglycoldimethacrylaat	6,0
	Polymethylmethacrylaat	8,0
10	Trichlooretheen	100,0

Onder toepassing van dit mengsel werd een gelaagde voor licht gevoelige film vervaardigd op dezelfde wijze als in voorbeeld 1. Nadat deze voor licht gevoelige film blootgesteld was aan licht en op dezelfde wijze was ontwikkeld als in voorbeeld 1 bleef de toner niet hechten aan de gebieden overeenkomende met gradaties 1-6 van de wigplaat (doorlating van 2,82 %). De gevoeligheid voor licht van deze voor licht gevoelige film was verder ongeveer $2^5 = 32$ maal zo groot als de voor licht gevoeligheid van de film van voorbeeld 1. Als resultaat werd dus gevonden, dat de gevoeligheid voor licht in opmerkelijke mate toeneemt door opname in de in voorbeeld 1 beschreven onder invloed van licht hardende samenstelling van een tertiair amine, dat in staat is door fotochemische reactie met een door licht geexciteerd alloxazine een vrij radiaal te ontwikkelen.

Voorbeeld 3

Een oplossing met de volgende samenstelling werd bereid.

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
30	1,3-dipentylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 3)	0,02
	Tribenzylamine	2,0
	Triethyleenglycoldimethacrylaat	6,0
	Polymethylmethacrylaat	8,0
35	Trichlooretheen	100,0

Dit mengsel werd op dezelfde wijze als in voorbeeld 1 behandeld onder vorming van een gelaagde film. Na het wegtrekken van de dekfilm werd de bekleding op de dragerfilm bij 90°C op een gestreken chroompapiervel (wit, afkomstig

8320092

van E.I. Du Pont de Nemours and Company) warm geperst onder toepassing van een hete drukrol. Vervolgens werd een wigplaat nauwkeurig in contact gebracht met de dragerfilm en werd gedurende 30 sec. onder dezelfde omstandigheden als in
5 voorbeeld 1 aan licht blootgesteld. Daarna werd de dragerfilm weggetrokken en werd het oppervlak van de voor licht gevoelige laag, die op het gestreken chroompapiervel achterbleef aan de ontwikkelbehandeling onderworpen, waarbij het bleek, dat de toner niet gehecht had aan de gebieden overeenkomende met
10 gradaties 1-8 (doorlatingsvermogen 0,71%). De gevoeligheid voor licht van deze film was daarom ongeveer $2^7 = 128$ maal zo groot als die van voorbeeld 1. Als resultaat werd gevonden, dat van de tertiaire aminen in het bijzonder tribenzylamine doeltreffend is wat betreft verenigbaarheid en gevoeligheid.
15 Verder werd gevonden, dat deze film een aanzienlijke gevoeligheid voor licht vertoonde indien hieraan een ultraviolette energiedichtheid van $0,6 \text{ mJ/cm}^2$ werd toegevoerd.

Voorbeeld 4

Een oplossing met de volgende samenstelling werd
20 bereid:

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
	1,3-dipentylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 3)	0,01
	Tribenzylamine	2,0
25	9,10-dichloorantraceen	0,1
	Triethyleenglycol-dimethacrylaat	6,0
	Polymethylmethacrylaat	8,0
	Trichlooretheen	100,0

Dit mengsel werd op dezelfde wijze als in voorbeeld
30 1 verwerkt tot een gelaagde voor licht gevoelige film. De voor licht gevoelige laag werd daarna op dezelfde wijze als in voorbeeld 3 heet op een gestreken chroompapiervel geperst. Een in kleur gescheiden halftintpositieve film werd nauwkeurig in contact gebracht met de bovenste dragerfilm en daarna
35 gedurende 0,5 sec. aan het licht van dezelfde lichtbron als toegepast bij voorbeeld 1 bij een ultraviolet-intensiteit aan het belichte oppervlak van $2,8 \text{ mW/cm}^2$ blootgesteld.

Nadat de ontwikkeling op dezelfde wijze als in voorbeeld 3 was uitgevoerd werd op deze laag verder een voor

8320092

licht gevoelige laag gelamineerd en werd deze vanaf de dragerfoeliezijde gedurende 0,3 sec. aan licht blootgesteld. De dragerfilm werd bijna weggetrokken, waarbij een glanzende afdruk van goede kwaliteit werd verkregen. Hoewel de toege-
5 paste voor licht gevoelige laag, die het alloxazine derivaat bevat, enigszins lichtgeelachtig groen gekleurde beelden levert, is het mogelijk beelden van nog betere kwaliteit te verkrijgen door in de voor licht gevoelige laag als optisch bleekmiddel een organische fluorescerende stof te
10 gebruiken die fluorescentie in het golflengtegebied van blauw licht afgeeft.

Voorbeeld 5

Een oplossing met de volgende samenstelling werd bereid:

15	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
	1,3-dipentylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 3)	0,02
	Tri-n.dodecylamine	1,00
	Triethyleenglycol-dimethacrylaat	6,00
20	Polymethylmethacrylaat	8,00
	Trichlooretheen	100,0

Dit mengsel werd op dezelfde wijze als in de boven beschreven voorbeelden behandeld voor het vormen van een film. Na een blootstelling gedurende 30 sec. aan licht met 2,8 mW/cm² werd de film ontwikkeld. Als resultaat had
25 de toner had de toner niet gehecht aan het gehele gebied overeenkomende met gradatie 1 (T=89,13%) van de wigplaat. De fotografische gevoeligheid van deze film was verscheidene malen hoger in vergelijking met die van 1,3-dipentylalloxazine
30 alleen.

