



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.08.71 (P. 149954)

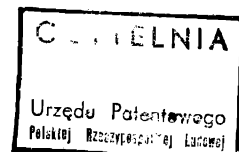
Pierwszeństwo: 11.08.70 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 15.04.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP G03c 1/68

Int. Cl.² G03C 1/68



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Fotopolimeryzująca masa do kopiowania

1

Przedmiotem wynalazku jest nowa fotopolimeryzująca masa do kopiowania, która występuje w postaci ciekłej lub jako stała warstwa na nośniku i zawiera jako zasadnicze składniki co najmniej jeden środek wiążący, co najmniej jeden związek zdolny do polimeryzacji i co najmniej jeden fotoinicjator.

Znanymi fotoinicjatorami dla fotopolimeryzacji związków nienasyconych są np. hydrazony, pięcioczłonowe zawierające azot związki heterocykliczne, związki merkaptanowe, sole piryliowe lub tiopirylowe, wielopierścieniowe chinony, synergiczne mieszaniny różnych ketonów ze sobą i układy barwnik/redoksy.

Wada większości tych związków polega na tym, że nadają się one tylko do ściśle określonych warstw światłoczułych. Ich stosunkowo niewielka aktywność wystarcza w większości przypadków akurat do fotosieciovania wielkocząsteczkowych, nienasyconych środków wiążących, np. polycyanianu winylu lub opisanych w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 427 161 akrylowanych żywic epoksydowych, jednak do fotopolimeryzacji małowiskocząsteczkowych związków winylo-

Inne fotoinicjatory, np. wymienione w holenderskim zgłoszeniu patentowym nr 67 15 856, wymagają do zwiększenia ich światłoczułości dodatku odpowiednich uczulaczy barwnikowych. To samo dotyczy

2

cytowanych w niemieckim opisie patentowym DAS nr 1 495 973 hydrazonów, które są ponadto niestabilne i dlatego nie nadają się do wytwarzania warstw nadających się do magazynowania.

5 Inne znów, np. wielopierścieniowe chinony, powodują podczas fotopolimeryzacji usieciovanie tylko w stosunkowo niewielkim stopniu tak, że zróżnicowanie miejsc obrazu i tła udaje się dopiero przy użyciu większych ilości inicjatora.

10 Opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 097 096 układ barwnik/redoksy nadaje się tylko do roztworów lub w kombinacji z rozpuszczalnymi w wodzie koloidami jako środkami wiążącymi. Galarety powstające przy naświetlaniu nie nadają się jednak do wytwarzania zdolnych do eksploatacji form drukarskich, gdyż ich gęstość usieciovana jest za mała, a powierzchnia zbyt hydrofilowa.

20 Obecnie znaleziono nową grupę fotoinicjatorów, których zdolność inicjowania w obszarze widma 300—450 μ przewyższa znane dotychczas inicjatory.

25 Dalszą zaletą stosowanych według wynalazku fotoinicjatorów jest to, że wykluczają katalizowaną cieplnie polimeryzację addycyjną związków akrylowych i tym samym dają możliwość wytwarzania warstw do kopiowania nadających się do magazynowania.

30 Fotopolimeryzująca masa do kopiowania według wynalazku zawiera co najmniej jeden środek wiąż-

żący, co najmniej jeden związek zdolny do polimeryzacji i co najmniej jeden fotoinicjator i oznacza się tym, że jako fotoinicjator zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym Z i Q są od siebie różne i oznaczają albo atom azotu albo grupę o wzorze $C-R'$ X i T są jednakowe albo różne i oznaczają atom azotu albo grupę o wzorze $C-R''$, R i R' są jednakowe albo różne i oznaczają rodniki alkilowe, aralkenylowe, aryłowe albo pirydylowe R'' i R'' oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, grupy nitrowe, aminowe, acyloaminowe, alkilowe, alkoksyłowe albo aralkenylowe albo jako każdorazowo dwie sąsiadujące grupy razem oznaczają przykondensowany pierścień benzenowy.

Według wynalazku korzystne są takie inicjatory, które odpowiadają ogólnemu wzorowi 2, w którym X oznacza atom azotu lub grupę $C-R_5$; R₃, R₄ i R₅ są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowców, grupy alkilowe, aralkilowe, alkoksyłowe lub acyloaminowe, lub w którym R'₃ i R₄ lub R₄ i R₅ wspólnie razem oznaczają skondensowany pierścień benzenowy, R₆ i R₇ są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe lub alkoksyłowe, i R'₆ i R'₇ oznaczają atomy wodoru lub tworzą razem z podstawnikami sąsiednimi R₆ lub R₇ grupy alkilenodwuhydroksylowe.

Szczególnie wysokie światłoczułości uzyskuje się z takimi inicjatorami, w których rodniki R₆ i R₇ oznaczają grupy alkoksyłowe, w szczególności metoksyłowe.

Również w innych miejscach cząsteczki, np. jako rodniki R₃, R₄ lub R₅, grupy alkoksyłowe wywierają korzystne działanie.

Działanie to jest szczególnie nieoczekiwane, gdyż w przypadku znanych fotoinicjatorów, np. benzofenonu i benzylu, przy podstawieniu grupami alkoksyłowymi nie obserwuje się żadnego zwiększenia aktywności inicjatora.

Masa do kopiowania według wynalazku może być zużytkowana przemysłowo w postaci roztworu lub dyspersji, np. jako tak zwany lakier do kopiowania, którym użytkownik sam może pokryć odpowiedni nośnik, np. do trawienia części form, do wytworzenia obwodów drukowanych, szablonów, szylców, form do druku sitowego itp., a po wysuszeniu naświetlić i wywołać w celu otrzymania warstwy rozmieszczonej w formie obrazu.

Masa do kopiowania może w szczególności być dostarczana na rynek również w postaci stałych warstw fotopolimeryzujących, znajdujących się na nośniku, jako światłoczuły materiał do kopiowania służący do wytwarzania form drukarskich, obrazów grawerowanych, rezerw trawieniowych, szablonów, matryc, form do sitodruku, folii do prób barwników, pojedynczych kopii itp. Ważnym zastosowaniem jest przede wszystkim wytwarzanie uczulonych wstępnie, trwałych podczas magazynowania, płyt drukarskich do druku płaskiego, wypukłego i wklęsłego.

