



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202974

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 03 F 7/10

/22/ Přihlášeno 22 06 79
/21/ /PV 4342-79/

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

CELBA KAREL ing., ZACHOVAL JAROMÍR ing. CSc.
a BÍLKOVÁ ALENA ing., PRAHA

(54) Světlocitlivá směs pro přípravu reliéfního obrazu

Vynález řeší světlocitlivé směsi na bázi nenasycených polyesterů, polymerujících působením aktinického světla a vymývajících se vodou nebo vodními roztoky.

Světlocitlivé směsi jsou vhodné pro zhotovení tiskových forem pro různé tiskové techniky, pro přípravu matric tiskových forem a pro odlévání a výrobu matric v elektrotechnickém a keramickém průmyslu. Produkty jsou zhotovovány působením aktinického světla na světlocitlivou směs přes obrazovou předlohu a vymýváním neosvitnutých míst za vzniku reliéfu.

Jsou známy pevné světlocitlivé směsi na bázi acetojantarátu celulózy, glykolakrylátů a antrachinonu /USA patent č. 2 923 673, USA patent č. 3 168 404 a USA patent č. 3 259 449/, které se ovrstvováním nebo kalandrováním nanášejí na kovovou podložku a po osvětlení aktinickým světlem se vymývají vodným alkalickým roztokem za vzniku reliéfu. Jiné pevné světlocitlivé směsi obsahující polyamidy, akrylamidy, glykolakryláty a deriváty benzoinu /DOS 1 447 927, DOS 1 597 750/ nanesené na kovovou podložku se po osvětlení aktinickým světlem vymývají vodnými alkoholickými roztoky. Tyto materiály mají po osvětlení omezenou pružnost, jsou křehké, citlivé na vlhko a vodné roztoky.

Dále jsou známy kapalně světlocitlivé směsi na bázi polyuretanového prepolymeru, obsahujícího polymery s thiolovými skupinami /francouzský patent č. 2 020 417 a francouzský patent č. 2 028 302/. Při osvětlení této světlocitlivé směsi aktinickým světlem zde nedochází k přímému kontaktu s filmovou předlohou a neosvitnutá místa se odstraňují proudem vzduchu. Nevýhodou této světlocitlivé směsi je vysoká cena, toxicita meziproductu a potřeba náročného zpracovatelského zařízení.

Jiné kapalně světlocitlivé směsi jsou připraveny na bázi nenasycených polyesterů. Na rozdíl od předchozího systému se separace kapalně světlocitlivé směsi od obrazové předlohy provádí tenkou fólií inertního materiálu, nejčastěji polyesterovou. Po osvětlení aktinickým světlem se neosvitnutá místa vymývají vodným roztokem solí za vzniku reliéfního obrazu /USA patent č. 3 628 963, USA patent č. 3 663 222 a DOS 2 207 208/. Tyto světlocitlivé směsi

obsahují nenasycené polyestery, nízkomolekulární nenasycené sloučeniny a iniciátory fotopolymerace. Jiná, ale obdobná světlocitlivá směs na bázi nenasycených polyesterů obsahuje pro rychlejší vytvrzení reliéfu parafin. Mechanické vlastnosti se upravují modifikací polyesterů diizokyanáty.

Pro přípravu uvedených kapalných světlocitlivých kompozic na bázi nenasycených polyesterů se používají glykoly, jako etylénglykol, propylénglykol, dietylénglykol, dipropylénglykol, polyetylénglykol, polypropylénglykol. Dále deriváty vícesytných alkoholů, jako propandiolu, butandiolu, glycerinu, trimetylolpropanu a pentaerytritolu.

Jako nenasycené dikarbonové kyseliny lze použít pro přípravu nenasycených polyesterů kyselinu maleinovou, fumarovou, citrakonovou, mezaikonovou, itakonovou, mukonovou, akonitovou a jejich estery a anhydridy.

Úprava mechanických a chemických vlastností se docílí náhradou nenasycených dikarbonových kyselin nasycenými. Jedná se o kyselinu malonovou, jantarovou, glutarovou, adipovou, sebakovou, kyselinu ftalové, jejich estery a anhydridy.

Adičně polymerující nízkomolekulární nenasycené sloučeniny ovlivňují stupeň polymerace a tím fyzikálně-chemické vlastnosti světlocitlivé směsi po osvitě aktinickým světlem. Používá se kyselina akrylová, metakrylová, akrylamid, metakrylamid, bis akrylamid, bis metakrylamid a jejich deriváty. Výhodné jsou sloučeniny obsahující vinylickou skupinu a benzenové jádro, jako styren, divinylbenzen, vinyltoluen, chlorstyren, metoxystyren.

