

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145 244

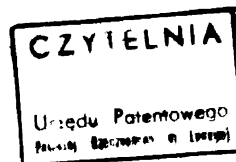
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 11 22 /P.256397/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 07 27

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31



Int. Cl.⁴ C08G 12/08
C08G 12/40

Twórcy wynalazku: Herbert Czichon, Marian Czichon
Helena Kurowska, Marianna Kamińska

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ŚWIATŁOCZUŁYCH SOLI DWUAZONIOWYCH ŻYWIC DWUFENYLOAMINO-FENOLOWO-FORMALDEHYDOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania światłoczułych soli dwuazoniowych żywic dwufenyloamino-fenolowo-formaldehydowych stosowanych do otrzymywania warstw fotoutwardzalnych.

Z opisu patentowego nr 42 282 znany jest sposób wytwarzania żywic dwuazoniowych przez kondensację soli dwuazoniowej p-dwufenyloaminy z aldehydem lub ketonem, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym lub acetonem. W opisie patentowym nr 71 709 przedstawiony jest sposób wytwarzania dwuazoniowej żywicy 4-metoksy-dwufenyloamino-formaldehydowej przez kondensację 4-metoksy-dwufenyloaminy z formaldehydem. Żywice takie nie nadają się jednak do wykonywania warstw fotoutwardzalnych do sporządzania offsetowych form drukowych ze względu na zbyt niskie nakłady jakie można z nich uzyskać.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania takiej soli żywicy dwuazoniowej, która umożliwiałaby otrzymywanie warstw fotoutwardzalnych do wykonywania offsetowych negatywowych form drukowych. Fotoutwardzone elementy stanowiące elementy drukujące na tych formach powinny odznaczać się wysoką odpornością na mechaniczne i chemiczne oddziaływanie w czasie drukowania, co powinno umożliwić uzyskanie wysokich nakładów. Przykładowo nakłady z warstwy kopiowej na płycie anodowo utlenionej powinny wynosić co najmniej 80000 odbitek.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 1 mol dwuazoniowej żywicy dwufenyloamino-formaldehydowej, w której każdy z pierścieni zawiera 1-4 takich samych lub różnych podstawników wybranych spośród grup nitrowych, sulfonowych, alkilowych o 1-5 atomach węgla lub alkoksylowych o 1-4 atomach węgla kondensuje się z 0,2-2 moli paraformaldehydu oraz z 0,2-1,5 mola węglowodoru aromatycznego zawierającego grupę hydroksylową takiego jak fenol, krezol, naftol, rezocyna lub pirokatechina, w środowisku kwasu siarkowego, fosforowego lub metanosulfonowego, przy czym kondensację prowadzi się przez kilka godzin w temperaturze 0-60°C a następnie

otrzymany produkt przekształca się w żądaną sól w konwencjonalny sposób. Wytworzone żywice nazwano dwuazoniowymi żywicami dwufenyloamino-fenolowo-formaldehydowymi o umownym skrócie DFF. I tak fluoroboran żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu kwasu fluoroborowego i odsączenie wydzielonego produktu. Otrzymany związek jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie; rodanek żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu rodanku potasowego lub amonowego oraz odsączenie wydzielonego produktu.

Otrzymany związek jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie oraz mieszaninie acetonu i eteru alkiloglikolowego np. eteru monoetyloglikolowego; p-toluenosulfonian żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu kwasu p-toluenosulfonowego i odsączenie powstałego produktu. Otrzymana sól jest rozpuszczalna w dwumetyloformamidzie i w mieszaninie acetonu i eteru alkiloglikolowego np. eteru monoetyloglikolowego; chlorek żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do nasyconego roztworu chlorku sodowego i odsączenie wydzielonego produktu. Otrzymany związek jest rozpuszczalny w wodzie; kompleksową sól chlorku cynku i chlorku żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu chlorku cynkowego i odsączenie wydzielonego produktu. Otrzymany związek jest rozpuszczalny w wodzie; kompleksową sól chloro-cynkową fosforanu żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu zawierającego chlorek cynku i fosforan jednosodowy lub fosforan jednoamonowy.

Po odsączeniu wydzielonego produktu otrzymuje się związek rozpuszczalny w wodzie; siarczan fosforanu żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu zawierającego siarczan magnezowy i fosforan jednosodowy lub jednoamonowy. Po odsączeniu wydzielonego produktu otrzymuje się związek rozpuszczalny w wodzie; o-fosforan żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu zawierającego alkohol izopropylowy i kwas fosforowy lub o-fosforan jednosodowy lub jednoamonowy. Po odsączeniu wydzielonego produktu otrzymuje się związek rozpuszczalny w wodzie. Jeśli kondensację prowadzi się w środowisku kwasu fosforowego dodatek kwasu fosforowego lub o-fosforanu jednosodowego lub jednoamonowego nie jest potrzebny; siarczan żywicy dwuazoniowej DFF otrzymuje się przez wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej do roztworu zawierającego alkohol izopropylowy i kwas siarkowy lub siarczan sodowy. Po odsączeniu wydzielonego produktu otrzymuje się związek rozpuszczalny w wodzie. Jeśli kondensację prowadzi się w środowisku kwasu siarkowego dodatek kwasu siarkowego lub siarczanu sodowego nie jest potrzebny.

