



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219837
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 03 03 81
(21) (PV 6327-81)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 10 85

(51) Int. Cl.³
C 03 F 212/08
C 08 F 222/08

(75)

Autor vynálezu

KUDRNA STANISLAV ing. CSc., POLÁČEK KAREL, PARDUBICE

(54) Způsob výroby kopolymerů styrenu

1

Vynález se týká způsobu výroby kopolymerů, vzniklých kopolymerací styrenu nebo jeho derivátů a α, β -etylenicky nenasycených dibasických kyselin nebo jejich anhydridů, určených k ovrstvování světlocitlivých desek tiskových, zejména pro ofsetový tisk, nebo desek určených k vytvoření tištěných spojů v elektrotechnickém průmyslu.

Ke zhotovení tiskových forem pomocí negativní tiskové předlohy se používá světlocitlivé látky, jejíž aktivní složkou je albumin, sensibilizovaný dvojchromanem amonným. Skladovatelnost takto vytvořených desek je pouze několik hodin a tisková výdržnost maximálně 5000 až 7000 výtisků. Rovněž se používá látek, jejichž aktivní částí jsou deriváty celulózy, zejména pak jantar celulózy, síťovaný metylmetakrylát nebo metylakrylát, případně deriváty kyseliny skořicové, ve spojení s polyvinylalkoholem. Společným nedostatkem takto vzniklých desek je především nutnost jejich vyvolávání v organických rozpouštědlech, což je nevýhodné vzhledem k manipulaci a pracovnímu prostředí. Dalším nedostatkem je inhibice systému vzdušným kyslíkem, zejména při světelné expozici, která znehodnocuje ostrost vyvolaného reliéfu. Tisková

2

výdržnost takto vyrobených desek je cca 35 000 až 40 000 výtisků.

Použití jako základní složky vrstvy kopolymeru styrenu a maleinanhydridu, případně kopolymeru styrenu s jinou α, β -etylenicky nenasycenou kyselinou nebo jejím derivátem, bylo dosud předmětem laboratorních zkoušek, neboť dává perspektivu použití k vyvolání reliéfu slabých vodných roztoků alkálií. V tomto případě se však dosud objevoval silně rušivý moment právě v samotném působení zředěných vodných roztoků alkálií, kdy některé neosvětlené části kopolymeru jsou obtížně rozpustné i ve více koncentrovaných roztocích alkálií a obtížně se vymývají, jejich rozpouštění probíhá rychlostí, srovnatelnou s rychlostí bobtnání osvětleného a zesíťovaného kopolymeru. Naopak některé nízkomolekulární podíly kopolymeru se rozpouštějí velmi lehce i po osvětlení a zesíťování ve vyvolávacím roztoku a způsobují deformaci kresby a přetlačení jemných tiskových detailů.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby kopolymerů styrenu nebo jeho derivátů a α, β -etylenicky nenasycených dibasických kyselin nebo jejich anhydridů, určených k ovrstvování světlocitlivých desek, který je předmětem vynálezu a jehož pod-

stata spočívá v tom, že se 1 hmotnostní díl směsi styrenu nebo jeho derivátu a α,β -etylenicky nenasyčené dibasické kyseliny nebo jejího anhydridu, například maleinanhydridu nebo kyseliny itakonové, v molárním poměru 0,8 : 1 až 1,2 : 1 smísí se 6 až 12 hmotnostními díly ketonu, například acetonu nebo cyklohexanonu a za teploty 50 až 70 °C se přidá 0,02 až 0,07 hmotnostního dílu iniciátoru, například azo-N,N'-bis-isobutyronitrilu a po 3 až 8 hodinách kopolymerace se směs prudce ochladí, přesráží se trojnásobným až pětinasobným přebytkem vody, nízkovroucího alkoholu, například metylalkoholu nebo etylalkoholu nebo jejich směsi a sraženina se separuje a vysuší.

Vlastní postup výroby podle vynálezu se skládá ze tří technologických, navzájem navazujících a závislých stupňů. V prvním stupni se roztokovou kopolymerací připraví kopolymer například styrenu a maleinanhydridu. Dodržení molárního poměru 0,8 : 1 až 1,2 : 1 zajišťuje dostatečně hydrofilní charakter vznikajícího kopolymeru. Kopolymerace se provádí v prostředí ketonů, s výhodou acetonu nebo metyletylketonu, v němž není nebezpečí interakce monomerů, zejména anhydridů kyselin s rozpouštědlem. Zachování poměru mezi směsí monomerů a rozpouštědla 1 : 6 až 1 : 12, tj. použití roztoku o koncentraci 7 až 14 % hmotnostních, je rozhodující pro formu hotového čistého kopolymeru při následném srážení i při regulaci molekulové hmotnosti kopolymeru.