Nenasycené polyestery kopolymerizují s nízkomolekulárními sloučeninami působením aktinického světla v přítomnosti iniciátoru fotopolymerace. Jedná se o benzoíny, jako metylbenzoín, benzoínmetyléter a obdobné etyl-, izopropyl-, fenyl- a allylderiváty. Dále antrachinony a jejich metyl-, etyl-, terc. butyl-, chlorderiváty; peroxidy, jako benzoyl a metyletylketonperoxid; disulfidy, jako difenyldisulfid, diketony jako benzil a diacetyl, halogenidy kovů jako chlorid stříbrný.

Skladovací stabilitu světlocitlivých směsí zajišťují stabilizátory jako hydrochinon a jeho deriváty, naftylamin a chlorid měďný. Stabilizátory zpomalují reakci ve tmě, ale neovlivňují fotopolymerní reakci.

Výše uvedené kapalně světlocitlivé směsi mají řadu nedostatků. Některé jsou připraveny ze složitých sloučenin, jako akryl, uretan nebo epoxysterů, které se obtížně syntetizují a jsou drahé. Jiné meziproducty jsou toxické, světlocitlivé směsi se musí zpracovávat v uzavřeném cyklu, takže zařízení na zhotovení fotopolymerních produktů jsou složitá. U systémů, kde se vymývají neosvitnutá místa vodnými roztoky nebo rozpouštědly, jsou často obtíže se získáním kvalitního reliéfního obrazu.

Uvedené nedostatky odstraňuje světlocitlivá směs podle vynálezu, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje 30 až 80 % hmot. nenasyceného polyesteru nebo směsi nenasycených polyesterů majících číslo kyselosti 40 až 60 mg KOH/1g polyesteru a obsahujících

5 až 30 % hmot. skupin -OCO-CH=CH-COO-,

5 až 20 % hmot. skupin -OCO-/CH₂/₄-COO- a

5 až 60 % hmot. skupin -O-/CH₂-CH₂-O/_n-, kde n znamená 2 až 14, a dále 17 až 37 % hmot. nenasycených sloučenin obecného vzorce

$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{matrix}$, ve kterém R₁ znamená H nebo CH₃, R₂ znamená C₆H₅.

COOX, -O-CH₂-CH₂-OH nebo -O-/CH₂-CH₂-O/_m-CO-CH=CH₂,

kde m znamená 1 až 4, x znamená H nebo CH₃,

s výhodou styrenu, kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové, jako například etylénglykoldiakrylátu nebo trietylénglykoldiakrylátu a 0,2 až 3 % hmot. iniciátoru fotopolymerace, a výhodou C₁ až C₄-alkoxyderivátů benzoínu a dimetylketalbenzilu.

Významnou vlastností kapalně polyesterové směsi je její světlocitlivost. Je závislá na zbarvení materiálu. Světlocitlivé směsi s vyšším jodovým číslem pohlcují část záření a tím se zpomaluje rychlost polymerace. Neúměrné prodloužení doby osvitě podstatně ovlivňuje mechanické vlastnosti fotopolymerního produktu jako tvrdost a napětí v ohybu. Základní nenasycené polyestery, připravené se styrenem jako nízkomolekulární sloučeninou, jsou po osvitě aktinickým světlem tvrdé a křehké. Zlepšení mechanických vlastností se docílí přidávkou nenasycených polyesterů podle vynálezu, obsahujících vyšší podíl skupin -OCO-/CH₂/₄-COO-. U světlocitlivých

směsí se tak sníží tvrdost a napětí v ohybu při zvýšení rázové houževnatosti, což je žádoucí s ohledem na praktické použití produktů fotopolymerace.

Vyšší účinek spočívá v možnosti vymývání neosvitnutých míst světlocitlivé směsi vodou nebo vodnými roztoky hydroxidu sodného, draselného nebo uhličitanu sodného a draselného. Na dokonalosti této operace závisí zhotovení věrného a přesného obrazu předlohy. V některých případech je možno použít směsí vody s rozpouštědly jako metanolem, etanolem, izopropanolem, acetonelem nebo s přísadou různých smáčedel. Tyto roztoky obvykle botnají zpolymerovanou směs, takže dochází ke zhoršení kvality reliéfu. Zlepšení vymyvateľnosti se podle vynálezu docílí podílem nenasyčeného polyesteru, obsahujícího skupinu $-O-CH_2-CH_2-O-/_n-$, která usnadňuje odstraňování neexponované směsi vodou nebo vodnými roztoky za vzniku věrného reliéfního obrazu. Významnou roli přitom má nasákavost a emulgovatelnost osvitnuté světlocitlivé směsi, která s rostoucím podílem uvedeného nenasyčeného polyesteru roste.