Sól otrzymana przez kondensację żywicy dwuafeniloamino-formaldehdowej z węglowodorem aromatycznym zawierającym grupę hydroksylową w stosunku do pierwotnej żywicy dwuazoniowej ma większą cząsteczkę oraz większą odporność na ścieranie. Można ją stosować do otrzymywania warstw fotoutwardzalnych do wykonywania form drukowych dobrej jakości.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Sposób wytwarzania żywicy dwuazoniowej DFF.

Do 300 ml 85% kwasu fosforowego wprowadza się 1 mol /257,7 g/ żywicy dwuazoniowej chlorkowej 4-metoksy-dwufenyloamino-formaldehdowej oraz 1,6 mola /48 g/ paraformaldehydu i 0,5 mola /47 g/ fenolu. Całość ogrzewa się w temperaturze 40°C przez 4 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 5-10°C.

P r z y k ł a d II. Sposób wytwarzania fluoroboranu dwuazoniowego żywicy DFF.

100 ml mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I wprowadza się do 300 ml 50% roztworu kwasu fluoroborowego. Wytrącony osad odsącza się i przemywa 50% roztworem kwasu fluoroborowego. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C otrzymuje się sól fluoroboranową żywicy, która jest rozpuszczalna w dwumetyloformamidzie.

P r z y k ł a d III. Sposób wytwarzania rodanku dwuazoniowego żywicy DFF.

100 ml mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I wprowadza się do 300 ml 10% roztworu rodanku amonowego, a wytrącony osad przemywa tym samym roztworem. Po odsączeniu osadu suszy się go w temperaturze 40°C otrzymując rodanek dwuazoniowy żywicy DFF, który jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie oraz w mieszaninie 50 części acetonu i 50 części eteru monoetyloglikolowego.

P r z y k ł a d IV. Sposób wytwarzania paratoluenosulfonianu żywicy DFF.

100 ml mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I wprowadza się do 300 ml 10% roztworu kwasu p-toluenosulfonowego, a wytrącony osad przemywa się tym roztworem. Po odsączeniu wydzielonego produktu i jego wysuszeniu w temperaturze 40°C otrzymuje się p-toluenosulfonian dwuazoniowy żywicy DFF, który jest rozpuszczalny w dwumetyloformamianie oraz w roztworze zawierającym 20% wagowych acetonu i 80% eteru monoetyloglikolowego.

P r z y k ł a d V. Sposób wytwarzania chlorku dwuazoniowego żywicy DFF.

100 ml mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I wprowadza się do 300 ml nasyconego roztworu soli kuchennej, a wytrącony osad przemywa tym roztworem. Po odsączeniu wydzielonego produktu i jego wysuszeniu w temperaturze 40°C otrzymuje się chlorek dwuazoniowy żywicy DFF, który jest rozpuszczalny w wodzie.

P r z y k ł a d VI. Sposób wytwarzania siarczano-fosforanu żywicy DFF.

100 ml mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I wprowadza się do roztworu zawierającego 12,5% wagowych siarczynu magnezowego i 37,5% wagowych fosforanu jednosodowego lub o-fosforanu jednoamonowego, a wydzielony osad przemywa się tym roztworem. Po odsączeniu osadu i jego wysuszeniu w temperaturze 40°C otrzymuje się siarczano-fosforan dwuazoniowy żywicy DFF.

P r z y k ł a d VII. Sposób wytwarzania kompleksowej soli chlorocynkowej chlorku żywicy DFF.

100 ml mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I wprowadza się do 300 ml roztworu chlorku cynkowego i gęstości 1,4 g/cm³, a wydzielony osad przemywa tym roztworem. Po odsączeniu osadu i jego wysuszeniu w temperaturze 40°C otrzymuje się kompleksową sól chlorocynkową chlorku dwuazoniowego żywicy DFF, która jest rozpuszczalna w wodzie.

P r z y k ł a d VIII. Sposób wytwarzania kompleksowej soli chlorocynkowej fosforanu żywicy DFF.

100 ml mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I wprowadza się do 300 ml roztworu zawierającego 12,5% wagowych chlorku cynkowego i 37,5% wagowych o-fosforanu jednosodowego lub o-fosforanu jednoamonowego, a wydzielony osad przemywa tym roztworem. Po odsączeniu osadu i jego wysuszeniu w temperaturze 40°C otrzymuje się kompleksową sól chlorocynkową fosforanu żywicy DFF, która jest rozpuszczalna w wodzie,

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania światłoczułych soli dwuazoniowych żywic dwufenyloamino-fenolowo-formaldehydowych takich jak fluoroborany, rodanki, p-toluenosulfoniany, chlorki, siarczany, fosforany, siarczano-fosforany, sole kompleksowe chlorku żywicy z chlorkiem cynku i sole kompleksowe fosforanu żywicy z chlorkiem cynku, z n a m i e n n y t y m, że 1 mol dwuazoniowej żywicy dwufenyloamino-formaldehydowej, w której każdy pierścień zawiera 1-4 takich samych lub różnych podstawników wybranych spośród grup nitrowych, sulfonowych, alkilowych o 1-5 atomach węgla lub alkoksyloowych o 1-4 atomach węgla, kondensuje się z 0,2-2 moli paraformaldehydu oraz z 0,2-1,5 mola węglowodoru aromatycznego zawierającego grupę hydroksylową takiego jak fenol, krezol, naftol, rezocyna lub pirokatechina, w środowisku kwasu siarkowego, fosforowego lub metanosulfonowego, przy czym kondensację prowadzi się przez kilka godzin w temperaturze 0-60°C a następnie otrzymany produkt przekształca się w żadaną sól w konwencjonalny sposób.