Voorbeeld 6

Een oplossing met de volgende samenstelling werd bereid:

35	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (%)</u>
	1,3-dibenzylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeelden 1 en 2 of 2)	0,025
	Tribenzylamine	0,90
	9,10-dichloorantraceen	0,025

8320092

Triethylglycol-dimethacrylaat	7,0
Polymethylmethacrylaat	8,0
Trichloorethaan	100,0

Dit mengsel werd op dezelfde wijze als bovenstaand tot een film verwerkt en de voor licht gevoelige laag ervan werd heet op een gestreken chroompapiervel geperst. Een wigplaat werd nauwkeurig in contact gebracht met de dragerfilm van deze film en aan licht blootgesteld, zodat de toner niet bleef hechten aan de gebieden overeenkomende met gradatie 1-4 (T=89,13-11,22%) van de wigplaat.

Voorbeeld 7 en vergelijkend voorbeeld 1

Een oplossing met de volgende samenstelling werd bereid:

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
15	1,3-dipentylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 3)	0,02
	Triethanolamine	0,5
	Pentaerythritol-triacrylaat	3,0
	Cellulose-acetobutyaat	5,0
20	Methylethylketon	50,0

Dit mengsel werd gedurende ongeveer een uur bij kamertemperatuur onder toepassing van een magnetische roerder geroerd en tot oplossing gebracht. Deze oplossing werd op een dragerfilm van polyethyleentereftalaat met een dikte van 0,03 mm als een bekleding aangebracht zodanig, dat een natte dikte van 0,3 mm werd bereikt. De bekleding werd bij 60°C gedroogd en een dekfoelie van polypropeen met een dikte van 0,06 mm werd op deze bekleding gelamineerd voor het verkrijgen van een gelamineerde voor lichtgevoelige film.

Als vergelijkend voorbeeld 1 werd een oplossing met de bovenstaande samenstelling bereid, afgezien daarvan, dat deze niet triethanolamine bevatte.

De dekfoeliezijden van deze gelaagde films werden nauwkeurig in contact gebracht met wigplaten (vervaardigd door Eastman Kodak Co., dichtheidsverschil 0,3, 11 gradaties), waarna zij elk gedurende een bepaalde tijd werden blootgesteld aan licht van een ultra-hoge-drukkwiklamp als lichtstroom. Na het belichten werd de dragerfilm van polyethyleentereftalaat van elk van de gelaagde films afgetrokken,

8320092

zodat de gehele hoeveelheid van elke voor licht gevoelige film geheel op de dekfoelie achterbleef.

Daarna werd een zwarte toner (geproduceerd door E.I. Du Pont de Nemours and Company) op het belichte oppervlak van de voor licht gevoelige laag verstoven en werd de overmaat toner met absorberend vezelmateriaal verwijderd. Als resultaat vertoonde de film van voorbeeld 7 een fluctuatie van de hoeveelheid van de achtergebleven toner over een breder belichtingsgebied in vergelijking met de film van vergelijkend voorbeeld 1, terwijl bovendien de hoeveelheid van de resterende toner vrijwel werd verminderd in verhouding met de logaritme van de belichting. Dat wil zeggen bij de film van voorbeeld 7 nam de hoeveelheid van de resterende toner continu af in overeenstemming met de vermindering van de doorlating van de wigplaat. Verder zijn karakteristieke krommen voor de lichtgevoeligheid, die verkregen werden door het verband tussen de optische dichtheid (doorlatingsdichtheid) van elke film en de logaritme van de belichting uit te zetten, weergegeven in fig. 6. Op grond van de bovenstaande resultaten kan zeker worden gesteld, dat het gebruik van de film van voorbeeld 7 zal voldoen voor het reproduceren of kopiëren van een originele positieve film in continutint voor gewone fotografie met een dichtheidsverschil van 2,0 (doorlating 1-100%).

25 Voorbeeld 8 en vergelijkend voorbeeld 2

Een oplossing met de volgende samenstelling werd bereid:

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
30	1,3-dipentylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 3)	0,02
	Tribenzylamine	2,0
	Triethyleenglycol-dimethacrylaat	6,0
	Polymethylmethacrylaat	8,0
	Trichlooretheen	100,0

35 Onder toepassing van dit mengsel en op dezelfde wijze als in voorbeeld 7 werd een voor licht gevoelige film gemaakt.

Eveneens werd zoals bij vergelijkend voorbeeld 2 onder toepassing van een oplossing met de bovenstaande samen-

stelling, afgezien daarvan, dat het tribenzylaminegehalte 0,3 g was, op dezelfde wijze een voor licht gevoelige film gemaakt.

Deze films werden vervolgens aan licht blootgesteld en elk van de dragerfilms van polyethyleentereftalaat werd weggetrokken, zodat de gehele hoeveelheid van elke voor licht gevoelige laag op de dekfoelie achterbleef.

Daarna werden elk van de belichte oppervlakken van de voor licht gevoelige lagen aan een ontwikkeling onderworpen op eenzelfde wijze als in voorbeeld 7. De karakteristieke krommen voor de lichtgevoeligheid van deze films zijn weergegeven in fig. 7.