Pro praktické použití kapalných světlocitlivých směsí na bázi nenasyčených polyesterů je třeba s ohledem na požadované fyzikálně-chemické vlastnosti kombinovat základní, změkčující a emulgující typ nenasyčených polyesterů s vhodnou nízkomolekulární nenasyčenou sloučeninou a iniciátorem fotopolymerace. Tyto světlocitlivé směsi jsou použitelné pro přípravu různých druhů tiskových desek, zvláště pro knihtisk, flexografii a razítka. Dále jsou vhodné pro zhotovení matric z tiskových desek, odlitků z keramiky a plastických hmot a reliéfních prvků pro elektrotechniku.

Vynález je blíže objasněn na následujících příkladech:

P ř í k l a d 1

Z 1 M ftalanhydridu, 0,5 M maleinanhydridu, 1 M etylénglykolu a 0,5 M propylénglykolu se v inertní atmosféře při teplotě 180 °C připravuje nenasyčený polyester A s číslem kyselosti 55 mg KOH/1 g. Dále se z 1 M kyseliny adipové, 1 M maleinanhydridu a 2 M dietylénglykolu připravuje nenasyčený polyester B s číslem kyselosti 50 mg KOH/1 g. Nakonec se z 1 M ftalanhydridu, 1 M maleinanhydridu, 1 M propylénglykolu a 1 M polyetylénglykolu o molekulové hmotnosti 600 připraví nenasyčený polyester C s číslem kyselosti 51 mg KOH/1 g. Světlocitlivá směs se sestaví ze 100 dílů hmot. směsí nenasyčených polyesterů, obsahující 20 dílů polyesteru A, 30 dílů polyesteru B a 50 dílů polyesteru C, dále 40 dílů hmot. styrenu, 2 díly hmot. butoxybenzoinu a 0,1 díl hmot. hydrochinonu.

Tato směs se nalije na skleněnou desku, na které je umístěna obrazová předloha se separační fólií a distančním rámečkem. Po přiložení další separační fólie a horní skleněné desky se celá kazeta šrouby uzavře. Světlocitlivá směs se exponuje 30 W fluorescenčními zářivkami s vysokým podílem UV záření, a to nejprve 2 minuty ze strany podložky ze vzdálenosti 6 cm a pak 10 minut ze strany předlohy z téže vzdálenosti. Pak se neexponovaná světlocitlivá směs vymyje proudem vody teplé 30 °C za vzniku reliéfního obrazu, věrně reprodukcujícího předlohu. Hotová forma se doexponuje 10 minut ze strany reliéfu. Při tisku knihtiskem se z formy vytiskne několik tisíc výtisků velmi dobré kvality.

P ř í k l a d 2

Ke 100 dílům hmot. směsí nenasyčených polyesterů, uvedených v příkladu 1, se přidá 30 dílů hmot. styrenu, 10 dílů hmot. kyseliny akrylové, 2 díly hmot. dimetylketalbenzilu a 0,1 díl hmot. benzochinonu. Směs se nalije do skleněné kazety. Na distanční rámeček se místo separační fólie vloží elektrochemicky upravená hliníková podložka tloušťky 0,2 mm. Po uzavření kazety se směs exponuje 15 minut 400 W rtuťovou výbojkou ze vzdálenosti 30 cm. Pak se neosvitnutá směs vymyje 0,15 N vodným roztokem louhu sodného, obsahujícího 0,01 % hmot. smáčedla za vzniku reliéfního obrazu na hliníkové podložce. Při tisku suchým ofsetem se z formy vytiskne několik tisíc výtisků velmi dobré kvality.

