



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

205008

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 18 09 75
(21) (PV 6333-75)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 09 74
(40 949/74) Velká Británie

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 12 83

(51) Int. Cl.³
G 07 D 207/26//
G 03 C 5/24

(72)
Autor vynálezu

WATKINSON LEONARD JAMES, LEEDS a LAWSON LESLIE EDWARD,
ORPINGTON (Velká Británie)

(73)
Majitel patentu

VICKERS LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Způsob vytváření vrstvy fotopolymerní, exponované v konfiguraci obrazu

1

Vynález se týká způsobu vytváření vrstvy fotopolymerní, exponované v konfiguraci obrazu. Fotopolymer je citlivý na světlo.

Vrstvy tohoto typu se široce užívají při vytváření obrazů ve velkém množství substrátů při výrobě různých produktů, například leptů, tištěných spojů a tiskových desek. Zvláště důležitým oborem pro aplikaci vynálezu je výroba litografických tiskových desek, přestože způsob podle vynálezu může být užit i při výrobě jiných typů tiskových desek, například pro knihtisk, kde obraz je vyleptán v reliéfu a pro výrobu tištěných spojů, integrovaných obvodů apod.

Tisk na různých materiálech jako je papír, karton, plastické hmoty a kov se přesto provádí litografickým způsobem. Při litografickém tisku se užívá zvláštní tiskové desky, která se navlhčí vodou a pak selektivně přijímá inkoust pro olejotisk nebo několik inkoustů tohoto typu, které se nanášejí pomocí válců a pak se přenáší přímo nebo nepřímo na papír nebo jiný materiál, který má být potisknut. Litografická deska je jinak známa pod názvem deska pro plošný tisk. Jde o to, že přenášený obraz na litografické tiskové desce nevystupuje nad povrch této desky ani nezasahuje pod její povrch. To je hlavní rozdíl tohoto způsobu tisku proti druhým dvěma hlavními způsobům, a to knihtisku a hlu-

2

botisku. Při knihtisku jsou písmena nebo tvary vyvýšeny nad plochu desky, při hlubotisku naopak jsou písmena a tvary vyhloubeny a zasahují pod povrch tiskové desky. Při litografii musí tisková deska mít povrch s vhodnými vlastnostmi, které dovolují přilnutí inkoustu pro olejotisk ke zvoleným oblastem, oproti tomu nesmí tento inkoust Inout k čistým oblastem, takže je velmi důležitá správná volba materiálu pro výrobu litografických desek. Je také důležité, aby deska i ostatní materiály byly vyrobeny správným způsobem, jinak se nedosáhne olejofilních a hydrofilních vlastností obrazové části a neobrazové části.

V průběhu posledních let došlo ke změně při výrobě litografických desek ve prospěch fotografických metod. Dříve se běžně užívalo přírodních koloidů k senzitivaci desek, které obsahovaly dvojchroman, na ně se užívá dvou systémů pro metodu, která pracuje na podkladě negativu. Jeden z těchto systémů používá desku, citlivou na světlo s obsahem diazopryskyřice, která vytváří velmi tenkou vrstvu na povrchu kovové podložky, která je obvykle vyrobena z hliníku. Při druhém z těchto systémů se užívá desky, která je citlivá na světlo a sestává z podložky, povlékané tlustší vrstvou polymeru, který je rovněž citlivý na světlo, například

cinnamoylované pryskyřice. Tyto na světlo citlivé polymery pracují na podkladě negativu, to znamená, že jsou tvrditelné světlem a je možno je definovat jako polymery, které obsahují větší počet skupin se strukturou $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$. Takovými fotopolymery jsou například látky, popsané v britských patentových spisech číslo 695 197, 794 572, 813 605, 838 547, 846 908, 913 764, 921 530, 949 919, 966 296, 966 297, 1 112 277, 1 117 197, 1 311 692, 1 313 390, 1 314 689, 1 317 818, 1 338 020, 1 341 004, 1 350 351, 1 353 501, 1 363 214, 1 377 740, 1 377 747, 1 378 535 a v celé řadě dalších publikací.

Tyto fotopolymerní systémy se pak nanáší na desky, citlivé na světlo jako negativně působící fotopolymery, jichž se týká způsob podle vynálezu.