Uit fig. 7 blijkt, dat de voor licht gevoelige film van vergelijkend voorbeeld 2, die het tribenzylamine slechts in kleine hoeveelheid bevatte opmerkelijk minder goede voor licht gevoelige eigenschappen bezat dan voorbeeld 8, dat het tribenzylamine in een grote hoeveelheid bevatte. Voorbeeld 9 en vergelijkend voorbeeld 3

Onder toepassing van de oplossing met de volgende gewichtssamenstelling en dezelfde voorschriften als in voorbeeld 7 werd een gelaagde voor licht gevoelige film gemaakt. De natte bekleding van deze film had een dikte van 0,15 μm .

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
25	1,3-dibenzylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeelden 1 en 2 of 2)	0,015
	9,10-dichloorantraceen	0,025
	Triethyleenglycol-dimethacrylaat	7,0
	Polymethacrylaat	8,0
30	Trichlooretheen	150,0

De verkregen gelaagde film werd aan een gelijkmatige blootstelling aan licht over het gehele oppervlak vanaf de deklaagzijde onderworpen met een kwiklamp als lichtbron, waarbij een overmatige belichting werd uitgevoerd om de laag te harden en daardoor een sensibiliserende behandelingslaag te vormen.

Vervolgens werd de deklaag van deze gelaagde film weggetrokken en werd op het blootliggende oppervlak van de sensibiliserende behandelingslaag een voor licht gevoelige

8320092

laag met dezelfde samenstelling als de sensibiliserende behandelingslaag gelamineerd onder toepassing van een drukrol. Op een dergelijke wijze werd een voor licht gevoelige film met de opbouw, zoals weergegeven in fig. 3, verkregen.

5 Als laag voor de beeldvorming werd de bovenste voor licht gevoelige laag van deze voor licht gevoelige film via een wigplaat aan licht blootgesteld en werd, nadat de bovenste dragerfilm was weggetrokken het ontwikkelen uitgevoerd. De karakteristieke kromme voor de lichtgevoeligheid
10 van deze film is weergegeven in fig. 8.

Als vergelijkend voorbeeld werd een voor licht gevoelige film gemaakt, waarin niet een fotosensibiliserende behandelingslaag werd gevormd en werden het belichten en ontwikkelen van de film uitgevoerd. De karakteristieke
15 kromme voor de lichtgevoeligheid van deze film is weergegeven in fig. 8.

Voorbeeld 10

Onder toepassing van een oplossing met de volgende gewichtssamenstelling en dezelfde voorschriften als die in
20 voorbeeld 7 werd een gelaagde film bereid en werd verder zoals in voorbeeld 9 een voor licht gevoelige film bereid. Voor deze voor licht gevoelige film werd een sensibiliserend effect van $2^3 - 2^4$ maal waargenomen en werd de gamma-waarde (de gradient van de karakteristieke kromme voor de licht-
25 gevoeligheid) verminderd tot 1/2 of minder.

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
	1,3-dibenzylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeelden 1 en 2 of 2)	0,015
	9,10-dichloorantraceen	0,025
30	Tribenzylamine	0,9
	Triethyleenglycol-dimethacrylaat	7,0
	Polymethylmethacrylaat	8,0
	Trichlooretheen	150,0

Voorbeeld 11

35 Een harsoplossing met de volgende samenstelling werd op het gladde oppervlak van een gestreken spiegelpapier-vel een opbrenginrichting voor het bekleden met verf als een bekleding (natte bekledingsdikte van 0,15 mm) aangebracht en gedurende 30 min. bij 50°C gedroogd, waardoor een een aan

8320092

het oppervlak behandeld papiervel als beeldontvangend materiaal werd gevormd.

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
	Polymethylmethacrylaat	10
5	Triethyleenglycol-diacetaat	4
	Trichlooretheen	150

Daarna werd onder toepassing van de oplossing met de in voorbeeld 10 aangegeven samenstelling een gelaagde film bereid. De dekfoelie van deze film werd weggetrokken en een sensibiliserende behandelingslaag werd bij kamertemperatuur met behulp van een drukrol op het met hars beklede oppervlak van het boven beschreven beeldontvangende materiaal met de dragerfilm ervan naar boven gericht, gelamineerd, zoals weergegeven in fig. 4A. Vervolgens werd gedurende 10 sec. vanaf de zijde van de dragerfilm een belichting uitgevoerd onder toepassing van een ultra-hogedruk kwiklamp als lichte bron onder zodanige omstandigheden, dat de ultraviolet intensiteit aan het belichte oppervlak $2,4 \text{ mW/cm}^2$ was, waarna de dragerfilm werd weggetrokken. Verder werd, zoals weergegeven in fig. 4B op het blootliggende oppervlak van de sensibiliserende behandelingslaag een voor licht gevoelige laag met dezelfde samenstelling als de sensibiliserende behandelingslaag gelamineerd met behulp van een drukrol. Een wigplaat of een originele positieve fotografische film in continutint werd nauwkeurig in contact gebracht met de bovenste dragerfilm en met dezelfde ultraviolet intensiteit gedurende 4 sec. belicht.

Daarna werd de dragerfilm weggetrokken en werd het belichte oppervlak van de voor licht gevoelige laag aan eenzelfde ontwikkeling als in voorbeeld 7 onderworpen, zoals weergegeven in fig. 5A en fig. 5B. Op deze laag werd verder een voor licht gevoelige laag met dezelfde samenstelling als bovenstaand gelamineerd en deze laag werd vanaf de dragerfilmzijde gedurende 10 sec. aan licht blootgesteld voor het vormen van een beschermende laag. Daarna werd de dragerfilm weggetrokken en werd een glanzende monochromatische afdruk van goede kwaliteit met enigszins een relieffachtig voorkomen verkregen. De karakteristieke kromme voor de lichtgevoelig-

8320092

heid van de verkregen afdruk is weergegeven in fig. 9.

