



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206 396

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29. 11. 79
(21) PV 8207-79

(51) Int. Cl.³ G 03 C 5/18

(40) Zveřejněno 29. 08. 80
(45) Vydáno 15. 10. 83

(75)

Autor vynálezu GORGON OLDŘICH ing., PRAHA
ŽIVANSKÝ JOSEF, ČESKÝ BROD
KOPELANT JINDŘICH ing., KOLÍN

(54) Sendvičový diazografický materiál

1

Vynález se týká sendvičového diazografického materiálu na papírové podložce, opatřené světločítlivou diazografickou sestavou pro amoniakální nebo kapalinové vyvolávání s předpreparací nebo pseudopředpreparací na jedné nebo více bariérových vrstvách.

Sendvičový diazografický materiál je materiálem určeným pro zhotovování kopií z translucenčních podložek kontaktním kopírováním nebo optickým přenosem (zvětšením např. z mikrofilmů).

Po expozici tohoto materiálu ultrafialovým zářením a po vyvolání buď amoniakem nebo kapalnou vývojkou podle druhu materiálu se na neexponovaných plochách vytvoří kopulační reakcí aktivních a pasivních komponent světelně stálé azobarvivo. Tento materiál je možné zpracovávat na zařízeních, určených pro zpracování běžných diazografických materiálů nebo originál kopírovat kontaktně nebo zvětšovat a vyvolávat buď parami amoniaku nebo rovnoměrným nanášením kapalně vývojky na plochu materiálu (vatou apod.) .

Diazografický materiál sestává zpravidla z papírové podložky, na které je nanesena vhodná diazografická sestava. Všeobecně se však užívá polev na tzv. předpreparaci, která má sloužit k egalizování povrchu papíru a tím i ke zvýšení sytosti a ostrosti diazografické kopie. Předpreparace se v některých případech kombinuje přímo s citlivou diazografickou sestavou. Tento způsob je velmi často používán pro přípravu polosuchých papírů.

V praxi nelze většinou ani jednu z obou forem úpravy považovat za dostačující v takovém případě, kdy surová papírová podložka nevykazuje dostatečně vysoké kvalitativní parametry, je nestandardní nebo vykazuje např. vysokou nasákavost vody. V takovém případě bylo obvykle nutno zajistit úpravu vlastní papírové podložky přímo u výrobce surového papíru a nejsou známy případy, že by tuto činnost prováděl výrobce světločítlivých diazografických materiálů. Vlastní úprava surového papíru, pokud by byla uvažována u výrobce diazografických materiálů, naráží na četné problémy výrobního a kapacitního charakteru, např. na současný stav polévací techniky, která zpravidla má k dispozici nejvýše 3 licí místa. Úprava surového papíru u výrobce diazografických materiálů vykazuje další problémy spočívající v nutnosti složitého překombinování běžných licích a emulzních technologií nejen ve vazbě na kvalitu a standardnost polevu, ale

zvláště na složité vztahy interních reakcí použitých látek v celkovém procesu, tak i na vlastní stabilizaci hotového výrobku. V podstatě se dá říci, že není znám žádný způsob, který by používal výrobce světlocitlivých diazografických materiálů ve snaze provádět samostatné úpravy papírů nižší kvality s cílem zvýšit jejich jakost potřebnou pro polev diazografických sestav.

Nyní byl nalezen sendvičový diazografický materiál, kde sendvičové uspořádání jednotlivých vrstev a ochranných bariér podstatným způsobem zajišťuje úpravu papírové podložky a zásadně mění běžně používané metodiky výroby diazografických materiálů a ve spojení s předmětem autorského osvědčení č. 140285 podstatně zvyšuje kvalitu použité papírové suroviny, umožňuje používat papír nižší jakosti, než je běžná pro tento obor a celkově zvyšuje kvalitu diazografických materiálů.

