



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.07.77 (P. 199307)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.01.79

Opis patentowy opublikowano: 16.02.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² G03C 1/68
G03F 7/10

Twórcy wynalazku: Krystyna Wysocka, Jerzy Kontkiewicz, Ryszard
Ostryż, Gertruda Dawidowicz, Elżbieta Pasim

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu
Poligraficznego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania fotopolimerowych form drukowych z ciekłych mieszanin zdolnych do fotopolimeryzacji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fotopolimerowych form drukowych z ciekłych mieszanin, zdolnych do fotopolimeryzacji, zawierających nienasycony poliestr, utwardzany w reakcji fotopolimeryzacji przez sieciowanie związkami małącząśceczkowymi.

Znany jest sposób otrzymywania form drukowych z mieszanin fotopolimeryzujących, opartych na żywicach akrylowych, estrach celulozy, nienasyconych żywicach poliestrowych, akrylouretanach itd.

W znanych sposobach otrzymywania fotopolimerowych form drukowych mieszanina fotopolimeryzująca, nakładana na podłoże metalowe lub z tworzywa sztucznego, zawiera w swym składzie związki chemiczne, zdolne do fotopolimeryzacji, inicjatory fotopolimeryzacji, inhibitory i stabilizatory.

Znany sposób otrzymywania formy drukowej polega na naświetlaniu mieszaniny zdolnej do fotopolimeryzacji poprzez negatyw fotograficzny promieniami ultrafioletowymi, w wyniku czego miejsca jasne na negatywie zostają utwardzone, stanowiąc element drukujący formy drukowej.

Elementy niedrukujące formy, odpowiadające czarnym miejscom na negatywie nie ulegają reakcji fotopolimeryzacji i są z formy usuwane w procesie wydmuchiwania lub wymywania, najczęściej różnymi rozpuszczalnikami organicznymi, wodnymi roztworami alkalicznymi lub roztworami wodnymi związków powierzchniowo-czynnych.

W znanym sposobie otrzymywania formy drukowej po

2

procesie wymywania stosowane jest dodatkowe naświetlanie w celu dotwardzenia elementów drukujących.

W znanym z opisu patentowego ZSRR nr 428348 sposobie otrzymywania fotopolimerowej formy drukowej jako mieszaninę fotopolimeryzującą zastosowano nienasycone oligoestry maleinowosebacynowe zmieszane z monomerami sieciującymi i benzoiną w charakterze fotoinicjatora fotopolimeryzacji.

Wymywanie stosowane w procesie otrzymywania formy drukowej prowadzi się mieszaniną acetonu i octanu butylu.

Według opisu patentowego ZSRR nr 432447 formę drukową otrzymuje się z mieszaniny fotopolimeryzującej, zawierającej poliestr maleinowy, z monomerem winylowym oraz butanodionem w ilości od 0,5—3 części wagowych w charakterze fotoinicjatora. Proces wymywania prowadzi się acetonem lub mieszaniną alkoholu etylowego z acetonem w stosunku 1:1.

Formy drukowe, otrzymywane znanymi sposobami z nienasyconych poliestrów, wymywane po procesie naświetlania rozpuszczalnikami organicznymi, są nieelastyczne, łatwo pękają, a więc ich zastosowanie w różnych technikach druku jest ograniczone.

Według polskiego opisu patentowego nr 96195 formy drukowe wytwarza się z kompozycji fotopolimeryzujących, zawierających nienasycony poliestr, otrzymany przez kondensację kwasu fumarowego, maleinowego, itakonowego, sześciochloroendometylenoczerowodoroftalowego z diolami. Tego rodzaju mieszanina, zdolna do fotopolimeryzacji w procesie wytwarzania formy drukowej, z uwagi na bardzo ograniczoną rozpuszczalność

w wodzie, jest trudna do usunięcia w procesie wymywania wodą. Niedokładne usunięcie niespolimeryzowanej żywicy powoduje pogorszenie zdolności rozdzielczej formy drukowej, zły kształt elementów drukujących, co wpływa niekorzystnie na jakość formy drukowej i uzyskiwanych z niej odbitek.