Voorbeeld 12

Op het oppervlak van de gladde zijde van een kunstdrukpapiervel werd een harsbekleding gevormd met
5 dezelfde samenstelling als in voorbeeld 10 en dit aan het oppervlak behandelde papier werd als een beeldontvangend materiaal gebruikt.

Vervolgens werden onder toepassing van een gelaagde voor licht gevoelige film met dezelfde samenstelling als
10 in fig. 10 en volgens de methoden, zoals weergegeven in fig. 4A tot fig. 5B het lamineren, belichten en ontwikkelen van de voor licht gevoelige lagen en de sensibiliserende behandelingslagen herhaald onder toepassing van in kleuren gescheiden originele positieve fotografische films in
15 continutint. De vorm (trichromatisch) en de opbouw van deze afdruk zijn in fig. 10 en tabel 1 weergegeven.

Tabel 1

	Positief origineel	Toner voor ontwikkeling	Belichtings-tijd	Laag	Verwijzing in fig.
20	-	-	10 sec.	Sensibiliserende behandelingslaag	10 7a
	Blauw(B)	Geel (G1)	4 "	Voor lichtgevoelige laag	3a
25	-	-	10 "	Sensibiliserende behandelingslaag	7b
	Groen (Gn)	Magenta (M)	4 "	Voor lichtgevoelige laag	3b
	-	-	10 "	Sensibiliserende behandelingslaag	7c
30	Rood (R)	Cyaan (C)	4 "	Voor lichtgevoelige laag	3c
	-	-	10 "	Beschermende laag	10

35 Als toners werden gestandaardiseerde kleurpigmenten afkomstig van E.I. Du Pont de Nemours and Company gepoe-derd en gebruikt. Indien de zwarte dichtheid van het beeld onvoldoende is kan men volstaan met een verdere trap voor het vormen van een zwarte toe te voegen.

8320092

Verder werd op dezelfde wijze als in voorbeeld 10 een beschermende laag gevormd, waardoor een glanzende meerkleurendruk van goede kwaliteit met enigszins een reliëfachtig voorkomen werd verkregen.

5 Voorbeeld 13

Indien de kleverigheid van de voor licht gevoelige laag bij kamertemperatuur relatief groot is, dat wil zeggen indien het gehalte aan polymeriseerbaar monomeer relatief groot is, is het voldoende, dat alleen de onderste laag de
10 sensibiliserende behandelingslaag is en is het door het herhalen van het lamineren en beeldsgewijs belichten van elke voor licht gevoelige laag alleen mogelijk een meerkleurendruk te verkrijgen.

Een harsachtige film werd op het gladde oppervlak
15 van een met vinyl gestreken papiervel voor het drukken op eenzelfde wijze als in voorbeeld 10 gevormd en dit werd als beeldontvangend materiaal gebruikt. Daarna werd onder toepassing van de oplossing met de volgende samenstelling en dezelfde methoden als in voorbeeld 7 (afgezien daarvan, dat de
20 natte bekledingsdikte 0,15 mm was) een gelaagde film voor een sensibiliserende behandelingslaag verkregen en deze werd op het boven beschreven beeldontvangende materiaal gelamineerd zoals weergegeven in fig. 4B.

	<u>Samenstelling</u>	<u>Gewicht (g)</u>
25	1,3-dihexadecylalloxazine (bereid volgens bereidingsvoorbeeld 2)	0,01
	9,10-dichloorantraceen	0,03
	Tribenzylamine	2,10
	Triethyleenglycol-dimethacrylaat	14,0
30	Polymethylmethacrylaat	8,0
	Trichlooretheen	150,0

Door de methode, zoals weergegeven in fig. 4B te herhalen werd een voor licht gevoelige laag op de sensibiliserende behandelingslaag gelamineerd. Verder werd een bescher-
35 mende laag op dezelfde wijze als in voorbeeld 10 gevormd, waardoor een glanzende meerkleurendruk van goede kwaliteit en rijk aan een reliëfachtig voorkomen werd verkregen. De opbouw van deze meerkleurendruk is aangegeven in tabel 2.

8320092

Tabel 2

	Positief origineel	Toner voor ontwikkeling	Belichtings- tijd	Laag
	-	-	20 sec.	Sensibiliserende behandelingslaag
5	Blauw (B)	Geel (G1)	15 "	Voor licht gevoe- lige laag
	Groen (Gn)	Magenta (M)	15 "	"
	Rood (R)	Cyaan (C)	15 "	"
	-	-	20 "	Beschermende laag

10

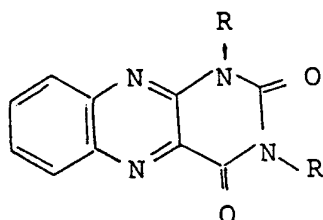
INDUSTRIELE TOEPASSINGSMOGELIJKHEID

Onder toepassing van de beeldvormende materialen volgens deze uitvinding is het nu mogelijk een in de praktijk geschikte fotografische snelheid of scheidend vermogen te
15 verkrijgen en verder een halftint (continutint) reproductie uit te voeren, die vergelijkbaar is met de zilverzoutfotografie. Op eenzelfde wijze als met fotografische materialen van het zilverzouttype is het dus nu mogelijk een lichtend
20 beeld op een beeldscherm van een actinische straling (ultra-violetlicht) ontwikkelende bron, zoals een kathodestraalbuis, een vezelbuis, een Braunse buis, enz. direkt op papier te registreren of te reproducieren zonder een omzetting in monochromatische halftintgebieden.

