**NORGE**

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

# Utlegningsskrift nr. 117889

Int. Cl. C 23 f 1/00 Kl. 48d$^{1}$-1/00
B 41 c 1/00 15b-1/01

Patentsøknad nr. 142.321 Inngitt 28.XI 1961
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 6.X 1969
Prioritet begjært fra: 24.III-61 USA,
nr. 98.015

---

Ball Brothers Company Incorporated,
1509 South Macedonia Avenue, Muncie, Ind., USA.

Oppfinner: Abraham Isidor Sherer, 82 Bender Drive,
Clifton, N.J., USA.

Fullmektig: Siv. ing. Erik Bugge.

Etsebad, særlig egnet for pulverløs etsing av trykkplater.

Foreliggende oppfinnelse angår et etsemiddel av den art som ved siden av vandig salpetersyre inneholder et organisk oppløsningsmiddel, sulfatert risinusolje og overflateaktivt middel, og som særlig er egnet til etsing av trykkplater.

Pulverlös etsing av trykkplater er en forholdsvis ny metode beskrevet detaljert i de amerikanske patenter 2.640.763 – 2.640.767. Videre detaljer ved den pulverlöse etsemetode er beskrevet i de amerikanske patenter 2.763.536 og 2.828.194, hvorav sistnevnte beskriver bruken av sulfaterte risinusoljer som overflateaktive midler som danner en vesentlig bestanddel av preparater egnet for pulverlös etsing. Foreliggende oppfinnelse representerer i hovedsaken en forbedring av etsebadene som anvendes i henhold

til U.S. patent 2.828.194, idet det angår etsebad som inneholder en sulfatert risinusolje som overflateaktivt middel.

Innledningsvis skal forskjellen mellom den "pulverlöse etsing" og den konvensjonelle etsing forklares.

Ved den konvensjonelle etsing blir et passende etsemiddel, som en opplösning av salpetersyre, ganske enkelt spröytet mot en metallplate forsynt med et syremotstandsdyktig materiale på de deler som ikke skal etses. Salpetersyren angriper de udekkede partier av platens overflate og forårsaker at disse etses. Påspröytningen av salpetersyren på platen fortsettes inntil salpetersyren begynner å angripe de dekkede deler av platen fra siden. Da avbrytes etsingen og den delvis etsede plate blir "beströdd med pulver" (powdered) eller behandlet med harpikser eller lignende på en slik måte at et ytterligere sideangrep hindres. Derpå gjentas etsingen inntil sideangrepet igjen begynner å gjöre seg gjeldende. Pulverbeströingen og etsingen fortsettes inntil man har oppnådd den önskede etsedybde.

Ved den pulverlöse etsemetode beskrevet i de ovenfor nevnte patenter brukes et etsebad omfattende et etsemiddel, som salpetersyre, et organisk materiale, som diethyl-benzen, og et overflateaktivt middel, som dioctylsulfosuccinat, en sulfatert risinusolje eller lignende. En slik sammensetning er fordelaktig, fordi den, hvis den er balansert på passende måte, har en betydelig mindre tendens til sideangrep under beskyttelseslaget på trykkplaten, slik at behovet for en "pulverbeströing" blir betydelig nedsatt, eller helt eliminert ved optimale betingelser for badsammensetningen og arbeidsmåten. Med de pulverlöse etseblandinger som var kjent tidligere, utgjorde imidlertid badstabiliteten, dybdereguleringen under etsingen og ensartetheten og renheten av etsemetoden et betydelig problem. Det samme gjaldt den nödvendige balanse innenfor selve etsebadet mellom den vandige fase og den organiske fase på grunn av det overflateaktive middel. (Når en trykkplate som omfatter både linjerte partier og halv-tone-områder skal etses, etser et "balansert" bad halvtone-områdene uten å underskjære linjepartiene. De tidligere kjente beskyttelsesbad var "ubalansert", dvs. de hindret enten underskjæring av linjepartiene eller de hindret en etsing av halvtone-områder.)