Stosowane według wynalazku fotoinicjatory są jako związki chemiczne przeważnie znane i opisane

np. w „The Ring Index”, 2 wydanie, nakładem American Chemical Society, Washington, USA. Przyporządkowany tam każdemu skondensowanemu układowi heterocyklicznemu numer RRI (RRI=Revised Ring Index) podany jest dla identyfikacji w zestawieniu w tablicy 1. Ogólne wzory 1 i 2, jak również struktury pierścieniowe związków zastosowanych w przykładach są uwidocznione na załączonych rysunkach wzorów.

Składający się z dwóch skondensowanych aromatycznych pierścieni zasadniczy szkielet heterocykliczny wzoru 1 może zawierać do czterech podstawników jak również dalszy skondensowany z nim pierścień benzenowy.

Jako podstawniki w pierścieniu A ogólnego wzoru 1 mogą być wprowadzone atomy chlorowców, jak fluor, chlor, brom i jod, grupy nitrowe, pierwszo-, drugo i trzeciorzędowe grupy aminowe, acylowane grupy aminowe, rodniki alkilowe o 1—5 atomach węgla, rodniki alkoksyłowe o 1—5 atomach węgla i rodniki aralkenylowe o 8—12 atomach węgla.

Z podstawników tych grupy silniej polarne, jak grupy nitrowe i zasadowe grupy aminowe, są mniej korzystne.

Jako atomy chlorowców korzystne są chlor i brom, jako rodniki alkilowe rodniki metylowy, etylowy i izopropylowy, jako rodniki alkoksyłowe rodniki metoksyłowe i jako rodniki aralkenylowe rodniki styryłowe. Drugo- i trzeciorzędowe grupy aminowe mogą być podstawione niższymi rodnikami alkilowymi o 1—4 atomach węgla i rodnikami aryłowymi, korzystnie fenyłowymi.

Reszty acylowe grupy acyloaminowych mogą być pochodnymi alifatycznych lub aromatycznych kwasów karboksylowych lub sulfonowych; korzystne są reszty niższych alifatycznych i aromatycznych kwasów karboksylowych, np. reszta acetylowa, propionylowa i benzoylowa.

Pierścień B zawiera dwa podstawniki w pozycji 1,3 lub korzystniej 2,3, którymi są: rodniki alkilowe o 1 — około 5 atomach węgla, rodniki cykloalkilowe o 5 — około 8 atomach węgla, rodniki aryłowe o 6 — około 10 atomach węgla lub jednopierścieniowe, 5-cio lub 6-cio członowe rodniki heterocykliczne. Jako rodniki alkilowe korzystne są rodniki metylowe lub etylowe, jako rodniki aryłowe podstawione lub niepodstawione rodniki fenyłowe i jako rodniki heterocykliczne rodniki pirydylowe.

Szczególnie dobre działanie inicjujące wykazują związki, mające w pozycji 2,3 rodniki fenyłowe lub w szczególności p-alkoksyfenylowe. Bardzo dobre działanie inicjujące mają również takie związki 2,3-dwufenyłowe, w których grupy fenyłowe są podstawione przy dwóch sąsiadujących atomach węgla grupą alkilenodwuhydroksylową.

Masy do kopiowania według wynalazku zawierają jako zasadnicze składniki środki wiążące, ciekłe i/lub stałe zdolne do polimeryzacji związki organiczne oraz fotoinicjatory opisanego wyżej typu. Inicjatory stosuje się na ogół w stężeniach 0,01—

—10%, w stosunku do ilości wagowej użytych monomerów.

Jako monomery stosuje się np. handlowe gatunki estrów kwasu akrylowego i metakrylowego, jak również dwuakrylan dwuglicerynowy, dwuakrylan eteru gwajakoglicerynowego, dwuakrylan neopentylglikolu, dwuakrylan 2,2-dwu(hydroksymetylo)-butanolu-3 i akrylany lub metakrylany poliestrów zawierających grupy wodorotlenowe typu Desmofenu (produkt handlowy i zarejestrowany znak towarowy firmy Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, NRF). Tego rodzaju i dalsze monomery, nadające się do fotopolimeryzujących warstw według wynalazku, są opisane np. w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 760 863 i 3 060 023.

Fotopolimeryzujące masy do kopiowania mogą zawierać jeden lub kilka środków wiążących, stosowanych w znany sposób np. rozpuszczalne w rozpuszczalnikach poliamidy, polioctany winylu, poli-metakrylany metylu, poliwinylbutyral, nienasycone poliestry, rozpuszczalne w alkaliach lub pęczniające albo miękniejące kopolimery styrenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego, kopolimery metakrylanu metylu i estrów (β-metakryloksy/-etylowych kwasu N-/p-toluenosulfonylo/-karbaminowego, żywice maleinowe, żywice terpenofenolowe i wiele innych tp.

Ponieważ wywoływanie przeprowadza się często wodnoalkalicznymi wywoływaczami, korzystnie stosuje się takie środki wiążące, które są rozpuszczalne w alkaliach lub mięknieją w wodnych roztworach alkaliów. Przykładem takich środków wiążących są kopolimery styrenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego i metakrylanu metylu z kwasem metakrylowym lub wyżej wymienione tożylowane monomery, jak również żywice maleinowe.

Do mas do kopiowania można także dodawać barwniki, pigmenty, inhibitory polimeryzacji, komponenty barwne i donory wodoru. Korzystnie jest, aby dodatki te nie absorbowały w nadmiernych ilościach potrzebnych do inicjowania promieni światła. Jako donory wodoru nadają się stosowane w znany sposób np. substancje z alifatycznymi wiązaniami eterowymi. Funkcję tą może ewentualnie przejmować środek wiążący lub polimeryzująca substancja, tak że można wtedy zrezygnować z dodatkowych donorów wodoru.

Masy do kopiowania znajdują korzystne zastosowanie przy wytwarzaniu form do druku wypukłego, obrazów grawerowanych, form do druku ofsetowego, form drukarskich dwumetalowych, jak też trójmetalowych, obwodów drukowanych, szablonów do sitodruku i form do bezrastrowego druku ofsetowego.

Jeśli masa do kopiowania ma być przechowywana w postaci ciekłej jako tak zwany lakier do kopiowania i dopiero bezpośrednio przed użyciem naniesiona na podłoże, np. na nośnik sitodrukowy, płytę drukarską lub tp., to składniki warstwy rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników lub dysperguje. Jako

rozpuszczalniki korzystne są alkohole, ketony, estry, etery, amidy, węglowodory itp. Przede wszystkim stosuje się częściowe etery wielowodorotlenkowych alkoholi, w szczególności glikoli.