Výše uvedené nedostatky nemá sendvičový diazografický materiál podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje bezligninovou papírovou podložku o plošné hmotnosti $20 - 200 \text{ g/m}^2$, na které je z jedné nebo obou stran nanášena bariérová vrstva o plošné hmotnosti $0,5 - 38 \text{ g/m}^2$, tvořená plnivem ze skupiny zahrnující kysličník křemičitý, křemičitany, kysličník zinečnatý, kysličník hlinitý, kysličník titaničitý, síran barnatý, talk, kaolin a škrob o střední velikosti částí $0,01 \mu\text{m}$ až $50 \mu\text{m}$ a pojivem ze skupiny zahrnující polymery, kopolymery nebo jejich směsi vinylacetátu, styrenu, butadienu, akrylonitrilu, vinylpyrolidonu, kyseliny akrylové, methakrylové, jejich esterů, amidů, alkyl-substituovaných a N-alkyl substituovaných esterů a amidů, včetně polymerů a kopolymerů dodatečně síťovaných, vinylalkoholu, vinylchloridu, vinylidenchloridu, etylenu, kyseliny maleinové, jejich esterů, derivátů celulosy, hydrolysovaných derivátů celulosy, želatiny, modifikované želatiny, polydextranů a látek, které po usušení jsou schopny tvořit pevné pružné filmy, přičemž plošná hmotnost suché bariérové vrstvy je $0,5 - 38 \text{ g/m}^2$, na níž je nanášena světlocitlivá diazografická sestava.

Sendvičový diazografický materiál může mít složky diazografické sestavy parciálně dislokovány v jedné nebo obou bariérových vrstvách.

Sendvičový diazografický materiál může mít papírovou podložku opatřenou na jedné straně, která je bází pro světlocitlivou diazografickou vrstvu, bariérovou vrstvu, regulující penetraci protistrany.

Výhodou sendvičového diazografického materiálu podle vynálezu je vysoká odolnost proti penetraci vody do papírové podložky, možnost její regulace na obou stranách materiálu a možnost použití podložek s nižšími kvalitativními parametry, než je pro diazografické materiály obvyklé, přičemž materiál se vyznačuje vyšší ostroty kresby, vyšším kontrastem a vyšší skladovou stabilitou.

Není v rozporu s vynálezem použití jiných než pro diazografii běžných papírových podložek, např. podložek s vysokou penetrací, nerovnoměrným např. hrubým nebo příliš hladkým povrchem nebo podložek jejichž chemické vlastnosti v bezprostředním styku nežádoucím způsobem reagují se složkami diazografické sestavy nebo jejich rozkladnými produkty, naopak je předmětem našeho vynálezu sendvičový materiál, který svou povahou a složením vliv uvedených nedostatků v rozhodující míře eliminuje nebo zcela odstraňuje.

Podle vynálezu je rovněž možno technologicky a fyzikálně-chemicky upravovat jednu, druhou nebo obě bariérové vrstvy rheologicky aktivními látkami např. látkami zvyšujícími nebo snižujícími penetraci jedné nebo druhé strany, dále látkami dodatečně síťujícími použitá polymerní pojiva a to s cílem získání antibariéry, tj. hladiny utvořené z jedné strany bariérové vrstvy, která svojí povahou působí jako zábrana další penetrace nanášené z druhé strany.

Při tvorbě sendvičového diazografického materiálu podle našeho vynálezu je nutná účelná volba jednotlivých složek, která vzhledem k množným chemickým reakcím je značně složitá a musí splňovat celkově různé podmínky, které na sobě navzájem závisejí. Např. papírová podložka musí být opatřena jednou nebo více hydrofobními bariérami, které podstatně snižují nasákavost, jejich povrch však musí být dostatečně smáčivý tak, aby bylo možno přímo nanášet další hydrofilní vrstvy, mezivrstvy a sestavy, přičemž musí být zajištěna za sucha i za mokra dostatečná soudržnost i stabilita. Na světlo citlivá diazografická sestava musí být optimálně koncentrovaná, aby tak po polevu a usušení byla dosažena požadovaná propustnost pro světelné paprsky a vyvolávající látky.

Bariérové vrstvy ani další eventuální mezivrstvy a sestavy ani vlastní diazografická sestava nesmějí obsahovat žádné látky, které by spolu navzájem negativně reagovaly a zhoršovaly trvanlivost výrobku.

Papírová podložka je podle našeho vynálezu opatřena jedno nebo oboustrannou bariérovou vrstvou nebo oboustrannými bariérovými vrstvami rozdílného složení nebo jedna strana vrstvou bariérovou a druhá strana vrstvou protikrouťící.