CONCLUSIES

1. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal bestaande uit een voor licht gevoelige samenstelling, die een alloxazine derivaat, dat beantwoordt aan de algemene formule

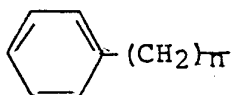
5



10

(waarin de resten R onderling gelijk of verschillend kunnen zijn en elk een alkylgroep met 1 tot 20 koolstofatomen of een fenylalkylgroep met de algemene formule:

15



(waarin n een geheel getal van 1 of meer aangeeft) voorstelt) als fotopolymerisatie-initieermiddel, een bindmiddel en een polymeriseerbaar kleverig makend monomeer bevat.

20

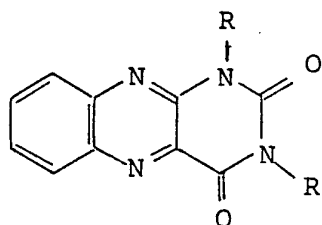
2. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 1, waarin de voor licht gevoelige samenstelling verder een tertiair amine bevat.

3. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal bestaande uit

25

(a) een geharde laag, die gevormd is door een samenstelling, die een alloxazine derivaat, dat beantwoordt aan de algemene formule

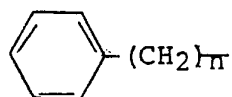
30



..... (I)

(waarin de resten R onderling gelijk of verschillen kunnen zijn en elk een alkylgroep met 1 tot 20 koolstofatomen of een fenylalkylgroep met de algemene formule:

35



8320092

(waarin n een geheel getal van 1 of meer aangeeft) voorstelt) als fotopolymerisatie-initieermiddel, een bindmiddel en een polymeriseerbaar kleverigmakend monomeer bevat, te harden en

5 (b) een voor licht gevoelige laag, die een alloxazine derivaat, dat beantwoordt aan de bovenstaande algemene formule (I), een bindmiddel, een polymeriseerbaar kleverigmakend monomeer en een tertiair amine bevat en op de geharde laag is gelamineerd.

10 4. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 1 of 3, waarin de voor licht gevoelige samenstelling verder een optisch bleekmiddel bevat.

5. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 1 of 3, dat verder een substraat omvat,
15 dat aan tenminste één oppervlak daarvan een voor zuurstof ondoordringbare film draagt, en waarbij hetzij de voor licht gevoelige samenstelling hetzij de geharde laag en de voor licht gevoelige laag op deze film zijn gelamineerd.

6. Lichtgevoelig beeldvormend materiaal volgens
20 conclusie 3, waarbij de geharde laag verder een tertiair amine bevat.

7. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 1 of 3, waarin het alloxazine derivaat kan worden verkregen door omzetting van alloxazine met een
25 alkyhalogenide bij aanwezigheid van kaliumcarbonaat.

8. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 1 of 3, waarin het alloxazine derivaat 1,3-dipentylalloxazine is.

9. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
30 volgens conclusie 1 of 3, waarin het alloxazine derivaat 1,3-didodecyl-alloxazine is.

10. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 1 of 3, waarin het alloxazine derivaat 1,3-dibenzylalloxazine is.

35 11. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 1 of 3, waarin het alloxazine derivaat 1,3-dihexadecylalloxazine is.

12. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal

8320092

volgens één der conclusies 2, 3 en 6, waarin het tertiaire amine een aromatisch tertiair amine, zoals tribenzylamine, trifenetylamine is.

13. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
5 volgens één der conclusies 2, 3 en 6, waarin het tertiaire amine een alifatisch tertiair amine, zoals een trialkylamine, een trihydroxyalkylamine, een triacyloxyamine, is.

14. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
10 volgens conclusie 1 of 3, waarin de mengverhouding van het bindmiddel tot het polymeriseerbare kleverig-makende monomeer in het gewichtstraject van 10:1 tot 1:10 ligt.

15. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
volgens conclusie 1 of 3, waarin het gehalte van het alloxazine derivaat in het traject van 0,01 tot 15 gew.delen, betrokken op 100 gew.delen van de totale hoeveelheid van het bindmiddel en het polymeriseerbare kleverigmakende monomeer, ligt.

16. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
20 volgens één der conclusies 2,3 en 6, waarin het gehalte aan tertiair amine 0,5 tot 15 gew.delen, betrokken op 100 gew.delen van de totale hoeveelheid van het bindmiddel en het polymeriseerbare kleverigmakende monomeer, is.

17. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
25 volgens conclusie 1 of 3, waarin het bindmiddel een polymeer, zoals een cellulosederivaat, een polyacrylester of polymethacrylester is.

18. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
30 volgens conclusie 1 of 3, waarin het polymeriseerbare kleverigmakende monomeer een verbinding is, die een dubbele binding van het acryl- of methacryltype bezit, zoals een acrylester of een methacrylester.

19. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
35 volgens conclusie 18, waarin het polymeriseerbare kleverigmakende monomeer een verbinding is, die twee of meer dubbele bindingen van het acryl- of methacryltype in het molecuul bevat.

20. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal
volgens conclusie 5, waarbij het substraat bestaat uit een

8320092

poreus materiaal, zoals papier.

21. Voor licht gevoelig beeldvormend materiaal volgens conclusie 5, waarin de film bestaat uit een polyacrylaat, een acrylcopolymeer, polyvinylacetaat, een polyvinylacetaatcopolymeer, polyvinylacetaat of een cellulose-
5 ester.

