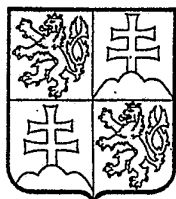


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 729

(21) PV 1000-88.V
(22) Prihlásené 18 02 88

(40) Zverejnené 13 06 90
(45) Vydané 25 11 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵
G 03 C 1/54
C 08 F 8/30

(75) Autor vynálezu Ľfk GABRIEL doc. ing. CSc.,
ŠTERUSKÝ PETER ing.,
LEDERLEITNER MILAN ing.,
ŽUFFA MILAN ing.,
BLÁŽEJ ANTON akademik, BRATISLAVA

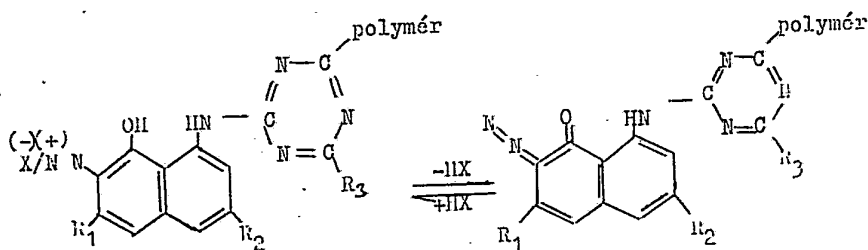
(54) Svetlocitlivá polymérna látka a spôsob
jej prípravy

(57) Riešenie sa týka svetlocitlivej polymérnej látky všeobecného vzorca I a spôsobu jej prípravy, pri ktorom sa na záznam svetelnej informácie využíva fotochemická reakcia aromatickej diazoniovej soli naviazanej na polymérny nosič. Svetlocitlivá polymérna látka všeobecného vzorca I kde
 R_1, R_2 je $-SO_3H$;
 R_3 je $-Cl$, $-NH_2$, $-NH$ -fenyl
 X je Cl , Br ;
polymér je polyvinylalkohol, hydroxyalkylcelulóza so stupňom substitúcie 1 až 3, karboxymetylcelulóza so stupňom substitúcie 1 až 1,5
sa pripravuje kondenzáciou triazínového azofarbiva všeobecného vzorca II, kde R_1, R_2 a R_3 majú význam uvedený pri vzorci I a R_4 je $-SO_3H$ s polymérom obsahujúcim voľné hydroxyskupiny, definovaným pri vzorci I, pričom sa vzniknutý produkt redukuje ditioničitanom sodným na amín, ktorý sa diazotuje.
Svetlocitlivé polyméry pripravené podľa navrhovaného postupu sa vyznačujú spektrálnou citlivosťou do 600 nm s maximom v modrej oblasti spektra.
Riešenie je možné využiť v polygrafickom priemysle na záznam optickej informácie do tenkej vrstvy.

Vynález sa týka svetlocitlivej polymérnej látky a spôsobu jej prípravy. U uvedenej látky sa na záznam svetelnej informácie využíva fotochemická reakcia aromatickej diazóniovej skupiny naviazanej na polymérnom nosiči.

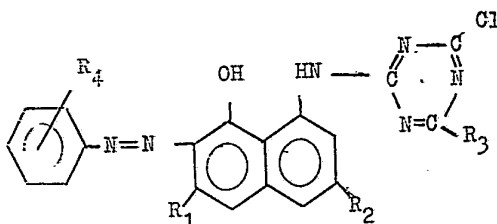
Súčasný svetlocitlivý systém v polygrafii a reprografii predstavujú zložité kompozície nízkomolekulových a polymérnych látok, ktoré sú rozpustené vo vhodnom rozpúšťadle nanášajú v tenkej vrstve na požadovanú podložku. Po expozícii cez negatívnu alebo pozitívnu šablónu vznikne vo vrstve v dôsledku chemických reakcií latentný obraz, ktorý sa zviditeľní rozpustením filmu na neožiarených alebo ožiarených miestach. V prvom prípade svetlocitlivý materiál pracuje pozitívne a v druhom negatívne. V závislosti od typu svetlocitlivej látky a zloženia kompozície sa dosahuje rôzna spektrálna a integrálna citlivosť, ktorú je často potrebné upravovať sekundárnymi senzibilizátormi s voľbou účinnejšieho expozičného zdroja.

Tieto nedostatky odstraňuje navrhovaný vynález. Predmetom vynálezu je svetlocitlivá polymérna látka všeobecného vzorca I