Základem bariérové vrstvy je filmotvorné pojivo, jako pojiva se použije roztoků, emulzí, suspenzí nebo disperzí, s výhodou pak vodních disperzí polymerů, kopolymerů nebo jejich směsí vinylacetátu, styrenu,

butadienu, akrylonitrilu, kyseliny akrylové, methakrylové, jejich esterů, amidů, alkyl-substituovaných amidů, esterů, N-alkyl-substituovaných esterů včetně polymerů a kopolymerů dodatečně síťovaných, vinylalkoholu, vinylchloridu, vinylidenchloridu, etylenu, kyseliny maleinové, jejich esterů, derivátů celulozy, zmýdelněných derivátů celulozy, želatiny, modifikované želatiny, polydextranů apod.

S výhodou se při užití vodních disperzí polymerů a kopolymerů s vinylacetátem použije dodatečného síťování při vyšší teplotě, při průchodu sušící dráhou licího stroje, kdy jako síťovadla se použije ve vodě rozpustných modifikovaných kondenzačních produktů močoviny, dimetyl-ol-melaminu, hexametyl-ol-melaminu, dimetyl-ol-tetramethoxy-metylmelaminu, s výhodou pak hexamethoxy-metyl-melaminu, nebo méně vhodných, jako např. paraformaldehyd nebo glyoxal. Jako kyselé katalyzátory k síťování lze využít organických nebo anorganických kyselin nebo jejich solí, např. kyseliny chlorovodíkové, sírové, mravenčí, octové, benzensulfonové, p-toluensulfonové, chloridu amonného, síranu amonného, síranu hlinitého apod.

Mimo filmotvorných pojiv je výhodné užít pro tvorbu bariérové vrstvy některá plniva buď jednotlivě nebo ve směsích. Jako plniva se použije kaolinu, talku, síranu barnatého, kysličníku titančitého, kysličníku hlinitého, zinečnatého, křemičitanů, kysličníku křemičitého, s výhodou pak kysličníku křemičitého především z úletu při výrobě kovového křemíku, dále pak škrobů a obecně látek, běžně používaných jako plniva o střední velikosti částic 0,01 - 50 mikrometrů.

Poměr pojivo ku plnivu je závislé na kvalitativních parametrech papírové podložky a celkové skladbě sendviče a pohybuje se v procentuálním složení 1:99 až 100:0, s výhodou pak 20:80 až 40:60. Použití plniv v bariérové vrstvě má příznivý vliv na denzitu a brilanci kresby vzniklého azobarviva.

Nános bariérové vrstvy se pohybuje v přepočtu na sušinu v rozmezí 0,5 - 38 g/m² papírové podložky, s výhodou pak 2 - 10 g/m².

Na bariérovou vrstvu je podle našeho vynálezu nanášena hydrofilní diazografická sestava, s výhodou pak s dalším přídavkem filmotvorného pojiva nebo filmotvorného pojiva s plnivem ve formě pseudopředpreparace.

Není v rozporu s vynálezem parciální rozdělení jedné nebo několika substancí citlivé diazografické sestavy do dalších vrstev a mezivrstev, s výhodou pak do bariérové vrstvy. S výhodou lze rozdělit mezi citlivou a bariérovou vrstvu látky pufrální, redukční, stabilizátory, antihalační, pasivní a aktivní komponenty a látky metalizační, které v některých případech působí svými kovovými ionty i jako síťovadlo použitých polymerních filmotvorných pojiv.