Na světlo citlivé desky na podkladu těchto fotopolymerních systémů sestávají z podložky, jejíž povrch je úplně pokryt vrstvou polymeru, citlivého na světlo. Podložka je obvykle vyrobena z kovu, který může být zrnitý a může být podroben anodizaci ke zlepšení svých vlastností. Polymerní vrstva se exponuje v konfiguraci obrazu světlu při použití vhodného negativu. Ty části polymeru, které jsou zasaženy světlem se vytvrdí. Exponovaná deska se pak dále zpracovává tak, že se z oblastí, které nebyly světlem zasaženy odstraní polymer, to znamená, že se deska určitým způsobem vyvolává, čímž dojde k odhalení podložky v částech, které nebyly zasaženy světlem a deska je současně desenzitizována.

Polyvinylcinnanát je typickým příkladem fotopolymerního systému, jehož se týká způsob podle vynálezu. Tyto a podobné na světlo citlivé polymery, které často obsahují ještě příměs zcitlivujících látek a barviv se vyvíjí tak, že se užije vývojky, obsahující jedno nebo více vhodných organických rozpustidel. Použití vývojky rozpouští polymer v oblastech, které nebyly zasaženy světlem, nerozpouští však vytvrzený polymer v oblastech, které byly světlem zasaženy. Desenzitizace podložky se provádí tradičním způsobem při použití materiálů, které tvoří filmy nebo vrstvy a reagují s povrchem kovu. Těmito materiály jsou známé koloidní desenzitizátory, například arabská guma nebo sodná sůl karboxymethylcelulózy nebo kyseliny, například kyselina fosforečná.

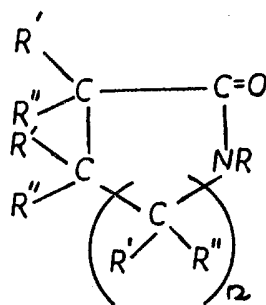
Svrchu uvedené provedení u litografické desky umožňuje průmyslovou výrobu těchto desek a uživatelům umožňuje rychle a ekonomicky získat litografické desky. Pomocí těchto desek je možno provést 50 000 i více dobrých kopií. Při použití vhodné kovové podložky je možno z jediné desky získat až 400 000 dobrých kopií.

Volba organického rozpustidla pro použití jako vývojky není jednoduchá vzhledem k řadě omezení, která existují. Je-li rozpustidlo příliš účinné, dojde k zeslabení obrazu i v oblastech polymeru, které byly zasaženy světlem. Je-li rozpustidlo příliš slabé, nedoj-

de k dostatečnému odstranění polymeru z oblastí, které světlem nebyly zasaženy. Mimoto v případě, že se rozpustidlo příliš rychle odpařuje při teplotě místnosti, je jeho použití nepohodlné a nákladné, mimoto je toto rozpustidlo toxické a nelze jej použít. Konečně je obvykle nutné užít jako jednu ze složek vývojky kyselinu, což znamená, že ostatní použitá rozpustidla nesmí být hydrolyzovatelná zvolenou kyselinou.

Všechna běžně užívaná organická rozpustidla mají jednu nebo několik ze svrchu uvedených nevýhod. Například cyklohexanon je toxický a má nepříjemný zápach, zejména ve vyšších teplotách. Tetrahydrofurfurylalkohol není toxický, není však dostatečně účinný. Butyrolakton není toxický, je však snadno hydrolyzovatelný za přítomnosti kyseliny. Methoxybutylacetát je toxický, má nepříjemný zápach a je hydrolyzovatelný kyselinou. 2-methoxyethylacetát je toxický, má nepříjemný zápach a je hydrolyzovatelný za přítomnosti kyselin. Dimethylformamid je velmi toxický.