22. Voor licht gevoelige samenstelling, gebruikmakende van het voor licht gevoelige beeldvormende materiaal volgens één der conclusies 1,3 en 5, dat een pigment of een
10 kleurende stof gehecht bevat aan niet-belichte gebieden van het voor licht gevoelige materiaal, dat ^{aan} één partiele blootstelling aan licht is onderworpen.

23. Voor licht gevoelige samenstelling volgens conclusie 22, die een aantal lagen bezit, waaraan een
15 pigment of een kleurende stof is gehecht.

8320092

FIG. 1

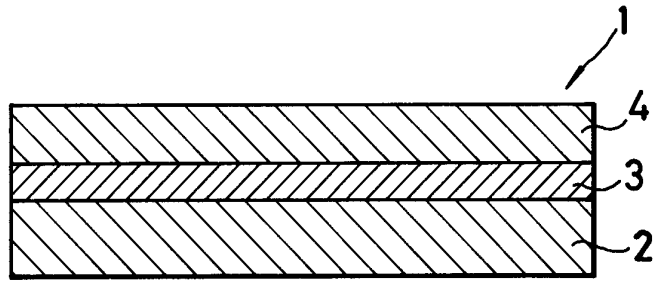


FIG. 2A

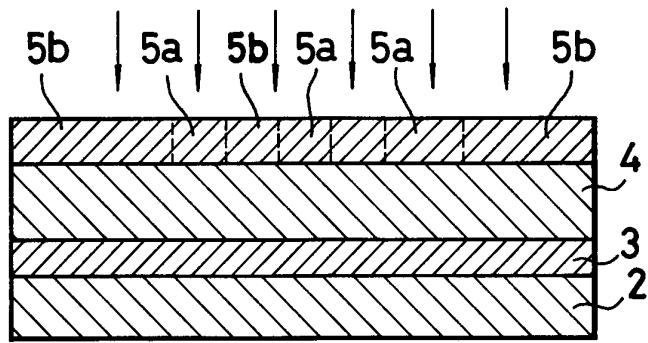


FIG. 2B

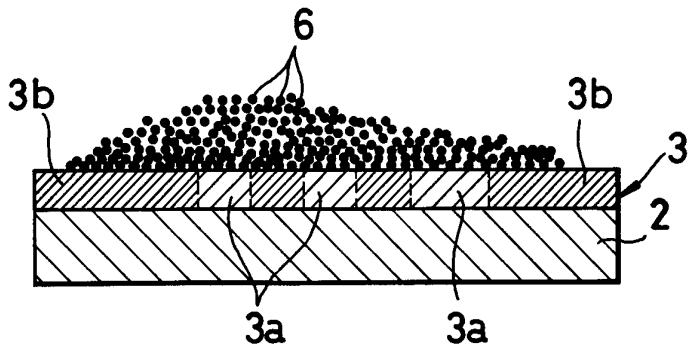
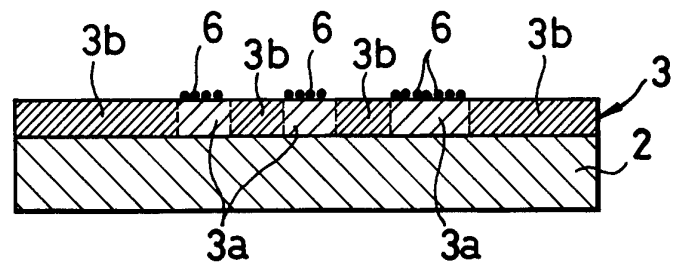