Roztwory albo dyspersje do wytwarzania płyt drukarskich itd. można korzystnie nanieść bezpośrednio po ich sporządzeniu na odpowiedni nośnik i przechować jako światłoczuły materiał do kopiowania i dostarczać na rynek. Można przy tym stosować te same lub podobne rozpuszczalniki, jak w przypadku wytwarzania lakierów do kopiowania. Nanoszenia dokonuje się np. przez polewanie, natryskiwanie, zanurzanie itd.

Jako nośnik nadają się np. cynk, miedź, aluminium, stal, folie poliestrowe lub octanowe, gaza perlonowa itd., których powierzchnię w razie potrzeby można poddawać wstępnej obróbce.

W razie potrzeby między nośnik i warstwę światłoczułą wprowadza się pomocniczą pośrednią warstwę adhezyjną lub przeciwodblaskową.

W celu wytworzenia grubszych warstw fotopolimeru, których grubość można wynosić kilka dziesiątych milimetra, można masę do kopiowania według wynalazku nanieść również bez rozpuszczania w rozpuszczalniku, np. przez ugniecenie w młynie trójwałcowym i hydrauliczne naprasowanie na folię nośną pod naciskiem np. 30 000–50 000 kg, w ciągu 1 minuty w temperaturze 90°C.

Formy drukarskie, rezerwy trawienne, formy do druku sitowego itd. wytwarza się z odpowiednich materiałów sposobami ogólnie przyjętymi w praktyce, tzn. po naświetleniu pod przystawką negatywową pozostałe rozpuszczalne miejsca tła zostają usunięte przez obróbkę odpowiednimi rozpuszczalnikami lub wodnymi roztworami alkaliów.

W załączonej tablicy 1 podano szereg przykładów inicjatorów stosowanych według wynalazku. Wzory strukturalne podano na załączonych rysunkach.

Związki podane w tablicy 1 po większej części są już opisane w literaturze. Co się tyczy nowych związków, to wytwarza się je analogicznie jak znane z odpowiednich produktów wyjściowych. Wytwarzanie chinoksalin lub azachinoksalin przeprowadza się w ten sposób, że odpowiednie, ewentualnie podstawione o-fenylendwuaminy albo 2,3- lub 3,4-dwuaminopirydyny kondensuje się z równoważnikowymi ilościami 1,2-dwuketonów, np. benzylu lub podstawionych benzylów w etanolu lub kwasie octowym lodowatym. Na ogół stosuje się 10–20%-we roztwory i ogrzewa w ciągu kilku godzin pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną wlewa się korzystnie do wody i wytrącony produkt reakcji przekrystalizowuje. Wytwarzanie chinazolin opisane jest np. w niemieckim opisie patentowym nr 1 175 076.

Wynalazek objaśniają następujące przykłady, nie ograniczając jednak jego zakresu. Dane procentowe, jeśli nie zaznaczono inaczej, oznaczają procenty wagowe. Części wagowe i objętościowe mają się do siebie jak g : ml.

Tablica 1

Związek nr	Temp. topnienia °C	Wzór nr	RrI nr	Podstawniki						
3 a 3 b	83—5 190	3	1627	$R_1 = R_2 = -CH_3$ $= -CH = CH - C_6H_5$						
		4	1627	R_3	R_4	R_5	R_6	R_6'	R_7	R_7'
4 a	123—5			H	H	H	H	H	H	H
4 b	103—5			H	H	H	CH ₃	H	H	H
4 c	114			CH ₃	H	H	H	H	H	H
4 d	153—4			CH=CHC ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H
4 e	108			H	H	CH ₃	H	H	H	H
4 f	178—9			CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
4 g	137			H	H	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H
4 h	123—4			H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	H
4 i	254—5			NO ₂	H	H	H	H	H	H
4 k	170—2			N(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H
4 l	118			Cl	H	H	H	H	H	H
4 m	154			OCH ₃	H	H	H	H	H	H
4 n	149			H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
4 o	164			H	H	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	H
4 p	117—8			CH ₃	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
4 q	114—5			CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
4 r	150—1			Cl	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
4 s	133			OCH ₃	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
4 t	191			NO ₂	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
4 u	254—5			NHCOCH ₃	H	H	H	H	H	H
4 v	223—4			NHCOCH ₃	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
		4	1627	R_3	R_4	R_5	R_6	R_6'	R_7	R_7'
4 w	176			OCH ₃	H	H	—O—CH ₂ —O—		—O—CH ₂ —O—	
4 x	128			Cl	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	H
4 y	183—4	5	3388	H R ₆	H R ₇	H	N(CH ₃) ₂	H	Cl	H
5 a	191			H	H					
5 b	196			OCH ₃	OCH ₃					
5 c	179—81			N(CH ₃) ₂	H					
6 a	144	6	3393	H	H					
6 b	162—3			OCH ₃	OCH ₃					
7 a	133	7	1606	H	H					
7 b	128—30			OCH ₃	OCH ₃					
8	128—30	8 9	1607	OCH ₃ R ₄	OCH ₃					
9 a	181—2			H						
9 b	190			Cl						
9 c	128			OCH ₃						
10	145—7	10 11	1626	--- R ₃	R ₆					
11 a	130			H						
11 b	141—2	12	3392	OCH ₃ R ₉	OCH ₃ OCH ₃					
12 a	156—7			H						
12 b	160—70			N(C ₂ H ₅) ₂						

Przykład I. Badano aktywność inicjującą fotoinicjatorów w zależności od składu warstwy do kopiowania. Stosowano przy tym receptury warstw podane w załączonej tablicy 2.

Roztwory do powlekania wytwarza się przez rozpuszczanie składników w podanych rozpuszczalnikach i uwalnia od ewentualnych składników żelowych przez sączenie. Następnie nanosi się je przez narzucenie na elektrolitycznie zmatowaną, jak również utwardzoną przez anodyzowanie 0,3 mm grubości folię aluminiową, której warstwa tlenkowa wynosi 3 g/m² i suszy tak otrzymane płyty w temperaturze 100°C w ciągu 2 minut w suszarce. Ciężar suchej warstwy wynosi 5 g/m². Następnie warstwy do kopiowania pokrywa się 1–2 μ grubości powłoką polialkoholu winylowego.