Hydrofilní světlocitlivá diazografická sestava obsahuje 0,3 - 5 procent diazosloučenin nebo směsí diazosloučenin, založených na jednoduchých nebo substituovaných derivátech p-fenylendiaminu, s výhodou pak 4-diazo-dialkyl nebo 4-diazo-alkyl-alkoxy-p-fenylendiamin nebo odpovídajících sloučenin s heterocyklickým zbytkem, např. piperidinovým, pyrrolidinovým, morfolinovým, dále diazosloučenin substituovaných v 2,5 poloze na jádře alkylem nebo alkoxyem nebo halogenem, diazosloučenin substituovaných v pobočném řetězci na terciárním dusíku, diazosloučenin, které mají 4-položku substituovanou terciární aminoskupinou, sek. acylaminoskupinou, sek. acylaminoskupinou, fenylem nebo merkaptoskupinou a na jedné nebo dvou polohách halogen, alkyl, alkoxy, fenoxi nebo terc. acylaminoskupinu nebo kombinaci těchto substituentů nebo diazosloučenin odvozených od jednoduchých, případně substituovaných difenylaminů. Jako kopulačních látek se použije 0,4 - 6 procent barvotvorné kopulační složky nebo jejich směsí schopných poskytovat neutrální směsná azobarviva. Podle žádané barvy kresby se použije např. acetylacetylovaných derivátů anilinu, benzamidu, toluidinu, anizidinu, nebo polyhydroxyfenoly a jejich substituované deriváty, látek typu etylen-diamin-bis-acetoacetamid, derivátů kyseliny alfa nebo beta resorcylové, jednoduchých nebo substituovaných amidů kyselin hydroxykarbonových, s výhodou pak morfolinopropylamidu, dietanolamidu, dále pak piperididu nebo piperazidu kyselin nebo složek, odvozených od hydroxy nebo polyhydroxynaftalenu nebo odpovídajících sulfonových kyselin, případně jejich solí, s výhodou pak např. beta-aminoethylamid kyseliny 2-oxy-3-naftoové a dalších složek pro tónování sestavy např. resorcinu a floroglucinu. V případě kapalinové vyvolávaných diazografických materiálů se kopulační látka může rozdělit mezi vrstvu a vývojku, případně se dává jenom do vývojky a ve vrstvě chybí. Dále světlocitlivá diazografická sestava obsahuje v diazografii běžné látky pufrálního charakteru, látky redukční, antihalační, stabilizátory, metalizační, povrchově aktivní, plastifikátory, apod.

Diazografickou světlocitlivou sestavu lze s výhodou doplnit dalším přídavkem filmotvorného pojiva v množství 0,5 - 40 procent. Jako polymerních pojiv se s výhodou použije stejných nebo obdobných jako pro bariérovou vrstvu, rovněž tak stejných nebo obdobných plniv, s výhodou pak škrobů o střední velikosti částic do 15 mikrometrů.

V případě, že se použije tzv. antibariéry, tj. takové bariérové vrstvy, která obsahuje látky regulující penetraci na straně hlavního polevu, použije se do bariérové vrstvy látek majících schopnost penetraci optimalizovat, s výhodou pak komplexů zinkonylamoniumkarbonátu. Tyto penetrace regulující látky je možné dávkovat i do bariérové vrstvy na straně polevu světlocitlivé sestavy nebo je polévat samostatně.

Není v rozporu s vynálezem polev zadní vrstvy papíru protikroutící vrstvou obsahující např. deriváty celulozy, polyvinylalkohol, soli kovů, optické běliče, povrchově aktivní látky, stabilizátory, pufrací látky a jiné látky, pro tento účel obvyklé, eventuálně vrstvy protikroutící kombinované s bariérovou vrstvou, eventuálně s regulátorem penetrace.

Příklady sendvičového uspořádání podle vynálezu:

- 1) C (D,G) - B - A - B
- 2) C (D,G) - B - A
- 3) C (D,G) - A - B
- 4) C (D,G) - B - A - H
- 5) C (D,G) - A - I
- 6) C (D,G) - B - A - J
- 7) C (D,G) - A - K
- 8) C (D,G) - B - A - K
- 9) F - E - A - B (H,I,J, K)

V tomto schématu jednotlivá velká písemina znamenají :

- A Papírová podložka
- B Bariérová vrstva
- C Světlocitlivá diazografická sestava
- D Světlocitlivá diazografická sestava s pseudopředpreparací
- E Bariérová vrstva s parciálním rozdělením komponent světlocitlivé diazografické sestavy
- F Světlocitlivá diazografická sestava s parciálně rozdělenými komponentami do bariérové vrstvy
- G Světlocitlivá diazografická sestava s filmotvorným pojivem
- H Zadní protikroutící vrstva
- I Antibariéra
- J Bariérová vrstva plus zadní protikroutící
- K Bariéra plus zadní protikroutící plus antipenetrační

V následujících příkladech provedení jsou uvedeny příklady jednotlivých vrstev a sestav podle vynálezu.

Příklad 1 - bariérová vrstva

60 ml 50 % vodná disperze kopolymeru butylakrylátu a metylmethakrylátu
60 ml voda destilovaná nebo deionizovaná

Vrstva se nanese obvyklým způsobem na papír a usuší se. Množství $4,3 \text{ g/m}^2$ v přepočtu na sušinu.