Předmětem vynálezu je tedy způsob vytváření vrstvy fotopolymeru, exponované v konfiguraci, například fotopolymerizovatelného esteru pryskyřice jako poly(vinylcinnamátu) nebo cinnamoylované epoxidové pryskyřice, při kterém se selektivně odstraňují neosvětlené oblasti vrstvy působením vývojky, která obsahuje alespoň 50 % hmotnostních organického rozpouštědla, popřípadě až 5 % hmotnostních kyseliny, například anorganické kyseliny jako kyselina fosforečná nebo chlorovodíková nebo organické karboxylové kyseliny, například kyseliny octové, mléčné, glykolové nebo α -pentenové, až 20 % hmot. smáčedla, například kondenzátu polyoxyethylenetheru, sodné soli alkylované kyseliny naftalensulfonové nebo nonylfenylethylenoxidu, až 50 % hmotnostních inertního ředidla, například vody, ethanolaminu nebo 2-ethoxyethanolu a až 50 % hmotnostních dalších organické kapaliny, například tetrahydrofurfurylalkoholu, 2-methoxymethylacetátu nebo γ -butyrolaktonu, po dobu, dostatečnou k selektivnímu odstranění neexponovaných oblastí, s ohledem na teplotu vývojky, ve tmě, vyznačující se tím, že organickým rozpouštědlem je laktam obecného vzorce I



(1)

kde

n znamená celé číslo 1, 2 nebo 3,

R znamená atom vodíku, methyl, ethyl, vinyl, isopropyl, butyl, pentyl, fenyl, tolyl, acetyl, nebo cyklohexyl,

R' znamená atom vodíku, methyl, ethyl nebo propyl a

R'' znamená atom vodíku.

Předností způsobu podle vynálezu oproti dříve známým postupům je skutečnost, že při jeho provádění nedochází ke vzniku toxických výparů a tím k ohrožení personálu vzhledem k tomu, že užitý laktam není toxický. Mimoto je vyvíjení rychlé a kvalita tisku velmi dobrá.

Příkladem γ -laktamů jsou 2-pyrrolidinon (teplota tání 25 °C) a jeho hydrát (teplota tání 35 °C), 1-methyl-2-pyrrolidinon, 5-methylpyrrolidinon (teplota tání 41 °C), 1-vinyl-2-pyrrolidinon, 1-ethyl-2-pyrrolidinon, 1-isopropyl-2-pyrrolidinon, 1-n-butyl-2-pyrrolidinon, 1-pentyl-2-pyrrolidinon, 1-fenyl-2-pyrrolidinon (teplota tání 68 °C), 1-(p-tolyl)-2-pyrrolidinon (teplota tání 88,5 °C), 1-acetyl-2-pyrrolidinon a 1,5-dimethyl-2-pyrrolidinon. Příklady δ -laktamů jsou 2-piperidon o teplotě tání 39 °C, 1-methyl-2-piperidon, 3-methyl-2-piperidon (teplota tání 53 °C), 3-ethyl-2-piperidon (teplota tání 68 °C), 3-n-propyl-2-piperidon (teplota tání 59 °C) a 6-n-propyl-2-piperidon (teplota tání 84 °C). Příkladem ϵ -laktamu je 6-hexanolaktam. Je zřejmé, že v případě, že laktam je pevný při teplotě místnosti, je nutno jej změnit před použitím na kapalinu zahřátím nebo rozpuštěním.

Zvláště výhodnými laktamy jsou 1-methyl-2-pyrrolidinon, 1-butyl-2-pyrrolidinon, 1-cyklohexyl-2-pyrrolidinon, 2-pyrrolidinon, 1-vinylpyrrolidinon a ϵ -kaprolaktam. Tyto laktamy mají zvláště vhodné vlastnosti při odstraňování oblastí, nezasažených světlem, z tohoto důvodu je možno jej užít ve zředěné formě, přitom tyto látky nezpůsobují nežádoucí nabobtnání vytvrzeného polymeru v oblastech, které byly světlem zasaženy. 1-methyl-2-pyrrolidinon je zvláště výhodný, protože je netoxický, má malý tlak par a zanedbatelný zápach. Je stálý v kyselém prostředí.

V případě, že vývojka obsahuje ještě kyselinu, může jít o anorganickou kyselinu, například kyselinu fosforečnou, sírovou nebo chlorovodíkovou nebo o organickou karboxylovou kyselinu, zejména monokarboxylovou kyselinu, jako kyselinu octovou, nebo o hydroxykarboxylovou kyselinu, jako o kyselinu mléčnou nebo glykolovou, nebo o nenasycenou karboxylovou kyselinu, jako o kyselinu α -pentenovou. Množství kyselin je 1 až 5 % objemových, vztaheno na objem použitého laktamu, s výhodou je toto množství takové, že hodnota pH vývojky je 2 až 6.