Płyty przeciera się wywoływaczem, składającym się z roztworu 15,0 części wagowych dziewięciowodzianu metakrzemianu sodowego, 3 części wagowych poliglikolu 6000, 0,6 części wagowych kwasu lewulinowego i 0,3 części wagowych ośmiowodzianu wodorotlenku strontowego w 1000 częściach wagowych wody, przy pH 11,7 w ciągu 30 sekund do 1 minuty w celu usunięcia miejsc tła, spłukuje wodą, po czym utrzuca 1%-wym kwasem fosforowym, a w końcu zabarwia czarną, tłustą farbą.

Jeśli obrabia się warstwy do kopiowania w opisanym sposobie, to całkowicie zaczerwione stopnie klina Kodaku dają miarę aktywności inicjującej badanego związku.

W tablicach 3–9 podana jest liczba maksymalnie zaczerwionych stopni klina bez uwzględnienia stop-

Tablica 2

Składniki	Receptura			
	R—I	R—II	R—III	R—IV
Lytron 822 1)	1,4 g			
Alresat 618 C 2)		1,4 g		
Kopolimer A 3)				1,4 g
Kopolimer B 4)			1,4 g	
TMETA 5)			1,4 g	
TMPTA 6)	1,3 g	0,8 g		2,0 g
1,6-dwu(hydroksyetylo- sy)-heksan	0,2 g		0,2 g	0,4 g
Inicjator	0,05 g	0,05 g	0,05 g	0,05 g
Eter monometylowy glikolu etylenowego				23 g
Eter monoetylowy glikolu etylenowego	17 g		13 g	
Keton metylo-ety- lowy		9,5 g		

Objaśnienia użytych nazw handlowych lub skrótów (1–6):

- 1) Lytron (r) 822: kopolimer styrenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 10 000, liczbie kwasowej 190 i temperaturze mięknienia około 190°C. Produkt handlowy firmy Monsanto Chemical Co., St. Louis, USA.
- 2) Alresat (r) 618 C: żywica maleinowa o liczbie kwasowej około 165 i temperaturze topnienia w granicach 120–130°C. Produkt handlowy firmy Reichhold-Albert Chemie AG, Wiesbaden-Biebrich, NRF.
- 3) Kopolimer A: kopolimer metakrylanu metylu i estru β-akryloiloxy-etylowego kwasu N-(p-tolilosulfonyl)-karbaminowego w stosunku 60:40, o liczbie kwasowej 60 (porównaj niemieckie zgłoszenie patentowe nr P 20 27 466.2).
- 4) Kopolimer B: kopolimer metakrylanu metylu i kwasu metakrylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 40 000 i liczbie kwasowej 90–115.
- 5) TMETA: trójakrylan 1,1,1-trój(hydroksymetylo)-etanu, otrzymany przez zestryfikowanie trój(hydroksymetylo)-etanu kwasem akrylowym.
- 6) TMPTA: trójakrylan 1,1,1-trój(hydroksymetylo)-propanu. Produkt handlowy firmy Sartomer Resins, Inc., Essington, Pa., USA.

TMETA i TMPTA zawierają w celu ich stabilizacji 0,02–0,2% inhibitora, np. hydrochinonu.

Warstwy naświetla się w ciągu 1 minuty za pomocą 5 kW ksenonowej lampy punktowej COP XP 5 000 firmy Staub, Neu Isenburg, przy 80 cm odstępnie między lampą i próżniową ramką do kopiowania pod 21-stopniowym półtonowym szarym klinem firmy Eastman Kodak Co., którego zakres gęstości wynosi 0,05–3,05 przy inkremencie gęstości 0,15. W ten sposób oznacza się światłoczułość względną.

ni przejściowych o częściowej szarej tonacji. Światłoczułość i dwóch obok siebie położonych stopni klina różnią się o czynnik 2. Stopień klina 0 odpowiada optycznej gęstości 0,05, to jest absorpcji własnej materiału błony.

Aktywność inicjowania mierzono w kolejnych próbach 1–64, stosując receptury R-I do R-IV.

Porównawczo ze znanymi inicjatorami N-fenylotioakrydonem, 1,3,5-trójacetylo-benzenem, 2-met-

Tablica 3
Receptura R-I

Próba nr	Związek nr	Stopni klina	Próba nr	Związek nr	Ilość stopni klina
1	7b	12	16	4f	9
2	4p	11	17	4g	9
3	4q	11	18	4t	9
4	4r	11	19	5a	9
5	4a	11	20	8	9
6	4w	11	21	4b	8
7	4m	10	22	4c	8
8	4n	10	23	4d	8
9	4o	10	24	9c	8
10	4u	10	25	4a	7
11	4v	10	26	4e	7
12	5b	10	27	4i	7
13	6a	10	28	4x	6
14	6b	10	29	10	6
15	7a	10	30	4k	5

Tablica 4

Próba nr	Związek nr	Ilość stopni klina otrzymanych przy	
		recepturze R-II	recepturze R-IV
31	4w	2	6
32	4n	8	5
33	4p	2	5
34	4r	4	6
35	4s	9	5
36	4t	3	5
37	4m	6	4
38	4o	2	4
39	4c	1	2

Tablica 5

Próba nr	Związek nr	Ilość stopni klina	Próba nr	Związek nr	Ilość stopni klina
40	4n	10	53	6a	8
41	4p	10	54	7a	8
42	4r	10	55	4u	7
43	5b	10	56	6b	7
44	7b	10	57	8	7
45	4d	9	58	4c	6
46	4m	9	59	4f	6
47	4o	9	60	5a	6
48	4q	9	61	9c	6
49	4s	9	62	4a	5
50	4w	9	63	4i	5
51	4g	8	64	4t	4
52	4v	8			

kaptobenzotiazolem, 4,5-dwu-(p-anizylo)-2-fenilo-oksazolem nie otrzymuje się w tych warunkach żadnego obrazu, zaś z nadchlorem 2,4,6-trój-(p-anizylo)-tiopirylowym i z nadchlorem 2,4-dwu-(p-anizylo)-6-fenylotipirylowym otrzymuje się 0 stopni klina, a z 2-etyloantrachinonem 4 stopnie klina,

W próbkach podanych w tablicy 5 zastosowano recepturę R-III, do której dla zabarwienia warstwy dodano we wszystkich przypadkach 0,02 g barwnika fenazynowego pod nazwą błękit supranolowy GL (C.I. 50 335).

Dla porównania otrzymuje się ze znanymi inicjatorami: z N-fenylotioakrydonem jeden, z eterem

benzoinometylowym dwa, z ketonem Michlera lub z 9,10-fenantrenochinonem trzy stopnie klina. Sole tiopirylowe i pirylowe okazują się nieaktywne.