Hovedhensikten med oppfinnelsen er å tilveiebringe et forbedret etsemiddel som brukes ved den såkalte pulverlöse etsemetode.

Andre formål og fordeler vil fremgå av den følgende beskrivelse som tjener til å illustrere oppfinnelsen ved eksempler.

Oppfinnelsen angår således et etsebad av den art som ved siden av vandig salpetersyre inneholder et organisk opplösningsmiddel, sulfatert risinusolje og overflateaktivt middel, og særlig er egnet til etsing av trykkplater, og det er karakterisert ved at det inneholder 1,4 - 6 vektprosent organisk materiale som inneholder 4 - 24 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet, av en förste sulfatert risinusolje med følgende analyse:

| | | |
|---|---|---|
| bundet $SO_3$-innhold | 5,8 - 6,5 | vektprosent |
| fri fettsyre beregnet som oljesyre | 12 - 21 | " |
| alkalinitet som NaOH | 1,0 - 2,3 | " |
| fuktighet | 21 - 26 | " |
| totalt fettmateriale | 62 - 68 | " |
| pH | 6 - 8 | |

og 28 - 4 vektprosent, beregnet på samme måte, av en annen sulfatert risinusolje med følgende analyse:

| | | |
|---|---|---|
| bundet $SO_3$-innhold | 4,9 - 5,5 | vektprosent |
| fri fettsyre beregnet som oljesyre | 18 - 25 | " |
| alkalinitet som NaOH | 1,0 - 2,3 | " |
| fuktighet | 21 - 26 | " |
| totalt fettmateriale | 62 - 68 | " |
| pH | 6 - 8 | |

og dessuten minst ett overflateaktivt middel forskjellig fra sulfatert risinusolje, som öker stabiliteten av etsebadet og/eller letter reguleringen av tonedybden.

Oppfinnelsen vil bedre forståes av de følgende eksempler som angir de best egnede etsebad fremstilt av ovennevnte blanding og beskrevet i de følgende tre forskjellige utförelseseksempler. I disse eksempler betegner "deler" og "prosenter" vektdeler og vektprosent hvis ikke annet er nevnt.

Eksempel 1

Et förste foretrukket etsemiddel i henhold til oppfinnelsen ble fremstilt ved å blande 13,5 deler av 42° Baume salpetersyre, 3,6 deler av et "preparat A" (fremstilt på senere detaljert beskrevne måte) og tilstrekkelig vann til å skaffe sammenlagt 100 deler. Det resulterende etsemiddel ble brukt til å etse udekkede deler av zinkplater, hvor visse deler var dekket med et syrefast lag. De etsede zinkplater var fullstendig fri for bly, kadmium og jern og inneholdt 0,1% aluminium og 0,03% magnesium. Ved bruk virket etsemidlet jevnere og renere enn tidligere kjente etsemidler.

Preparat A ble fremstilt ved at 20,5 deler sulfatert risinusolje nr. 1 (sulfatert risinusolje nr. 1 fåes i handelen fra Arnold, Hoffman og Co., Inc., Providence, Rhode Island, eller Nopco Chemical Company, Newark, New Jersey, U.S.A. og har følgende analyse: kombinert $SO_3$ 5,8 - 6,5 prosent, fri fettsyre (beregnet som oljesyre) 12 - 21 prosent, alkalinitet som NaOH 1,0 - 2,3 prosent, fuktighet 21 - 26 prosent, totalt fettstoffinnhold 62 - 68 prosent, pH 6,0 - 8,0), 10,5 deler sulfatert risinusolje nr. 2 (sulfatert risinusolje nr. 2 fåes i handelen fra et av de ovenfor nevnte firmaer og har følgende sammensetning: kombinert $SO_3$ 4,9 - 5,5 prosent, fri fettsyre (beregnet som oljesyre) 18 - 25 prosent, alkalinitet som NaOH 1,0 - 2,3 prosent, fuktighet 21 - 26 prosent, totalt fettmateriale 62 - 68 prosent, pH 6,0 - 8,0), 68,65 deler av et opplösningsmiddel og 0,35 deler dodecylbenzensulfosyre (identiske resultater ble oppnådd ved bruk av kommersielt natriumdecyl-benzensulfonat og natriumdodecylbenzensulfonat) ble blandet i löpet av ca. 5 min. ved ca. 21°C. Det anvendte opplösningsmiddel var et aromatisk hydrokarbon-petroleum-opplösningsmiddel med en A.P.I.-vekt ved 15,6°C på 26,9, en spesifikk vekt ved 15,6°C på 0,893, et flammepunkt i en lukket TAG-kopp på 65,6°C, et blandet anilin-tåkepunkt på 21°C, og med følgende destillasjonsegenskaper:

| | |
|---|---|
| I.B.P. °C | 186° |
| 50% | 192,2°C |
| tört sluttprodukt | 214,5°C. |

Eksempel 2

Den i første avsnitt av eksempel 1 beskrevne arbeidsmåte ble gjentatt, unntatt at preparatet B (3,6 deler) erstattet de 3,6 deler av preparatet A. Den i første avsnitt av eksempel 1 nevnte forbedring ble iaktatt også her, og bortsett derfra tillot etsemidlet en bedre kontroll for operatören av den under etsingen oppnådde tonedybde. Midlet hadde også en större stabilitet, særlig da etsebadet ble brukt intermitterende, hvilket fremmet ustabiliteten.

Preparatet B ble fremstilt på den i avsnitt 2 av eksempel 1 angitte måte av 14,25 deler av sulfatert risinusolje nr. 1, 16,6 deler sulfatert risinusolje nr. 2, 67,35 deler av det i eksempel 1 nevnte opplösningsmiddel, 0,9 deler av natriumsaltet av oljesyreamidet av methyltaurin (utmerkede resultater ble oppnådd ved anvendelse av et salt kjent under handelsnavnet "Igepon T-77") og 0,9 deler av natriumsaltet av en etoksylert og derpå karboksylert tridecyl-alkohol (utmerkede resultater ble oppnådd ved anvendelse av et natriumsalt kjent i handelen under handelsnavnet "Sandopan DTC").

Eksempel 3

Den i første avsnitt av eksempel 1 beskrevne arbeidsmåte ble også gjentatt, unntatt at preparatet C (3,6 deler) ble brukt istedet for de 3,6 deler av preparat A. De uventede fordeler, nevnt i eksempel 1 og 2 ble iaktatt også her, og i tillegg dertil ble der oppnådd en såkalt "tettere" etsing, den første plate etset ved bruk av et ferskt bad som inneholdt prepratet C ga en betydelig renere etsing enn den første plate etset ved hjelp av preparatene A eller B.

Preparat C ble fremstilt av 4,65 deler sulfatert risinusolje nr. 1, 27,5 deler sulfatert risinusolje nr. 2, 64,7 deler av et opplösningsmiddel B, 1,35 deler av det tidligere nevnte natriumsalt av oljesyreamidet av methyltaurin og 0,8 deler av det tidligere nevnte natriumsalt av en etoksylert og derpå karboksylert tridecylalkohol, og 1 del oljesyre.