Od składników i ich stosunków ilościowych, zastosowanych do sporządzenia mieszaniny zdolnej do fotopolimeryzacji w procesie otrzymywania formy drukowej, zależą własności formy, ich jakość, technologia obróbki oraz przeznaczenie do określonej techniki drukowania.

Od ilości i rodzaju nienasyconego kwasu wielofunkcyjnego, kwasów modyfikujących i glikoli, zawartości monomerów sieciujących w żywicy, stosunku molowego ilości kwasów do ilości glikoli, zawartości nienasyconych wiązań i ich konfiguracji w cząsteczce poliestru zależą własności formy drukowej, uzyskanej po reakcji fotopolimeryzacji.

Znane i stosowane żywice poliestrowe do otrzymywania form drukowych w wyniku reakcji fotopolimeryzacji, ze względu na nierozpuszczalność lub ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, są usuwane z obszarów nieoświetlonych, a więc nieutwardzonych w procesie wykonywania formy drukowej za pomocą rozpuszczalników organicznych lub roztworów wodnych, zawierających alkalia i różnego rodzaju środki powierzchniowo-czynne.

Stosowane środki, usuwające nieutwardzoną żywicę poliestrową, powodują niekiedy częściowe rozpuszczenie elementów naświetlonych lub niedokładne usunięcie żywicy niespolimeryzowanej, co prowadzi do złej jakości formy drukowej.

Niektóre ze znanych i stosowanych środków wymyjących wpływają również ujemnie na własności mechaniczne otrzymywanych form drukowych, zwiększając ich kruchość, łamliwość, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zrywanie itp.

Niedogodnością znanych sposobów otrzymywania fotopolimerowych form drukowych, w których do wymywania niepolimeryzowanej mieszaniny stosuje się rozpuszczalniki organiczne lub alkaliczne roztwory wodne, jest konieczność prowadzenia procesu wymywania w specjalnych urządzeniach.

Stosowanie wody w procesie wymywania nie wymaga urządzeń oraz jest wykorzystane ze względów bezpieczeństwa i higieny pracy.

Znane sposoby otrzymywania fotopolimerowych form drukowych z ciekłych mieszanin zdolnych do fotopolimeryzacji wymagają stosowania odrębnych mieszanin do otrzymywania formy drukowej, przeznaczonej do druku typograficznego, której twardość wynosi 83—90°Shora i innych mieszanin dla otrzymania form, przeznaczonych do druku fleksograficznego, gdzie wymagane są bardzo elastyczne formy o twardości nie większej niż 72°Shora.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania fotopolimerowych form drukowych z mieszanin zdolnych do fotopolimeryzacji, polegającego na takim doborze komponentów, aby uzyskać maksymalną zgodność reprodukcyjną pomiędzy formą drukową i oryginałem, zastępując znane metody wymywania rozpuszczalnikami organicznymi i roztworami alkalicznymi wymywaniem wodą, oraz poprawić własności mechaniczne form drukowych i modyfikować je w zależności od potrzeby, czyli od przeznaczenia formy drukowej do określonej techniki druku.

Stwierdzono, że jakość, własności reprodukcyjne i mechaniczne form drukowych można znacznie poprawić, jeżeli w procesie otrzymywania form drukowych w mieszaninie zdolnej do fotopolimeryzacji zastosuje się uelastyczniony, modyfikowany, o nieograniczonej rozpuszczalności w wodzie nienasycony poliestr, otrzymany w wyniku polikondensacji bezwodnika i/lub kwasu maleinowego w ilości 25—60% molowych, kwasu adypinowego i/lub bursztynowego i/lub sebacynowego w ilości 10—20% molowych, glikolu dwuetylenowego i/lub trójetylenowego i/lub glikolu etylenowego w ilości 20—60% molowych, poliglikolu etylenowego o średniej masie cząsteczkowej 1000—2000 w ilości 0,5—4% molowych i/lub poliglikolu propylenowego o średniej masie cząsteczkowej 1000—3000 w ilości 0—3% molowych oraz mieszaninę monomerów sieciujących i całość jako światłoczułą nieograniczenie rozpuszczalną w wodzie kompozycję utwardzi się w procesie naświetlania poprzez negatyw fotograficzny, a następnie nieutwardzoną żywicę usunie się za pomocą wody, nie naruszając elementów utwardzonych. W wyniku takiego postępowania otrzymuje się formę drukową, doskonale odwzorowującą elementy drukujące.