Forma drukarska: Roztwór do powleknięcia sporządza się z: 1,1 części wagowej produktu reakcji poliwinyllobutyralu (Mowital B 30 T firmy Farbwerke Hoechst, Frankfurt, NRF) i p-toluenosulfonylo-izocyjanianu, o liczbie kwasowej 60, 0,1 części wagowej poliwinyllobutyralu (Mowital B 60 t firmy Farbwerke Hoechst, Frankfurt, NRF) o średnim ciężarze cząsteczkowym 70 000—80 000, 1,1 części wagowej poliwinyllobutyralu (Mowital B 60 t firmy Hoechst, Frankfurt, NRF) o średnim ciężarze cząsteczkowym 70 000—80 000, 0,1 części wagowej eteru polioksyetylenolaurylowego, 0,1 części wagowej 6,4', 4"-trójmetoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny, 0,01 części wagowej fuksyny (C.I. 42 510) i 15 części wagowych eteru jednometylowego glikolu etylenowego i nanosi się przez narzucanie na mechanicznie zmatowaną, 0,3 mm grubości folię aluminiową do uzyskania ciężaru warstwy 5 g/m² i suszy w temperaturze 100°C w ciągu 1 minuty w suszarce.

Następnie zaopatruje się warstwę do kopiowania 1—2 μ grubości powłoką polialkoholu winyloвого i naświetla w sposób opisany wyżej w ciągu 1 minuty pod przystawką negatywową. W celu usunięcia miejsc tła traktuje się wyżej opisanym wywoływaczem w ciągu 1 minuty, spłukuje wodą, utrwala 1%-wym kwasem fosforowym i gumuje wodnym roztworem gumy arabskiej w celu konserwacji.

Tak otrzymana forma drukarska daje w druku offsetowym na maszynie drukarskiej typu Dualith co najmniej 100 000 nienaganych odbitek.

5 Przykład II. Wykazano wpływ podstawników metoksyowych na aktywność inicjacji pochodnych chinoksaliny według wynalazku i znanych ketonów jako fotoinicjatorów. Przy zastosowaniu receptury R-III z przykładu I, reprezentatywne związki o wzorze 2, podane w tablicy 6, wykazują przytoczone w niej działanie inicjujące wyrażone w stopniach klina. Rodniki R_{6'} i R_{7'} oznaczają we wszystkich przypadkach atomy wodoru.

15 Wzrost światłoczułości obserwuje się zarówno w przypadku benzochinoksalin o wzorze 5 i 6, jak i azachinoksalin o wzorze 7 i to samo sprawdza się dla receptury R-I (porównaj wartości stopni klina w tablicach 3 i 5).

20 Badając wpływ podstawiania grup metoksyowych na aktywność inicjowania rozmaitych znanych jako fotoinicjatory ketonów w recepturze R-III, uzyskuje się obraz przedstawiony w tablicy 7. Naświetlanie przeprowadza się w tym przypadku za pomocą przyrządu do naświetlania firmy Moll, Solingen-Wald, NRF, który na powierzchni o wymiarach 60 × 60 cm ma zainstalowanych 13 rur fluorescencyjnych typu Philips TL-AK-40

30 W/05.

Tablica 6

Próba nr	Związek nr	R ₃	R ₄	R ₅	Ilość stopni klina	
					R ₆ =R ₇ =H	R ₆ =R ₇ = =OCH ₃
65	4a	H	H	H	5	
65a	4n					9
66	4l	Cl	H	H	5	
66a	4r					10
67	4c	CH ₃	H	H	6	
67a	4p					10
68	4e	H	H	CH ₃	3	
68a	4o					9
69	4u	NHCOCH ₃	H	H	7	
69a	4v					8
70	4f	CH ₃	CH ₃	H	6	
70a	4q					9

Tablica 7

Próba nr	Inicjator	Ilość stopni klina	Inicjator	Ilość stopni klina
71	benzofenon	1	4,4'-dwumetoksybenzofenon	1
72	benzoina	5	anizoina	5
73	benzyl	1	anizyl	1

Odstęp lamp wynosi 7–8 cm, jako folię przykrywkową stosuje się folię polichlorowinyłową. Czas naświetlania wynosi 5 minut. Opisana w przykładzie I ksenonowa lampka punktowa nie nadaje się do tego porównania, gdyż jej emisja w obszarze ultrafioletowym widma jest stosunkowo niewielka.

Przykład III. Sporządza się roztwór do powlekania z 1,4 części wagowych zesterylizowanego kwasem akrylowym poliestru zawierającego grupy wodorotlenowe (Desmophen 850 firmy Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, NRF), 1,4 części wagowych kopolimeru metakrylanu metylu z kwasem metakrylowym o średnim ciężarze cząsteczkowym 60 000 i liczbie kwasowej 93,7, 0,1 części wagowej 6-metoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny, 0,2 części wagowych 1,6-dwu(hydroksyetyloksy)-heksanu, 0,02 części wagowych błękitu supranolowego GL (C.I. 50 335) i 13,0 części wagowych jednoetylowego eteru glikolu etylenowego i nanosi, jak opisano w przykładzie I, przez narzucanie na elektrolitycznie zmąconą i utwardzoną przez anodyzowanie 0,3 mm grubą folię aluminiową, raz suszy. Następnie naświetla się w ciągu 1 minuty 8 kW ksenonową lampą punktową, BIKOP, firmy Kilmsch, Frankfurt, NRF, w odległości 75 cm pod klinem stopniowanym. Wywołuje się i ocenia dokonuje się jak w przykładzie I. Liczba maksymalnie zaczernionych stopni klina wynosi 5.

Jeśli w miejsce wyżej opisanych estrów kwasu akrylowego zastosuje się odpowiedni ester kwasu metakrylowego, wówczas liczba stopni klina zwiększy się do 6.

Przy użyciu takich samych ilości dwuakrylanu dwuglicerynowego w miejsce wymienionych estrów akrylowych liczba stopni klina wynosi 5.

Przy zastosowaniu znanych inicjatorów N-fenylotioakrydonu, eteru benzoino-metylowego, 2-merkaptobenzotiazolu, mieszaniny ketonu Michlera z ksantonem 1:1 i 2-trzeciorzęd.-butyloantrachinonu nie można otrzymać przy wyżej podanych recepturach warstw do kopiowania o odpowiednio wysokiej światłoczułości.