Opplösningsmiddel B var en blanding av 45 deler av et alifatisk hydrokarbon-petroleum og 55 deler av et aromatisk hydrokarbon-petroleum-opplösningsmiddel. Det aromatiske opplösningsmiddel hadde en spesifikk vekt ved 15,6°C på 1,012, et flammepunkt i en åpen TAG-kopp på 104,4°C, et blandet anilintåke-punkt på 68°C og följende destillasjons-egenskaper:

| | |
|---|---|
| IBP°C | 249 |
| 10 prosent | 257,1°C |
| tört sluttprodukt | 304,4°C |

Det alifatiske opplösningsmiddel hadde en A.P.O.-vekt ved 15,6°C på 41,5, en spesifikk vekt ved 15,6°C på 0,8179, et flammepunkt i en lukket TAG-kopp ved 62,8°C, et anilintåke-punkt på 56°C og följende destillasjons-egenskaper:

| | |
|---|---|
| I.B.P°C | 186,7 |
| 50 prosent | 204,1°C |
| tört sluttprodukt | 232,5°C |

Det fremgår av ovenstående at oppfinnelsen kan varieres. Således kan sulfatert risinusolje nr. 1 utgjöre fra 4 til 24 prosent av blandingen som blir blandet med salpetersyren og vannet for å danne etsebadet, mens sulfatert risinusolje nr. 2 kan utgjöre fra 28 til 8 prosent. Utmerkede resultater ble også oppnådd ved anvendelse av forskjellige overflateaktive midler istedet for natriumsaltet av methyltaurinamidet. Således ble der f.eks. brukt overflateaktive midler som hadde en lignende kjemisk struktur, deriblant både amider og estere i de mengder som er vist i följende tabell, de tidligere nevnte resultater ble også oppnådd.

Tabell I

| Overflateaktivt middel | Deler av midler brukt ved den i eksempel 2 beskrevne arbeidsmetode |
|---|---|
| natrium-N-methyl-N-talgsyretaurat (i handelen under betegnelsen "Igepon TE 42") | 2,5 |
| natrium-N-methyl-N-kokosoljesyretaurat (i handelen under betegnelsen "Igepon TC 42") | 2,5 |
| natrium-N-methyl-N-palmitoyltaurat (i handelen under betegnelsen "Igepon TN 74") | 0,7 |

Tabell I (forts.)

| Overflateaktivt middel | Deler av midler brukt ved den i eksempel 2 beskrevne arbeidsmetode |
|---|---|
| natrium-N-cykloheksyl-N-palmitoyl-taurat (i handelen under betegnelsen "Igepon CN 42") | 0,7 |
| kokossyreester av natriumisethionat (i handelen under betegnelsen "Igepon AC 78") | 0,8 |

Det kan sees av eksemplene at man i betydelig grad kan variere det opplösningsmiddel eller opplösningsmiddel-system som anvendes i midlet ifölge oppfinnelsen. Således inneholdt alle de aromatiske opplösningsmidler som ble brukt i eksemplene 1, 2 og 3, ca. 7 prosent alifatiske materialer, slik at opplösningsmidlene var vesentlig aromatiske. Det alifatiske opplösningsmiddel som ble blandet med det aromatiske materiale i eksempel 3, minsket imidlertid det aromatiske innhold av den totale opplösningsmiddel-sammensetning til ca. 50 prosent. Utmerkede etseresultater ble også oppnådd ved anvendelse av opplösningsmidlene i henhold til eksempel 3 i forskjellige mengder, idet det aromatiske innhold utgjorde så lite som ca. 30 prosent. Det har vist seg at endel aromatiske stoffer er nödvendige i opplösningsmidlet for å oppnå optimale etseresultater. Som följe av dette foretrekkes vanligvis ikke å blande alifatiske opplösningsmidler i en slik grad at den aromatiske andel av opplösningssystemet blir nedsatt til mindre enn ca. 20 prosent. Av praktiske grunner foretrekkes også å bruke et opplösningsmiddel som har forholdsvis höyt flammepunkt og som er forholdsvis lite flyktig. Ideelt bör et opplösningsmiddel eller en opplösningsmiddelblanding ha et flammepunkt i en lukket TAG-kopp på minst 57°C, og et tört sluttpunkt på minst ca. 204°C.