Přítomnost jednoho nebo více smáčedel je výhodná pro dobrý rozptýl vývojky a k udržení vývojky v suspenzi, jakmile dojde i k rozpuštění polymeru i pigmentu v případě,

že fotopolymer tento pigment obsahuje. Příkladem vhodného smáčedla jsou přípravky Texofor FP 85 až 65 A9P (polyoxyethylenethery ve formě kondenzátů), dále Perminol BX (sodná sůl alkylované kyseliny naftylen-sulfonové), Aerosol OT a Tergitol MP (nonylfenylethylenoxid ve formě kondenzačního produktu).

V případě, že vývojka obsahuje inertní ředidlo, může jít například o vodu, ethanolamin, ethylenglykolmonoethylether-(2-ethoxyethanol), ethylenglykol, diethylenglykol, diethylenglykolmonoethylether, například 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, diacetonalkohol, isopropanol nebo jinou kapalinu, která v případě, že by byla užitá sama o sobě, nemá žádný rozpouštěcí účinek na vrstvu, exponovanou v konfiguraci obrazu.

V případě, že vývojka obsahuje další organickou kapalinu, která je selektivním rozpustidlem pro neosvětlené oblasti, může jít o jakékoli organické kapalně rozpustidlo, které se běžně užívá jako vývojka při použití fotopolymeru. Příkladem těchto organických rozpustidel může být 2-methoxyethylacetát, γ -butyrolakton, tetrahydrofurylalkohol, n-propylalkohol a methoxybutylacetát.

Způsob podle vynálezu je velmi dobře použitelný pro vrstvy fotopolymeru, exponované v konfiguraci obrazu, zejména v tom případě, že fotopolymery obsahují větší počet skupin o struktuře $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$, tak jak bylo popsáno ve svrchu zmíněných publikacích. Specifickými příklady použitelných fotopolymerů jsou fotopolymerovatelné pryskyřice ve formě esterů, odvozené například od polymerů s obsahem volných hydroxylových skupin, jako je polyvinylalkohol nebo epoxidové pryskyřice a nenasycených karboxylových kyselin, jako je kyselina skořicová.

Při provádění způsobu podle vynálezu se deska, citlivá na světlo a sestávající z vrstvy fotopolymeru na povrchu podložky exponuje aktinickému záření v konfiguraci obrazu. Pak se exponovaná vrstva vyvíjí nanesení vývojky po určitou dobu, dostatečnou k odstranění užitého polymeru z neosvětlených částic. Přitom je možno využít jemného mechanického smývání z těchto oblastí. Vývojka je dostatečně účinná k tomu, aby mohla být užitá při teplotě místnosti, v případě potřeby je však možno ji užít při vyšší teplotě až do 50 °C. Vývojku je možno nanést jednou nebo několikrát, po úplném odstranění neosvětlených částic se pak stanou hydrofilní části podložky, z nichž byl odstraněn polymer. Pak se deska suší, po usušení je na ní zřejmý obraz, vzniklý vytvrzením polymeru v osvětlených částech.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady, v nichž jsou všechny díly hmotnostní, není-li jinak uvedeno.

Příklad 1

Přípravkem Super Sensalith předem sensitizovaná tisková deska typu Howson-Al-

graphy, sestávající z podložky z anodizovaného hliníku, na níž je nanесena vrstva fotopolymerního z cinnamoylované epoxidové pryskyřice se uvede ve styk s fotografickým negativem a exponuje se světlem, vysílaným z uhlíkové obloukové lampy 5 minut. Pak se deska dále zpracovává 30 sekund působením 1-methyl-2-pyrrolidinonu. Pak se desenzitizuje roztokem, který obsahuje 46 % objemových vody, 50 % objemových arabské gumy, 0,9 % objemových přípravku Perminal BX, 2 % objemová kyselého fosforečnanu amonného a 1,1 % objemových kyseliny fosforečné.

Po zvlhčení výsledné desky vodou a po nanесení inkoustu pro olejotisk byl získán dobře ohraničený obraz.