Przykład IV. Roztwór do powlekania według receptury R-I z przykładu I narzuca się na 125 μ grubą, dwuosiowo orientowaną folię polietylenotereftalanową, zaopatrzoną w pośrednią warstwę adhezyjną według niemieckiego opisu patentowego DAS nr 1 228 414 i suszy, jak również zaopatruje się 1–2 μ grubą powłoką polialkoholu winylowego. Naświetla się i wywołuje jak w przykładzie I.

Aktywność inicjowania różnych inicjatorów podano w tablicy 8.

Tablica 8

Próba nr	Związek nr	Ilość stopni klina
74	4r	5
75	5a	5
76	4o	3
77	6a	3
78	7a	2

Przykład V. W celu wytworzenia cynkowej formy do druku wypukłego sporządza się roztwór do powlekania według receptury R-III z przykładu I z 0,05 g inicjatora i nanosi przez narzucanie na oczyszczoną płytę cynkową do jednostopniowego trawienia i suszy. Następnie warstwę tę zaopatruje się w 1–2 μ grubą powłokę z polialkoholu winylowego. Następnie naświetla się i wywołuje jak w przykładzie I. Światłoczułości względne uzyskane z zastosowanymi inicjatorami podano w tablicy 9.

Tablica 9

Próba nr	Inicjator nr	Ilość stopni klina
79	4o	7
80	4p	7
81	4q	7
82	4s	7
83	4b	7
84	4r	6
85	4v	6

W celu wytworzenia formy do druku wypukłego odkryte powierzchnie płyty cynkowej wytrawia się 6%-wym kwasem azotowym w temperaturze pokojowej w ciągu 6 minut. Tak otrzymane formy nadają się do druku książek o wysokiej jakości.

Przykład VI. Sporządza się roztwór do powlekania z 4,0 części wagowych kopolimeru styrenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego (Lytron 820 firmy Monsanto Chemical Co., St. Louis, USA), 2,0 części wagowych kopolimeru α -metylostyrenu z winylotoluenem (Piccotex firmy Pensylwania Industrial Chemical Corporation, Clairton, Pensylwania, USA), 0,35 części wagowych poliwinylbutyralu o średnim ciężarze cząsteczkowym 30 000–35 000 (Mowital B 20 H firmy Farbwerke Hoechst, Frankfurt, NRF), 0,25 części wagowych inicjatora (związków nr 11a 11b, 12a, 12b), 5,0 części wagowych trójakrynu trój(hydroksymetylo)-propanu, 0,02 części wagowych p-metoksyfenolu i 5 ml ketonu metylo-etylowego i nanosi przez narzucanie na cynkową płytę do jednostopniowego trawienia oraz suszy. Następnie warstwę zaopatruje się w powłokę o grubości 1–2 μ z polialkoholu winylowego.

Potem naświetla się w ciągu 1,5 minuty pod przystawką negatywową jak w przykładzie I i wywołuje w ciągu 2 minut 2%-wym roztworem wodnym fosforanu trójsodowego. W celu wytworzenia formy do druku wypukłego odkryte powierzchnie płyty cynkowej z czterech doświadczeń wytrawia się w ciągu 5 minut 6%-wym kwasem azotowym w temperaturze pokojowej.

Przykład VII. Roztwór do powlekania według przykładu VI, jednak z 0,25 częściami wagowymi tego samego poliwinylbutyralu i 0,25 częściami wagowymi 4-(4-metoksy-fenilo)-2-fenilo-chinazolinu (związek nr 11a) jako inicjatorem nanosi się przez narzucanie na miedzianą powierzchnię nośnika, który składa się z płyty z tworzywa

sztucznego kaszerowanej folią miedzianą, i suszy. Następnie warstwę pokrywa się 1—2 μ grubą powłoką polialkoholu winylowego.

Warstwę naświetla się pod przystawką negatywową obwodu drukowanego w ciągu 2,5 minut podanym w przykładzie I źródłem światła i wywołuje w ciągu 2 minut 1%-wym wodnym roztworem fosforanu trójsodowego.

Odkrytą miedź wytrawia się w ciągu 30 minut roztworem chłorku żelazowego i otrzymuje obwód drukowany.

Przykład VIII. Dwumetalową płytę miedzi/aluminium obrabia się ewstępnie w następujący sposób:

Uwolnioną od środka konserwującego powierzchnię miedzianą matuje się przez przetarcie kredą szlamowaną, odtłuszcza trójchloroetylenem, uwalnia przez zanurzenie na 30 sekund w 1,5%-wym kwasie azotowym od warstwy tlenkowej, a następnie traktuje roztworem 84 ml wody destylowanej i 8 ml roztworu chromianu (Konvert No. 31 firmy Conversion Chemical Corporation, Rockville, Conn., USA) w ciągu 1 minuty.

Sporządzony według przykładu I roztwór do powlekania R-I z 0,05 g 4,4"-dwumetoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny narzuca się na spreparowaną powierzchnię, a następnie suszy. Warstwę do kopiowania pokrywa się 1—2 μ grubości powłoką polialkoholu winylowego.

Naświetla się i wywołuje jak w przykładzie I. Liczba zaczernionych stopni klina wynosi 6.

W celu wytworzenia dwumetalowej Cu/Al płyty do druku ofsetowego wytrawia się całkowicie odkrytą po wywołaniu warstwę miedzi w ciągu 2,5—3 minut roztworem trawiącym chłorku żelazowego ("400 Series" ALC Etch, typ LS 402, firmy Fred K.H. Levey Co., Inc., New York, USA). Następnie przeciera się 1%-wym kwasem fosforowym, po czym zabarwia tłustą farbą.

Przykład IX. Wytwarza się roztwór do powlekania z 1,4 części wagowych opisanego w przykładzie III poliestru modyfikowanego kwasem metakrylowym, 1,4 części wagowych kopolimeru metakrylanu metylu z kwasem metakrylowym o średnim ciężarze cząsteczkowym 40 000 i liczbie kwasowej 125, 0,05 części wagowych 6-chloro-4,4"-dwumetoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny, 0,2 części wagowych 1,6-dwu(hydroksyetoksy)-heksanu, 0,02 części wagowych błękitu supranolowego GL (C.I. 50 335) i 8,0 części wagowych ketonu metylowo-etylowego i nanosi na tkaninę perlonową z włókien pojedynczych o gęstości 120 nitów na cm, a następnie suszy.