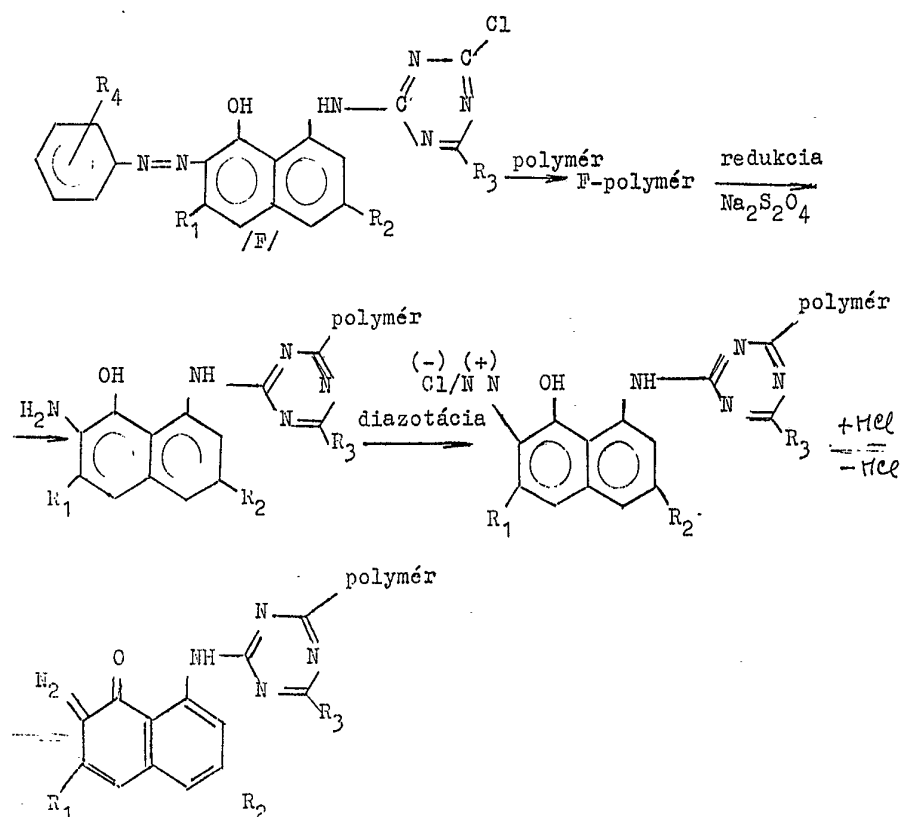
kde R_1 , R_2 je $-\text{SO}_3\text{H}$,
 R_3 je $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ -fenyl,
 polymér je polyvinylalkohol, hydroxyalkylcelulóza so stupňom substitúcie 1 až 3,
 karboxymetylcelulóza so stupňom substitúcie 1 až 1,5 a
 X je Cl alebo Br.

Ďalej je predmetom vynálezu spôsob prípravy svetlocitlivej polymérnej látky, ktorého podstata spočíva v tom, že 1 hmot. diel polyméru obsahujúceho voľné hydroxyskupiny sa v homogénnej alebo heterogénnej fáze skondenzuje s 0,3 až 3 hmot. dielmi triazínového azo-farbiva všeobecného vzorca II



kde R_1 , R_2 , R_4 je $-\text{SO}_3\text{H}$
 R_3 je $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ - fenyl

Ako polymérne nosiče možno použiť hore uvedené polyméry. Svetlocitlivá polymérna látka sa pripraví selektívnou redukciou azoskupiny, pričom vzniknutá aminoskupina na naphthalénovom jadre poskytne diazotáciou hydroxydiazóniovú polymérnu soľ. Reakcia prebieha podľa všeobecnej schémy:



Výhodou nami navrhovaného spôsobu prípravy je, že chemická modifikácia neovplyvňuje reologické vlastnosti použitého polymérneho nosiča, syntetizovaná svetlocitlivá polymérna látka dosahuje vysokú integrálnu citlivosť a vyhovujúcu spektrálnu citlivosť s absorbným maximom vo viditeľnej oblasti.

Ďalšou výhodou je ekologická nezávadnosť vzhľadom na odlúčenie organických rozpúšťadiel pri aplikácii.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

5 g hydroxyetylcelulózy (Natrosol 250 LR, Hercules) sa rozdisperguje v 100 cm³ etanolu a za miešania sa pridajú 3 g (3,8.10⁻³ mólu) farbiva Ostazínová brilantná červená H 3B (C.I. 18154 Reactive Red 4). Potom sa k reakčnej zmesi pridajú 3 g NaCl a 6 g Na₂CO₃.10 H₂O rozpustené v 25 cm³ vody. Reakčná zmes sa zahreje do refluxu a reakcia sa nechá prebiehať 2 hodiny. Po ukončení reakcie sa do reakčnej zmesi pridá 100 cm³ metanolu, reakčný produkt sa odsaje, dokonale preperie etanolom a vysuší. Získaný azoderivát hydroxyetylcelulózy sa rozdisperguje v 120 cm³ etanolu a zahreje do refluxu. Potom sa pomaly pridáva 2,32 g (0,011 mólu) ditioničitanu sodného (Na₂S₂O₄) rozpusteného v 50 cm³ vody.

Redukcia prebieha 1 h a možno ju sledovať vizuálne zmenou farby reakčnej zmesi z tmavočervenej na žltozelenú. Po skončení redukcie sa do reakčnej zmesi pridá 100 cm³ etanolu; produkt sa odsaje, preperie etanolom a vysuší.