Stwierdzono również, że zastosowanie mieszaniny monomerów sieciujących dodanych do nienasyconego poliestru modyfikowanego poliglikolem etylenowym o średniej masie cząsteczkowej 1000—2000 i/lub poliglikolem propylenowym o średniej masie cząsteczkowej 1000—3000, prowadzi po utwardzeniu ciekłej mieszaniny zdolnej do fotopolimeryzacji, do uzyskania form drukowych o różnych twardościach i różnych własnościach wytrzymałościowych, co umożliwia stosowanie ich w różnych technikach druku.

Wzajemny stosunek i rodzaj zastosowanych w mieszaninie monomerów sieciujących ma również wpływ na czas fotopolimeryzacji, trwałość w czasie mieszaniny zdolnej do fotopolimeryzacji, współczynnik załamania światła itp. Okazało się, że zmniejszenie ilości styrenu w mieszaninie monomerów sieciujących i zastąpienie monomerem akrylowym zmniejsza współczynnik załamania światła, co prowadzi do uzyskania lepszej zgodności formy drukowej z oryginałem.

Jako monomery sieciujące stosuje się według wynalazku mieszaninę dwu lub trójskładnikową monomerów winylowych i akrylowych o tak dobranym składzie jakościowym i ilościowym, aby otrzymana żywica poliestrowa przed reakcją fotopolimeryzacji była nieograniczenie rozpuszczalna w wodzie.

Ilość monomerów sieciujących, zastosowanych w sposobie według wynalazku, wynosi 15—50% wagowych w stosunku do nienasyconego poliestru, przy czym stosunek monomerów winylowych do akrylowych zawarty jest w granicach 11:1 do 1:15. Stosowanie takiego składu mieszaniny monomerów sieciujących zapewnia otrzymanie form o twardości do 98°Shora A dla druku typograficznego oraz form o twardości około 60°Shora A dla druku fleksograficznego.

Przykład I. 100 g nienasyconego poliestru o liczbie kwasowej 15 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 59 mg KOH/g i średnim ciężarze cząsteczkowym 1500, otrzymanego przez polikondensację 3,5 moli bezwodnika maleinowego, 1,5 mola kwasu adypinowego, 4,0 moli glikolu dwuetylenowego, 1,8 mola glikolu etylenowego oraz 0,2 mola poliglikolu etylenowego o średniej masie cząsteczkowej 1500, rozpuszcza się w mieszaninie 29 g styrenu

i 14 g metakrylanu metylu, uprzednio stabilizowanych hydrochinonem i dodaje się 1,5 g benzoiny jako inicjatora fotopolimeryzacji. Następnie wylewa się otrzymaną mieszaninę na podłoże aluminiowe warstwę o grubości 1,5 mm i poprzez negatyw naświetla lampą rtęciową o mocy 400W w ciągu 4 minut. Nieutwardzoną mieszaninę usuwa się strumieniem wody w czasie około 2 minut, a następnie dotwardza się otrzymaną formę drukową pod działaniem promieni ultrafioletowych w czasie 5 minut. Otrzymana w ten sposób forma drukowa ma twardość 98°Shora A, rozdzielczość 120 linii/cm dla testu liniowego oraz rozdzielczość 54—60 linii/cm dla skali rastrowej, wytrzymałość na rozerwanie 210 kg/cm², wytrzymałość na ściskanie 500 kg/cm² oraz wydłużenie względne 12%. Otrzymaną formę drukową można zastosować do matrycowania, tłoczenia oraz w technice druku typograficznego na maszynach płaskich.