FIG. 2C



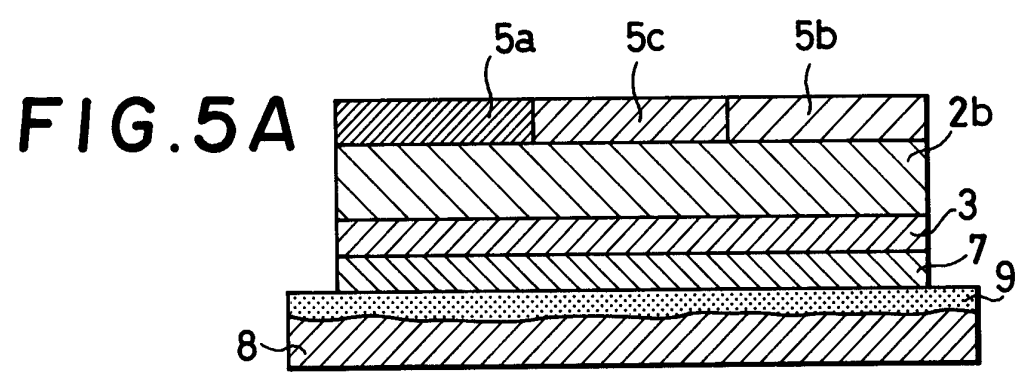
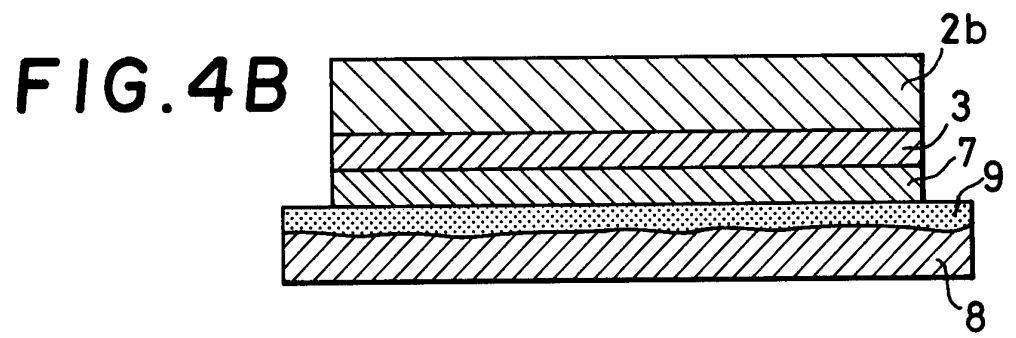
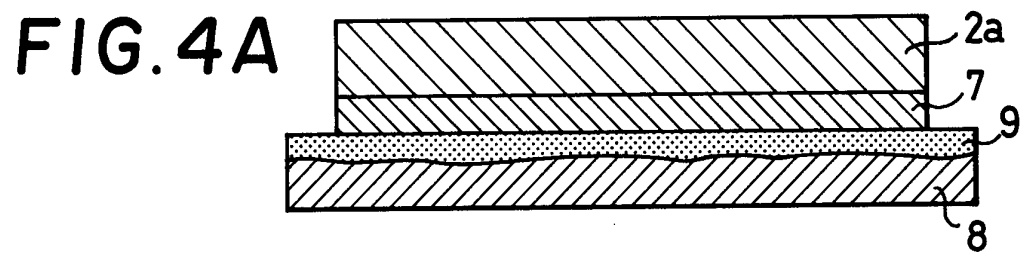
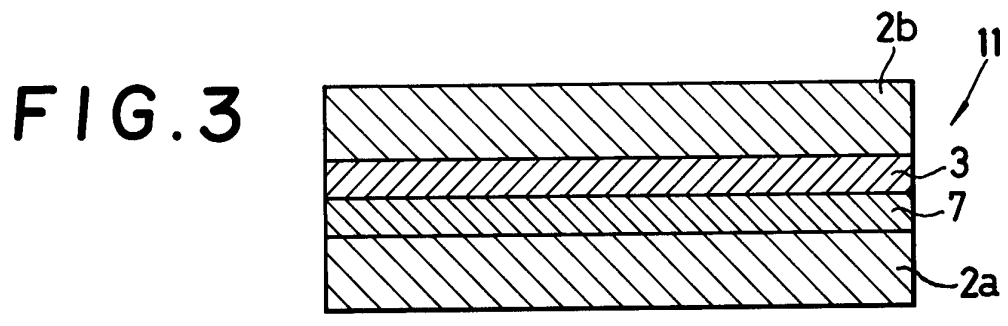