Det har vist seg at de mengder salpetersyre og vann som kan anvendes til fremstilling av et etsebad ifölge oppfinnelsen for bruk i forskjellige etsemaskiner, kan variere innenfor forholdsvis vide grenser som följe av forskjeller i konstruksjonen og konstruksjonsdetaljer.

Således kan f.eks. salpetersyre utgjöre fra ca. 11,2 til ca. 16 prosent og vann kan utgjöre fra ca. 85,2 til ca. 80,4 prosent av hele sammensetningen. I de fleste maskiner ble de beste resultater oppnådd når salpetersyren utgjorde fra ca. 12 til ca. 14,5 prosent. Det foretrekkes også at vannet utgjör fra ca. 84,4 til ca. 81,9 prosent. Resten av etsebadet består av følgende midler:

| | |
|---|---|
| sulfatert risinusolje nr. 1 | 4 - 24 prosent |
| sulfatert risinusolje nr. 2 | 28 - 7 " |
| opplösningsmiddel | 60 - 72 " |
| alkyl-aryl-sulfonat<br>natrium-N-methyl-N-talgsyretaurat<br>natrium-N-methyl-N-palmitoyltaurat<br>natrium-N-methyl-N-kokosoljesyretaurat<br>natrium-N-cykloheksyl-N-palmitoyltaurat<br>kokossyreestere av natriumisethionat eller<br>natrium-N-methyl-N-oleoyltaurat | 0,3 - 2 " |

En blanding av disse midler bör utgjöre fra 1,4 til 6 prosent av etsebadet, fortrinnsvis fra 2,2 til 4,1 prosent. En foretrukket gruppe av disse midler er angitt i det følgende:

| | Område | Optimum |
|---|---|---|
| Sulfatert risinusolje nr. 1 | 10 - 24 prosent | 20,5 prosent |
| Sulfatert risinusolje nr. 2 | 21 - 7 " | 10,5 " |
| Opplösningsmiddel | 62 - 72 " | 68,65 " |
| Alkyl-aryl-sulfonat | 0,3 - 0,4 " | |

En annen foretrukken gruppe av midler er som følger:

| | Område | Optimum |
|---|---|---|
| Sulfatert risinusolje nr. 1 | 9 - 22 prosent | 14,2 prosent |
| Sulfatert risinusolje nr. 2 | 22 - 9 " | 16,6 " |
| Opplösningsmiddel | 62 - 72 " | 67,4 " |
| "Igepon T-77" | 0,8 - 1,0 " | 0,9 " |
| "Sandopan DTC" | 0,7 - 1,0 " | 0,9 " |

En tredje foretrukket gruppe av midler er som følger:

| | Område | Optimum |
|---|---|---|
| Sulfatert risinusolje nr. 1 | 4 - 8 prosent | 4,65 prosent |
| Sulfatert risinusolje nr. 2 | 28 - 24 " | 27,5 " |
| Opplösningsmiddel | 60 - 70 " | 64,55 " |
| "Sandopan DTC" | 0,6 - 1,0 " | 0,8 " |
| "Igepon T-77" | 1,0 - 2,0 " | 1,5 " |
| Oljesyre | 0,8 - 1,2 " | 1 " |

Etsemetoden ifölge oppfinnelsen er konvensjonell, unntatt sammensetningen av det brukte etsebad. En egnet plate med ikke dekkede partier og med passende beskyttede partier blir anordnet på passende måte og et etsemiddel ifölge oppfinnelsen blir bragt i beröring med overplatens overflater. Beskyttelsesbelegget på de partier av platen som ikke skal etses, kan være tilveiebragt på konvensjonell måte, som ved at et polyvinyl-alkohol-belegg som er gjort svakt lysfölsomt, utsettes for lys gjennom et negativ, slik at de deler av belegget som skal forbli på platen under etsingen for å gi beskyttelse, utsettes for lys. De resterende deler av belegget, dvs. de ueksponerte deler, vaskes deretter bort fra platen, hvorpå de tidliger eksponerte partier herdes på egnet måte, såsom ved varme. Ved siden av zinkplater som er omtalt i detalj ovenfor, kan også andre plater etses ved anvendelse av midlene ifölge oppfinnelsen. Eksempler på slike plater er följende:

0 - 0,5 prosent aluminium
0 - 0,15 " magnesium
0 - 0,01 " jern
rest zink
i det vesentlige fri for bly og cadmium.