P ř í k l a d 3

40 dílů hmot. nenasyčeného polyesteru A a 60 dílů hmot. nenasyčeného polyesteru B, obsahujících vždy 30 dílů hmot. styrenu, se dokonale smísí se 2 díly hmot. katalyzátoru na bázi

metylcyklohexanon peroxidu a 0,5 díly hmot. urychlovače na bázi kobaltnaftenátu. Směs se nalije do formy, ve které se odlijí tělíska o rozměrech 40x100x120 mm. Po týdnu se u tělísek změří rázová houževnatost a_n /kg cm/cm²/, pevnost v tahu σ_{pt} /kg/cm²/, napětí v ohybu σ_{x_0} a povrchová tvrdost H /Sh A/.

U zkušebních tělísek o rozměrech 50x50x4 mm se stanoví nasákavost v destilované vodě A/%. Přehled výsledků je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1

poměr	A/B	a_n	σ_{pt}	σ_{x_0}	H	A
40/60		30	140	30	95	0,6
50/50		20	270	110	90	0,3
60/40		7	420	350	85	0,2

P ř í k l a d 4

20 dílů hmot. nenasyčeného polyesteru A, 30 dílů hmot. nenasyčeného polyesteru B a 50 dílů hmot. nenasyčeného polyesteru C, obsahujících vždy 30 dílů hmot. styrenu, se dokonale smísí se 2 díly hmot. katalyzátoru a 0,5 díly hmot. urychlovače podle příkladu 3. Ze směsi se odlijí tělíska pro stanovení mechanických vlastností a nasákavosti. Srovnání závislosti směsi nenasyčených polyesterů A, B, C a směsi podle příkladu 1 je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2

poměr	A/B/C	a_n	σ_{pt}	σ_{x_0}	H	A
40/60/0		30	140	30	95	0,6
20/30/50		30	200	110	85 až 90	1,2

P ř í k l a d 5

U světlocitlivé směsi podle příkladu 4, kde katalyzátor a urychlovač byly nahrazeny dvěma díly hmot. metoxybenzoinu a 0,1 dílem hmot. hydrochinonu, se stanoví mechanické vlastnosti v závislosti na době osvitu /min/ 30 W zářivkami ze vzdálenosti 6 cm. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Doba osvitu /min/	10	20	30	60
σ_{x_0}	50	220	360	430
H	70	85	95	98

P ř í k l a d 6

U světlocitlivých směsí podle příkladu 3 a 4 je katalyzátor a urychlovač nahrazen dvěma díly hmot. dimetylketalbenzilu a 0,1 dílem hmot. hydrochinonu. Dále se připraví světlocitlivé směsi jednotlivých nenasyčených polyesterů A, B, C, které vždy obsahují na 100 dílů hmot. polyesteru 40 dílů hmot. styrenu, 2 díly hmot. iniciátoru a 0,1 díl hmot. stabilizátoru. U všech směsí je stanovena relativní světlocitlivost jako závislost hloubky vytvrzeného světlocitlivého materiálu 1./mm/ na čase t /min/ při konstantní hladině osvitů v kopírovací rovině. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

A/B/C	Čas /min/				
	3	6	10	15	30
100/0/0	2,2	3,2	4,4	5,7	7,3
0/100/0	1,8	3,0	4,3	5,2	7,1
0/0/100	1,0	1,6	2,1	2,5	3,4
40/60/0	2,2	3,3	5,0	6,1	7,0
20/30/50	1,3	2,0	2,9	3,5	4,7

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Světlocitlivá směs pro přípravu reliéfního obrazu, vyznačená tím, že obsahuje 30 a 80 % hmot. nenasyčeného polyesteru nebo směsi nenasyčených polyesterů majících číslo kyselosti 40 až 60 mg KOH/1 g polyesteru a obsahujících

5 až 30 % hmot. skupin - OCO - CH = CH - COO -,

5 až 20 % hmot. skupin - OCO - /CH₂/₄ - COO - a

5 až 60 % hmot. skupin - O - /CH₂ - CH₂ - O/_n -,

kde n znamená 2 až 14, a dále 17 až 37 % hmot. nenasyčených sloučenin obecného vzorce

CH₂ = C $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$, ve kterém R₁ znamená H nebo CH₃,

R₂ znamená C₆H₅, COOX, -O-CH₂-CH₂-OH nebo -O-/CH₂-CH₂-O/_m-CO-CH = CH₂, kde

m znamená 1 až 4 a

x znamená H nebo CH₃,

s výhodou styrenu, kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové, jako například etylénglykoldiakrylátu nebo trietylénglykoldiakrylátu, a 0,2 až 3 % hmot. iniciátoru fotopolymerace, s výhodou C₁ až C₄ - alkoxyderivátů benzoinu a dimetylketalbenzilu.