Przykład II. 100 g nienasyconego poliestru według składu, podanego w przykładzie I, rozpuszcza się w uprzednio stabilizowanych hydrochinonem 29 g metakrylanu metylu, 14 g metakrylanu butylu, 7 g styrenu i dodaje się 5 g dwuacetylu jako inicjatora fotopolimeryzacji. Po naniesieniu na folię poliestrową warstwy ciekłej mieszaniny o grubości 3 mm i naświetleniu kompozycji lampą metalohalogenową o mocy 2000W w czasie 3 minut, wymyciu wodą i dodatkowym naświetleniu jak w przykładzie I, otrzymuje się formę drukową elastyczną, której twardość wynosi 60°Shora A, wydłużenie względne 60%, wytrzymałość na rozerwanie 30 kg/cm², wytrzymałość na ściskanie 310 kg/cm². Tego rodzaju formę drukową stosuje się w druku fleksograficznym, w którym forma drukowa musi charakteryzować się dużą elastycznością.

Przykład III. 100 g nienasyconego poliestru o liczbie kwasowej 30 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 60 mg KOH/g, otrzymanego przez polikondensację 6 moli bezwodnika maleinowego, 2 moli kwasu adypinowego, 2 moli kwasu sebacynowego, 2 moli glikolu dwuetylenowego, 3 moli glikolu trójetylenowego, 1 mola poliglikolu propylenowego o średniej masie cząsteczkowej 1000, 1 mola poliglikolu etylenowego o średniej masie cząsteczkowej 2000 i 4,5 mola glikolu etylenowego, rozpuszcza się w uprzednio stabilizowanych 18 g styrenu i 41 g metakrylanu

metylu, i dodaje się 0,6 g eteru metylowego benzoiny jako inicjatora fotopolimeryzacji. Tak przygotowaną mieszaninę zdolną do fotopolimeryzacji wylewa się na grubość 1 mm na folię poliestrową, następnie naświetla poprzez negatyw tak, jak w przykładzie I, wymywa wodą i doświetla. Otrzymana forma drukowa ma twardość 83°Shora A, wytrzymałość na rozerwanie 80 kg/cm², wydłużenie względne 33%, wytrzymałość na ściskanie 310 kg/cm².

Forma może być stosowana do druku typo-offsetowego i druku typograficznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fotopolimerowych form drukowych z ciekłych mieszanin zdolnych do fotopolimeryzacji, polegający na tym, że ciekłą mieszaninę, zawierającą nienasycony poliestr, związek sieciujący, inicjator fotopolimeryzacji, inhibitor wylewa się na podłoże metalowe lub z tworzywa sztucznego, następnie warstwę cieczy naświetla się promieniami ultrafioletowymi poprzez negatyw fotograficzny, po czym nieutwardzoną mieszaninę usuwa się podczas wymywania różnego rodzaju rozpuszczalnikami, a następnie poddaje dodatkowemu naświetleniu, **znamienny tym**, że stosuje się jako nienasycony poliestr związek o nieograniczonej rozpuszczalności w wodzie, otrzymany w wyniku polikondensacji bezwodnika i/lub kwasu maleinowego w ilości 25—60% molowych, kwasu adypinowego i/lub bursztynowego i/lub sebacynowego w ilości 10—20% molowych, glikolu dwuetylenowego i/lub trójetylenowego i/lub glikolu etylenowego w ilości 20—60% molowych, poliglikolu etylenowego o średniej masie cząsteczkowej 1000—2000 w ilości 0,5—4% molowych i/lub poliglikolu propylenowego w ilości 0—3% molowych oraz mieszaninę monomerów sieciujących, przy czym nieutwardzoną w czasie naświetlania żywicę usuwa się podczas wymywania, korzystnie wodą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaninę monomerów sieciujących stosuje się monomery winylowe i akrylowe w ilości 15—50% wagowych w stosunku do nienasyconego poliestru, przy czym stosunek monomerów winylowych do akrylowych zawarty jest w granicach 11:1 do 1:15.