Naświetla się w ciągu 3 minut pod przystawką pozytywową jak w przykładzie I i wywołuje w sposób tam opisany.

Tak otrzymany szablon można zastosować do druku sitowego. Odnacza się on dużą odpornością na ścieranie i wybitną ostrością konturów. W miejsce tkaniny z włókien sztucznych można powlekać tkaniny jedwabne, metalowe, szklane itd.

Przykład X. W celu wytworzenia folii do próby barw sporządza się cztery roztwory do powlekania według receptury R-I z przykładu I z dodatkiem do każdego 0,05 g 4,4"-dwumetoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny i 20 g jednoetylowego eteru glikolu etylowego i zabarwia każdy jednym z niżej podanych barwników.

Folia żółta: 0,08 g żółcieni tłuszczowej 3 G (C.I. 12 700).

Folia czerwona: 0,04 g czerwieni caponowej BE (C.I. 12 715) i 0,04 g czerwieni caponowej BB (C.I. Solvent Red 71).

Folia niebieska: 0,08 g błękitu supranolowego GL (C.I. 50 335).

Folia czarna 0,08 g czerni tłuszczowej HB (C.I. 26 150).

Roztwory te narzuca się 180 μ grubą, dwukierunkowo orientowaną folię polietylenotereftalanową i suszy w temperaturze 100°C w ciągu 2 minut. Następnie warstwę zaopatruje się w 1—2 μ grubości powłokę polialkoholu winylowego i naświetla według przykładu I pod odpowiednimi czarno-białymi zdjęciami na błonie srebrowej poszczególnych kolorów wzoru (folię niebieską 30 sekund, folię czerwoną i czarną 4 minuty i folię żółtą 6 minut). Wywołanie odbywa się jak w przykładzie I.

Po nałożeniu na siebie obrazów kolorów składowych powstaje wierny w kolorach duplikat odpowiadający oryginalnemu wzorowi sfotografowanemu na błonach srebrowych.

Przykład XI. Sporządza się roztwór do powlekania z 2,9 części wagowych trójakrylanu trój(hydroksymetylo)-etanu, 4,9 części wagowych użytego w przykładzie IX kopolimeru metakrylanu metylu z kwasem metakrylowym, 0,3 części wagowych 6,4,4"-trójmetoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny i 10,0 części wagowych ketonu metylowo-etylowego, wylewa go na 0,3 mm grubości blachę aluminiową w zawiniętych o kąt 90° brzegami i powoli odparowuje rozpuszczalnik przez pozostawienie w spokoju.

Następnie dosusza się w ciągu godziny w temperaturze 100°C. Warstwę fotopolimeryzującą o grubości 0,6 mm naświetla się następnie pod fotograficzną przystawką negatywową w ciągu 15 minut za pomocą podanego w przykładzie III źródła światła w odległości 75 cm i wywołuje opisanym w przykładzie I wywoływaczem w ciągu 15 minut w kąpielii kołyskowej.

Otrzymuje się silnie przylegający obraz płasko-rzeźbowy o jasnożółtym tonie, który po usunięciu brzegów można zastosować do druku wypukłego metodą „Letterset”.

Przykład XII. Sporządza się roztwór do powlekania według receptury R-III z przykładu I z 0,05 g 6,7-dwumetylo-4,4"-dwumetoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny jako inicjatora, narzuca na trójmetalową płytę aluminium (miedź) chrom i suszy. Następnie powleka się warstwę do kopiowania warstwą ochronną z polialkoholu winylowego o grubości 1—2 μ i naświetla w ciągu 30 sekund pod przystawką pozytywową za pomocą źródła światła podanego w przykładzie I, po czym wy-

wołuje jak w przykładzie I. Następnie wytrawia się odsłonięty chrom roztworem 17,4% CaCl_2 , 35,5% ZnCl_2 , 2,1% HCl i 45,2% wody w ciągu 7 minut, a utwardzoną warstwę fotopolimeru usuwa się chlorkiem metylenu. Następnie przeciera się 1% kwasem fosforowym i zabarwia tłustą farbą. Trójmetalowa płyta jest tym samym gotowa do druku.

Przykład XIII. Sporządza się roztwór do powlekania z 1,0 części wagowej produktu reakcji poliwinylbutyralu (Mowital B 20 T firmy Farbwerke Hoechst, Frankfurt, NRF) z p-toluenosulfoniloizocyjanianem o liczbie kwasowej 60, 0,1 części wagowej poliwinylbutyralu (Mowital B 60 T firmy Hoechst, Frankfurt, NRF) o średnim ciężarze cząsteczkowym 70 000—80 000, 0,2 części wagowych kopolimeru metakrylanu metylu z kwasem metakrylowym o średnim ciężarze cząsteczkowym 40 000 i liczbie kwasowej 60, 2,0 części wagowych trój(hydroksymetylo)-propanu, 0,4 części wagowych 1,6-dwu(hydroksyetoksy)-heksanu, 0,1 części wagowej 6,4,4"-trójmetoksy-2,3-dwufenylo-chinoksaliny, 0,002 części wagowych p-dwumetyloaminobenzalo-acetonu, 0,05 części wagowych błękitu supranolowego GL (C.I. 50 335) i 31,0 części wagowych jednoetylowego eteru glikolu etylenowego, nanosi przez narzucanie, jak opisano w przykładzie I, na elektrolitycznie zmatowaną oraz utwardzoną przez anodyzowanie 0,3 mm grubości blachę aluminiową i suszy. Następnie pokrywa się warstwę do kopiowania 1—2 μ grubości powłoką polialkoholu winylowego i naświetla, jak w przykładzie I, raz pod stopniowanym klinem, w drugim przypadku pod fotograficzną przystawką półtonową w ciągu 50 sekund. Wywołuje się jak w przykładzie I.

Miękką pracującą warstwa odtwarza stopnie klina 1—10 o stopniowym przejściu od czerni do bieli i przez to umożliwia wytworzenie wiernego duplikatu oryginału sfotografowanego na błonie srebrzej przystawki.

Przykład XIV. Sporządza się roztwór do powlekania według receptury R-III z przykładu I z 0,05 g 6,4,4"-trójmetoksy-2,3-dwufenylochinoksaliny jako inicjatora, narzuca na powleczony chromem nośnik aluminiowy, którego powierzchnia chromowa jest wodonośna i suszy. Następnie pokrywa się warstwę do kopiowania 1—2 μ grubości ochronną warstwą polialkoholu winylowego.