FIG. 5B

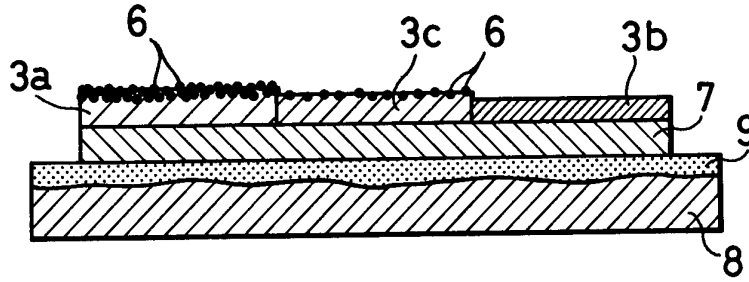
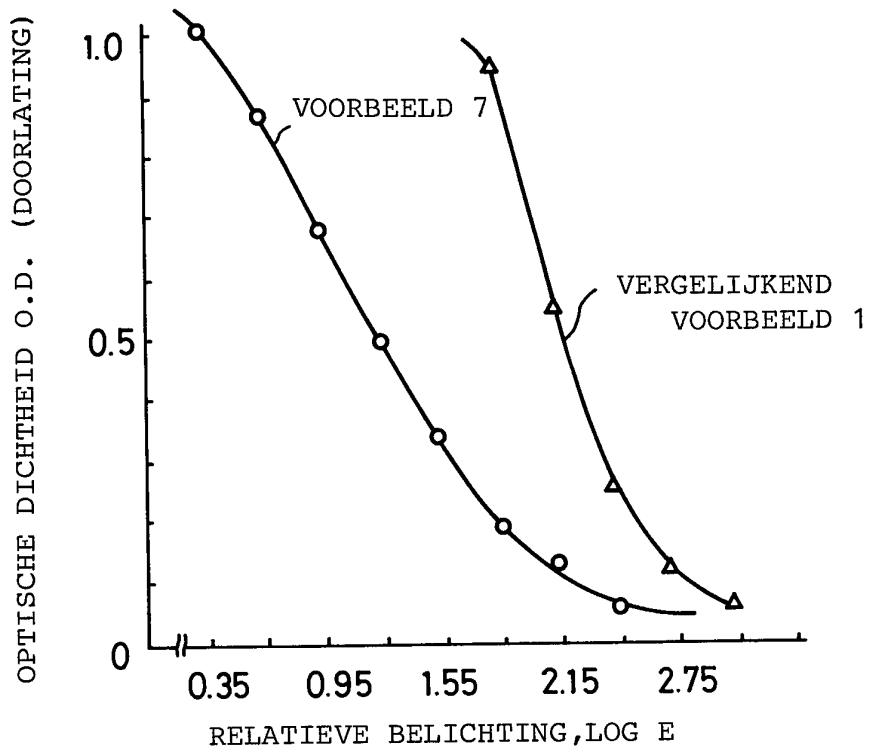
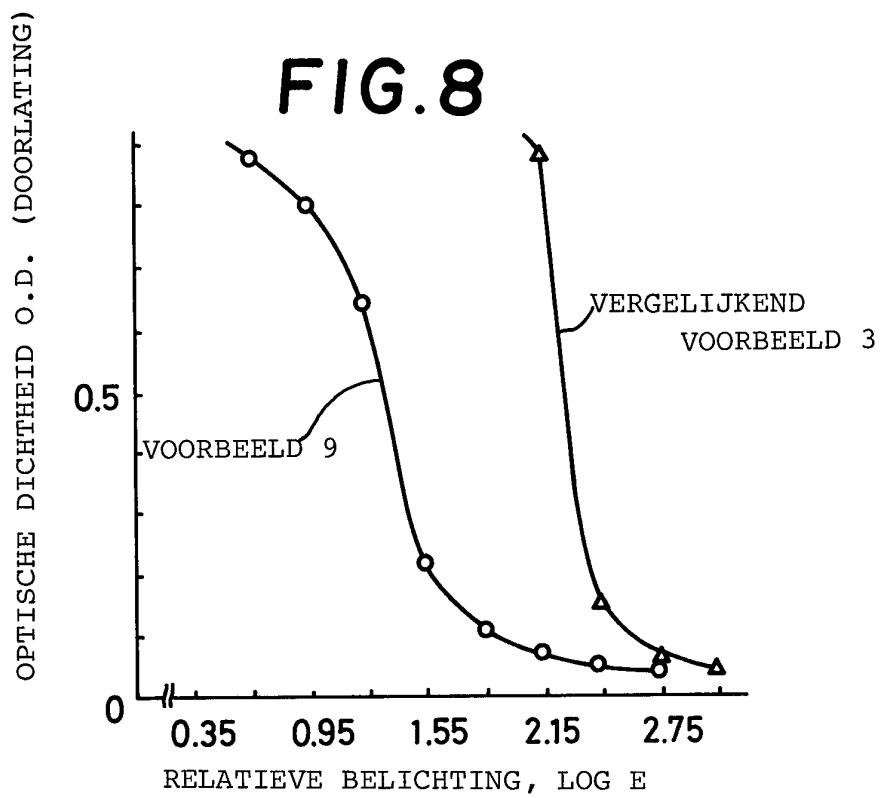
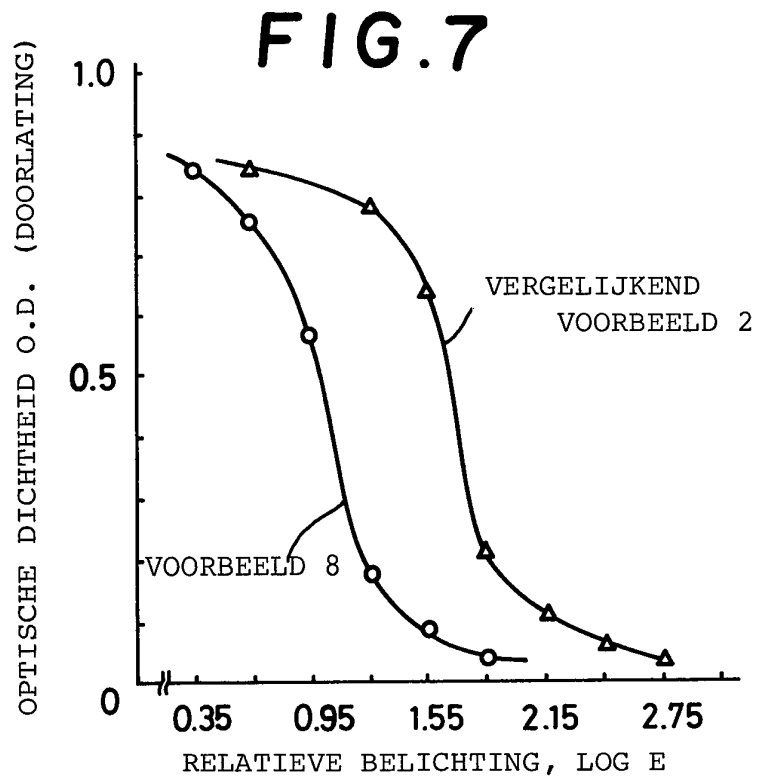


FIG. 6





OPTISCHE DICHTHEID O.D. (TERUGKAATSING)

FIG.9

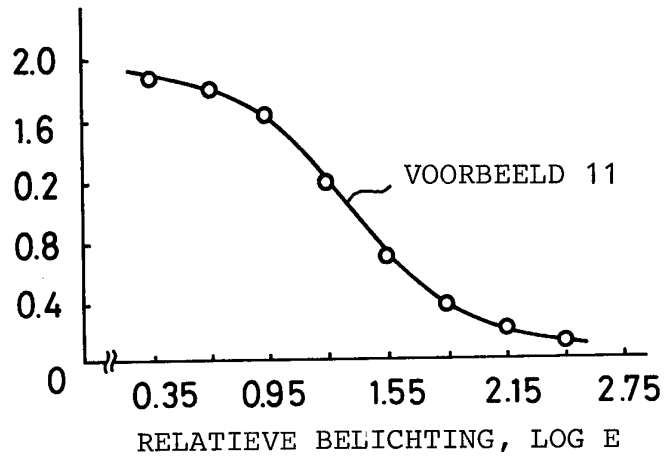


FIG.10