Získaný aminoderivát sa rozdisperguje v 150 cm³ etanolu a pri 0°C sa pomaly pridáva 80 cm³ konc. HCl. Na diazotáciu sa použije 0,5 M roztok NaNO₂. Diazotácia prebieha v rozmedzí teplôt 0 až 5 °C a jej priebeh sa kontroluje jodid-škrobovým indikátorom. V priebehu reakcie dochádza k zmene farby zo žltozelenej na oranžovú. Po skončení diazotácie

sa do reakčnej zmesi pridá 100 cm³ etanolu, produkt sa odsaje, preperie etanolom a v tme vysuší. Takto sa získa polymérny substrát so stupňom substitúcie 10 (10 mol substituenta na 100 anhydroglykozových jednotiek).

Príklad 2

Postup prípravy ako v príklade 1 s tým, že kondenzácia azofarbiva a hydroxyetylcelulózy sa uskutoční v homogénnej fáze a ako farbivo sa použije Cibacrone brilliant Red B-A (C.I. Reactive Red 12 Colour ind. 18156).

Príklad 3

Postup prípravy svetlocitlivého polyméru podľa príkladu 1 s tým, že ako polymérny nosič sa použije hydroxypropylcelulóza (Klicel G, Hercules).

Príklad 4

Postup prípravy ako v príklade 1 s tým, že ako polymérny nosič sa použije sodná soľ karboxymetylcelulózy (Lovosa TS-5).

Príklad 5

1 g svetlocitlivého polymérneho systému podľa príkladu 1 sa rozpustí v 100 cm³ vody. Pripraveným polymérnym roztokom sa ovrství anodicky oxidovaný hliníkový plech na horizontálnej odstredivke pri 60 ot.min.⁻¹. Po vysušení pri 40 °C sa do polymérneho filmu kopíruje negatívna šablóna zo vzdialenosti 1,2 m (2 000 W zdroj ultrafialového žiarenia).

Čas expozície je 20 s. Po expozícii sa vzniknutý latentný obraz zviditeľní rozpustením neožiarených miest vo vode.

Štruktúra syntetizovaného polymérneho svetlocitlivého systému sa dokázala UV a IČ spektroskopiou. Elektrónové absorbné spektrá sa zmerali na prístroji Specord UB-VIS (Zeiss, Jena) vo vode. Látka vykazuje široký absorbný pás s $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$ a s hranou absorpcie pri 593 nm.

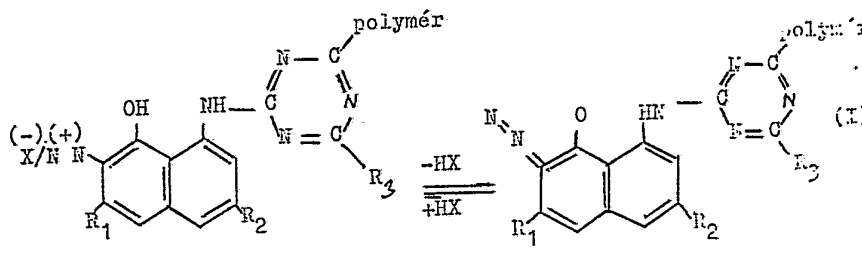
Infračervené spektrá sa zmerali na spektrofotometri Specord IR-71 (Zeiss, Jena) v tabletkách KBr. Produkt vykazuje tieto charakteristické pásy (v cm⁻¹):

$$\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}^+) = 2132; \tilde{\nu}(\text{C}=\text{N}) = 2352; \tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1720.$$

Prítomnosť pásu charakteristického pre karbonyly pri 1720 cm⁻¹ dokazuje, že časť diazóniovej soli je v rovnováhe s jeho tautomérnou formou ako o-chinón-diazidové usporiadanie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

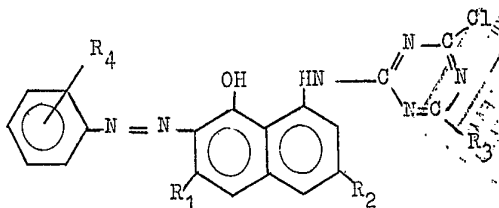
1. Svetlocitlivá polymérna látka všeobecného vzorca I



kde R₁, R₂ je -SO₃H;
R₃ je -Cl, -NH₂, -NH -fenyl,
X je Cl, Br

polymér je polyvinylalkohol; hydroxyalkylcelulóza so stupňom substitúcie 1 až 3; karboxymetylcelulóza so stupňom substitúcie 1 až 1,5.

2. Spôsob prípravy svetlocitlivej polymérnej látky všeobecného vzorca I podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že 1 hmot. diel polyméru s voľnými hydroxyskupinami definovaného v bode 1 sa v homogénnej alebo heterogénnej fáze kondenzuje s 0,3 až 3 hmot. dielmi triazínového azofarbiva F-Cl všeobecného vzorca II



kde R₁, R₂, R₄ je -SO₃H

R₃ je -Cl, -NH₂, -NH - fenyl

pričom sa vzniknutý medziprodukt F-polymér redukuje ditioničitánom sodným na aminoderivát, ktorý sa pri teplote 0 až 5 °C a normálnom tlaku diazotuje dusitanom sodným.