Příklad 2

Byl opakován postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že předem senzitivovaná deska sestávala z podložky z anodizovaného hliníku s povlakem přípravku Waycoat photoresist. Waycoat photoresist obsahuje fotopolymer typu poly(vinylcinnamát). Při použití takto zpracované desky byl získán velmi dobrý obraz.

Příklad 3

Byl opakován postup podle příkladu 1 se stejným uspokojivým výsledkem, přičemž byla užita vývojka následujícího složení:

1-methyl-2-pyrrolidinon	5 dílů
4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon (ředidlo)	4,6 dílů
kyselina fosforečná (specifická hmotnost 1,750)	0,4 dílů

Příklad 4

Deska Super Sensalith (Howson-Algraphy) byla automaticky zpracovávána v přístroji Howson-Algraphy po expozici fotografickým negativem při použití pulzujícího xenonového světelného zdroje. Při desenzitizaci v uvedeném přístroji bylo užito 10% vodného roztoku polyakrylamidu, jakož vývojky bylo užito následujícího roztoku:

1-methyl-2-pyrrolidinon	6 dílů
tetrahydrofurfurylalkohol	3 díly
Texofor 65A9P (Glovers Chemicals Ltd)	1 díl
kyselina sírová	0,2 dílu
Waxolinová modř AS. (ICI Ltd)	0,1 dílu

Texofor 65A9P je smáčedlo, které sestává z polyoxyethylenetheru ve formě kondenzá-

tu o vzorci $R.O.(C_2H_4O)_nH$, kde R je alifatická skupina s dlouhým řetězcem.

Pomocí takto zpracované desky bylo možno získat sytě černý tisk při použití jako litografické desky. Teplota rozpustidla v příslušném číslu použitého přístroje byla 24 °C.

Příklad 5

Byl opakován způsob podle příkladu 4 s obdobným výsledkem s tím rozdílem, že teplota vývojky byla 40 °C. V pracovním prostoru nebylo možno požadovat žádný nepříjemný zápach, vyvíjení postupovalo rychleji.

Příklad 6

Deska, citlivá na světlo byla vyrobena tak, že podložka ze zrnitého a anodizovaného hliníku byla opatřena povlakem cinnamoylované epoxidové pryskyřice, citlivé na světlo, v množství 0,5 g/m². Po důkladném usušení byla deska uvedena ve styk s negativem na 1,5 minuty při použití rtuťové lampy.

Deska byla rozdělena na 4 části, z nichž každá byla vyvolána následujícím způsobem:

- A — vyvoláno 1-butyl-2-pyrrolidinonem při 22 °C,
- B — vyvoláno 1-cyklohexyl-2-pyrrolidinonem při 50 °C,
- C — vyvoláno 2-pyrrolidinonem při 50 °C,
- D — vyvoláno 1-vinyl-2-pyrrolidinonem při 22 °C.

Všechny části byly desenzitizovány desenzitizačním roztokem z příkladu 1 a za vlhka na ně byl nanесen černý inkoust pro olejotisk. Ve všech případech bylo dosaženo velmi dobrého tisku.

Příklad 7

Byla provedena celá řada pokusů, určených ke zjištění, do jaké míry je možno zředit vhodný laktam k dosažení hospodárnosti bez snížení jeho účinku.

Byl opakován způsob podle příkladu 1 při použití následujících vývojek. V každém z uvedených příkladů bylo dosaženo velmi dobrého tisku.

- A — 9 dílů 1-methyl-2-pyrrolidinonu a 1 díl vody,
- B — 8 dílů 1-methyl-2-pyrrolidinonu a 2 díly ethanolaminu,
- C — 6,5 dílů 1-methyl-2-pyrrolidinonu a 3,5 dílů ethanolaminu,
- D — 10 dílů 1-methyl-2-pyrrolidinonu a 9 dílů 2-ethoxyethanolu,

E — 6 dílů 1-methyl-2-pyrrolidinonu a 4 díly 2-(2-ethoxyethoxy)ethanolu,

F — 10 dílů 1-methyl-2-pyrrolidinonu a 9 dílů 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanonu.