Vanlige metallurgiske kunnskaper om legeringer på zinkbasis skulle tilsi at andre legeringsingredienser kan settes til zink, med eller uten de ovenfor angitte legeringsbestanddeler, uten at etseresultatene derved blir endret.

## Patentkrav

1. Etsebad av den art som ved siden av vandig salpetersyre inneholder et organisk opplösningsmiddel, sulfatert risinusolje og overflateaktivt middel, og særlig er egnet til etsing av trykkplater, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder 1,4 - 6 vektprosent organisk materiale som inneholder 4 - 24 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet, av en förste sulfatert risinusolje med följende analyse:

| | | |
|---|---|---|
| bundet $SO_3$-innhold | 5,8 - 6,5 | vektprosent |
| fri fettsyre beregnet som oljesyre | 12 - 21 | " |
| alkalinitet som NaOH | 1,0 - 2,3 | " |
| fuktighet | 21 - 26 | " |
| totalt fettmateriale | 62 - 68 | " |
| pH | 6 - 8 | |

og 28 - 4 vektprosent, beregnet på samme måte, av en annen sulfatert risinusolje med följende analyse:

| | | |
|---|---|---|
| bundet $SO_3$-innhold | 4,9 - 5,5 | vektprosent |
| fri fettsyre beregnet som oljesyre | 18 - 25 | " |
| alkalinitet som NaOH | 1,0 - 2,3 | " |
| fuktighet | 21 - 26 | " |
| totalt fettmateriale | 62 - 68 | " |
| pH | 6 - 8 | |

og dessuten minst ett overflateaktivt middel forskjellig fra sulfatert risinusolje, som öker stabiliteten av etsebadet og/eller letter reguleringen av tonedybden.

2. Etsebad ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske opplösningsmiddel er tilstede i en mengde av 60 - 72 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet.

3. Etsebad ifölge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det nevnte overflateaktive middel er tilstede i en mengde av 0,3 - 2 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet, og inneholder minst en av forbindelsene: natriumsaltet av oljesyreamidet av methyl-taurin, natrium-N-methyl-N-oleoyltaurat, natrium-N-methyl-N-talgsyre-taurat,

natrium-N-methyl-N-kokosoljesyretaurat, natrium-N-methyl-N-palmitoyl-taurat, natrium-N-cyclohexyl-N-palmitoyl-taurat og kokossyreesteren av natriumisethionat.

4. Etsebad ifölge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder 0,7 - 1,0 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet, av natriumsaltet av en ethoxylert og derpå karboxylert tridecylalkohol.

5. Etsebad ifölge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder et fettsyresulfonat.

6. Etsebad ifölge krav 1 - 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder oljesyre.

7. Etsebad ifölge krav 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den förste sulfaterte risinusolje er tilstede i en mengde av 10 - 24 vektprosent og den annen risinusolje er tilstede i en mengde av 21 - 7 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet.

8. Etsebad ifölge krav 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den förste risinusolje er tilstede i en mengde av 9 - 22 vektprosent og den annen risinusolje er tilstede i en mengde av 22 - 9 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet.

9. Etsebad ifölge krav 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den förste risinusolje er tilstede i en mengde av 4 - 8 vektprosent og den annen risinusolje er tilstede i en mengde av 28 - 24 vektprosent, beregnet på innholdet av organisk materiale i badet.

**Anførte publikasjoner:**

Norsk patent nr. 96.016
U.S. patent nr. 2.828.194