Pro dodržení požadovaných aplikačních vlastností kopolymeru je třeba zajistit poměrně nízkou molekulovou hmotnost kopolymeru při zachování jeho filmotvorných vlastností a nad to malý rozptyl molekulových hmotností po distribuční křivce. Pouze tím se zajistí požadovaný koncentrační a časový interval mezi vyvolatelností osvětleného a neosvětleného kopolymeru, projevující se na jedné straně možností vyvolávání 0,1 až 0,4%ními (hmotnostně) vodnými roztoky alkálií s vyvolávací dobou do 4 až 6 minut, na druhé straně pak botnáním neosvětleného kopolymeru při nutnosti dodržení delších vyvolávacích časů. Tento ukazatel je regulován přidáním iniciátoru, například azo-N,N'-bis-isobutyronitrilu, v množství 0,02 až 0,07 hmotnostního dílu, vztaženo na směs monomerů, za teploty 50 až 70 °C. V těchto podmínkách proběhne iniciace okamžitě a následující růst řetězců kopolymeru je spontánní a paralelní. Vede k tvorbě kopolymeru s úzkým rozmezím distribuce molekulové hmotnosti.

Ve druhém stupni se roztok kopolymeru prudce ochladí na teplotu 20 až 25 °C a pomalu se přidává za intenzivního míchání do trojnásobného až pětinasobného přebytku vody, nízkovroucího alkoholu, zejména metylalkoholu nebo etylalkoholu, nebo jejich

směsi. Vzniklá sraženina se filtruje přes vhodnou tkaninu, koláč sraženiny se promyje a profouká vzduchem do vytvoření polosuché sraženiny.

Ve třetím stupni operace se sraženina suší v proudovzdušné sušárně při 80 až 100 °C do potřebného zbytkového obsahu rozpouštědel. Vzniklý práškový kopolymer je vysoce čistý, prostý výše i nížemolekulárních frakcí, dokonale rozpustný v 0,1%ním vodném roztoku hydroxidu sodného. Zesílovaný po osvětlení aktinickým světlem kopolymer v průběhu až 20 minut působení téhož roztoku neobtná. Koncentrace roztoku v NaOH je v % hmotnostních.

Způsob výroby kopolymeru podle vynálezu je podrobněji osvětlen v příkladech provedení, jimiž však není předmět vynálezu vyčerpán ani omezen.

Příklad 1

Do reaktoru se předsadí 600 kg acetonu, 48 kg styrenu a 45 kg maleinanhydridu a za míchání se zahřeje na teplotu 55 až 58 °C. Po dosažení této teploty se jednorázově přidá 6,2 kg azo-N,N'-bis-isobutyronitrilu. Směs se udržuje ve varu pod zpětným chladičem po dobu 5 hodin. Pak se prudce ochladí na 20 °C.

Do druhého reaktoru se předsadí 1800 kg etylalkoholu a za intenzivního míchání se pomalu přidává roztok kopolymeru tak, aby vznikala jemná sraženina.

Po vysrážení celého množství kopolymeru se sraženina separuje filtrací přes vrstvu kalika, promyje se 600 kg etylalkoholu a profoukuje se 1 hodinu dusíkem. Poté se rozloží na lísky a suší se v proudovzdušné sušárně 2 hodiny při 80 °C.

Příklad 2

Do reaktoru se předloží 1000 kg metyletylketonu, 50 kg α -metylstyrenu a 60 kg kyseliny itakonové a za míchání se zahřeje na teplotu 65 až 68 °C. Po dosažení této teploty se přidá 3,5 kg benzoylperoxidu. Reakčním teplem se směs zahřeje do varu, při němž se udržuje 4 hodiny. Poté se rychle ochladí do 25 °C.

Do druhého reaktoru se předsadí 3500 kg vody a za intenzivního míchání se pozvolna přidává roztok kopolymeru. Vzniklá jemná sraženina se odfiltruje, promyje 800 kg vody a vysuší stejným postupem, jako v příkladu 1.

Práškový kopolymer se rozpustí v acetonu na 30%ní (hmotnostně) roztok a pomocí nanášecího zařízení se na hliníkové podložce nanese vrstva roztoku a vysuší při 80 °C 1 hodinu. Vzniklý film se rozpustí v 0,1%ním (hmotnostně) roztoku hydroxidu sodného ve vodě během 2 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kopolymerů styrenu nebo jeho derivátů a α,β -etylenicky nenasycených dibasických kyselin nebo jejich anhydridů, určených k ovrstvování světlocitlivých desek, vyznačující se tím, že se 1 hmotnostní díl směsi styrenu nebo jeho derivátu a α,β -etylenicky nenasycené dibasické kyseliny nebo jejího anhydridu, například itakonové kyseliny nebo maleinanhydridu, v molárním poměru 0,8 : 1 až 1,2 : 1 smísí s 6 až 12

hmotnostními díly ketonu, například acetonu a při teplotě 50 až 70 °C se přidá 0,02 až 0,07 hmotnostního dílu iniciátoru, například azo-N,N'-bis-isobutyronitrilu a po 3 až 8 hodinách kopolymerace se směs prudce ochladí a přesráží se trojnásobným až pětinásobným přebytkem vody, nízkovroucího alkoholu, například metylalkoholu nebo etylalkoholu, nebo jejich směsi a sraženina se separuje a vysuší.