Způsob podle příkladu 1 byl opakován také při použití laktamů spolu s 2-methoxyethylacetátem na jedné straně a γ -butyllaktamem na druhé straně. V obou těchto případech bylo také dosaženo velmi dobrého tisku.

Příklad 8

Byl proveden postup podle příkladu 4 s tím rozdílem, že vývojkou byl teplý roztok 10 dílů ϵ -kaprolaktamu v 9 dílech 2-ethoxyethanolu. Bylo dosaženo obdobných výsledků.

Příklad 9

Byl opakován postup podle příkladu 1, s tím rozdílem, že jako litografické desky bylo užito desky LNL (Kodak Limited). Tato deska pracuje na podkladě negativu a sestává z podložky, opatřené vrstvou fotopolymery. Bylo dosaženo velmi dobré kvality obrazu.

Příklad 10

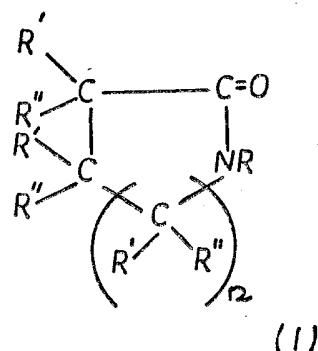
Přední strana nepoužité zinkové desky (S.D. Syndicate Ltd.) byla očištěna a potažena vrstvou KPR (Kodak Limited). KPR je fotopolymer, a to, poly(vinylcinnamát). Po usušení byla výsledná na světlo citlivá deska exponována aktinickému záření přes kontrastní negativ několik minut, načež byla vyvíjena při použití 1-methyl-2-pyrrolidinonu a znovu usušena. Obraz, který zůstal na desce po vyvíjení byl odolný proti laktamům kyselinou dusičnou. Při použití této desky bylo možno dosáhnout velmi dobrého reliéfového obrazu. Výsledkem byla deska pro knihtisk.

Příklad 11

Hladká část měděné desky, tak jak se běžně užívá k výrobě tištěných obvodů byla povlékána přípravkem Waycoat photoresist. Výsledná na světlo citlivá deska byla exponována přes negativ elektronického obvodu a vyvolána roztokem s obsahem 10 dílů 1-methyl-2-pyrrolidinonu a 8 dílů isopropylalkoholu jako ředidla. Po vyvolání byl získán dobrý obraz, odolný proti leptání.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vytváření vrstvy fotopolymery, exponované v konfiguraci obrazu, například fotopolymerizovatelného esteru pryskyřice, jako poly(vinylcinnamátu) nebo cinnamoylované epoxidové pryskyřice, při kterém se selektivně odstraňují neosvětlené oblasti vrstvy působením vývojky obsahující alespoň 50 % hmotnostních organického rozpouštědla, popřípadě až 5 % hmotnostních kyseliny, například anorganické kyseliny jako kyselina fosforečná nebo chlorovodíková nebo organické karboxylové kyseliny, například kyseliny octové, mléčné, glykolové nebo α -pentonové, až 20 % hmotnostních smáčedla, například kondenzátu polyoxyethylenetheru, sodné soli alkylované kyseliny naftalensulfonové nebo nonylfenylethylenoxidu, až 50 % hmotnostních inertního ředidla, například vody, ethanolaminu nebo 2-ethoxyethanolu a až 50 % hmotnostních další organické kapaliny, například tetrahydrofurfurylalkoholu, 2-methoxymethylacetátu nebo γ -butyrolaktanu, po dobu, dostatečnou k selektivnímu odstranění neexponovaných oblastí, s ohledem na teplotu vývojky, ve tmě, vyznačující se tím, že organickým rozpouštědlem je laktam obecného vzorce I



kde

n znamená celé číslo 1, 2 nebo 3,

R znamená atom vodíku, methyl, ethyl, vinyl, isopropyl, butyl, pentyl, fenyl, tolyl, acetyl nebo cyklohexyl,

R' znamená atom vodíku, methyl, ethyl nebo propyl a

R'' znamená atom vodíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že laktamem je 1-methyl-2-pyrrolidinon.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že laktamem je 1-butyl-2-pyrrolidinon, 1-cyklohexyl-2-pyrrolidinon, 2-pyrrolidinon, 1-vinyl-2-pyrrolidinon nebo ϵ -kaprolaktam.