Naświetla się w ciągu 3 minut, wywołuje i utrzuwa jak w przykładzie I.

Tak otrzymana forma drukarska daje w druku offsetowym na powszechnej na rynku maszynie drukarskiej co najmniej 100 000 nienagannych odbitek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Fotopolimeryzująca masa do kopiowania, zawierająca co najmniej jeden środek wiążący, co najmniej jeden związek zdolny do polimeryzacji i co najmniej jeden fotoinicjator, **znamienna tym**, że jako fotoinicjator zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym Z i Q są od siebie różne i oznaczają albo atom azotu albo grupę o wzorze $\text{C}-\text{R}'$, X i T są jednakowe albo różne i oznaczają atom azotu albo grupę o wzorze $\text{C}-\text{R}''$, R i R' są jednakowe albo różne i oznaczają rodniki alkilowe, aralkenylowe, aryłowe albo pirydyłowe i R'' i R''' oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, grupy nitrowe, aminowe acyloaminowe albo jako dwie sąsiadujące grupy razem oznaczają przykondensowany pierścień benzenowy.

2. Masa do kopiowania według zastrz. 1, **znamienna tym**, że fotoinicjator jest związkiem o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom azotu lub grupę $\text{C}-\text{R}_5$, R_3 , R_4 i R_5 są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, grupy alkilowe, aralkenylowe, aloksylowe lub acyloaminowe, albo R_3 i R_4 i R_5 wspólnie oznaczają każdorazowo skondensowany pierścień benzenowy, R_6 i R_7 są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe lub alkoksylowe i R'_6 i R'_7 oznaczają atomy wodoru lub razem z sąsiednimi podstawnikami R_6 lub R_7 tworzą grupy alkilenodwuhydroksylowe.

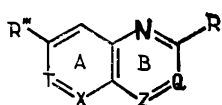
3. Masa do kopiowania według zastrz. 2, **znamienna tym**, że fotoinicjator jest związkiem, w którym R_6 i R_7 oznaczają grupy alkoksylowe.

4. Masa do kopiowania według zastrz. 3, **znamienna tym**, że grupami alkoksylowymi są grupy metoksylowe.

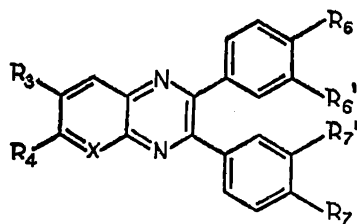
5. Masa do kopiowania według zastrz. 1, **znamienna tym**, że środek wiążący rozpuszcza się lub mięknie w wodnych roztworach alkaliów.

6. Masa do kopiowania według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera dodatkowo co najmniej jeden donor wodoru.

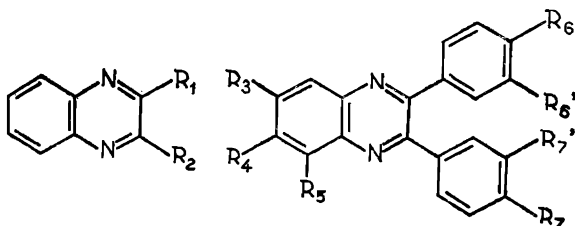
7. Masa do kopiowania według zastrz. 1, **znamienna tym**, że występuje w postaci warstwy światłoczułej na nośniku.



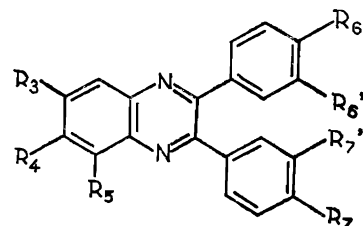
WZÓR 1



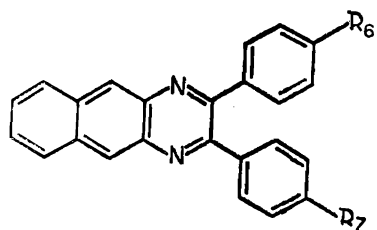
WZÓR 2



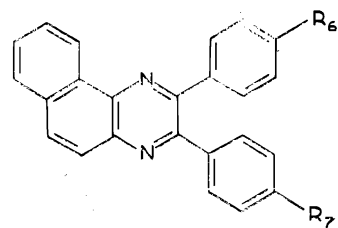
WZÓR 3



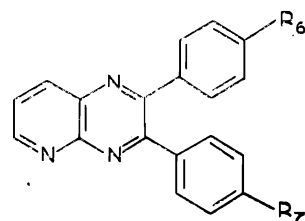
WZÓR 4



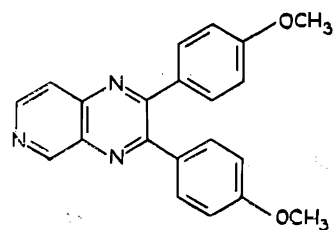
WZÓR 5



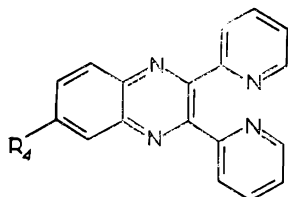
WZÓR 6



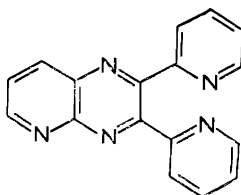
WZÓR 7



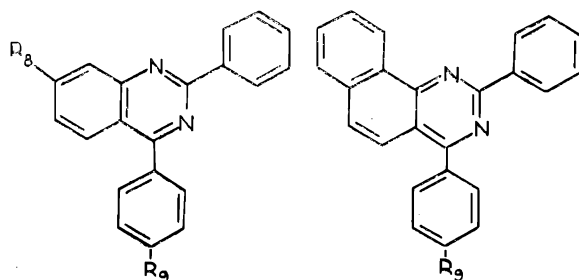
WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10



WZÓR 11

WZÓR 12

E r r a t a

Objaśnienia do tablicy 2

pkt 1) **jest:** Lytron (r)

powinno być: Lytron (R)

pkt 2) **jest:** Alresat (r)

powinno być: Alresat (R)

Łam 16, wiersz 43

jest: trójakrynu

powinno być: trójakrylanu

Łam 20, wiersz 20

jest: acyloaminowe

powinno być: acyloaminowe, alkilowe, alkoksylowe

DN-7 — Zam. 2536/76

Cena 10 zł

Łam 20, wiersz 28

jest: aloksylowe

powinno być: alkoksylowe