Příklad 2 - bariérová vrstva s plnidlem

60 ml 50 % vodná disperze kopolymeru etylakrylátu a styrenu
60 ml voda destilovaná nebo deionizovaná
30 g SiO_2 (střední velikosti částic do 10 μm)

Plnivo se dokonale rozptýlí. Vrstva se nanese obvyklým způsobem. Nános 5 g/m^2 v přepočtu na sušinu.

Příklad 3 - zadní protikroutící vrstva

120 ml voda (destilovaná nebo deionizovaná)
6 g polyvinylalkohol
0,5 g polyetylenglykol (mol. hmotn. 1 500)

3 g chlorid sodný

0,2g smáčedlo

Nanese se obvyklým způsobem v množství 2 g/m^2 - sušiny.

Příklad 4 - regulátor penetrace

Připraví se 20 % vodná suspenze látek :

$(\text{NH}_4)_3 \text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3$ a $(\text{NH}_4)_2 \text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$

a tato suspenze se dávkuje eventuálně do vrstev v množství 1 %.

V případě polevu vrstvy, kde regulátor penetrace je samostatně, se suspenze připraví 2%. Nános je závislý na jakosti papírové podložky a pohybuje se v rozmezí $0,1 - 20 \text{ g/m}^2$ přepočteno na sušinu.

Příklad 5 - diazografická sestava

450 ml voda (destilovaná nebo deionizovaná)

9 g kyselina citronová

3 g kyselina boritá

8 g thiomocovina

8 g chlorid zinečnatý

8 g síran hlinitý

10 g 4 - diazo-N-etyl- β - oxyetylanilin. $1/2\text{ZnCl}_2$

8 g β -etanolamid kyseliny 2 - oxy-3 naftové

0,5 g smáčedlo

Po rozpuštění doplnit vodou do 600 ml.

Příklad 6 - diazografická sestava s pseudopreparací

Do diazografické sestavy podle příkladu 5 se přidá sespenze :

50 ml 50% vodné disperze polyvinylacetátu a butylakrylátu

50 ml voda deionizovaná

25 g škrob rýžový

10 g SiO_2 (sřední velikosti částic do 10 μm)

Po přidání suspenze do diazografické sestavy se provede důkladné promíchání. Polev a sušení se provede obvyklým způsobem. Nános se řídí nasákavostí upravené papírové podložky s požadovanou citlivostí a brilan-
cí diazografického materiálu.

Příklad 7 - diazografická sestava a bariérová vrstva s parciálně rozdělenými komponentami

Příklad 7 a - diazografická sestava :

450 ml voda (destilovaná nebo deionizovaná)

7 g kyselina citronová

4 g kyselina vinná

6 g thionocovina

8 g chlorid zinečnatý

6 g síran hlinitý

10 g 4-diazo-2,5-dimethoxyfenyl-morfolin. ZnCl_2

1 g smáčedlo

Po rozpuštění doplnit vodou do 600 ml.

Příklad 7 b - bariérová vrstva :

400 ml voda (destilovaná nebo deionizovaná)

3 g kyselina citronová

2 g thiomocovina

8 g kyselina 4 -brom-3,5-resorcylová
 120 g SiO_2 (střední velikost částic $10\mu\text{m}$)
 100 ml vodná disperze kopolymeru vinylacetátu a ethylmethakrylátu

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Sendvičový diazografický materiál vyznačený tím, že obsahuje bezligninovou papírovou podložku o plošné hmotnosti 20 až 200 g/m^2 , na které je z jedné nebo obou stran nanесena bariérová vrstva o plošné hmotnosti $0,5 - 38\text{ g/m}^2$, tvořená plnivem ze skupiny zahrnující kysličník křemičitý, křemičitany, kysličník zinečnatý, kysličník hlinitý, kysličník titaničitý, síran barnatý, talk, kaolin a škrob, o střední velikosti částic $0,01$ a $50\mu\text{m}$ a pojivem ze skupiny zahrnující polymery, kopolymery nebo jejich směsi vinylacetátu, styrenu, butadienu, akrylonitrilu, vinylpyrolidonu, kyseliny akrylové, methakrylové, jejich esterů, amidů, alkyl-substituovaných a N-alkyl substituovaných esterů a amidů, včetně polymerů a kopolymerů dodatečně síťovaných, vinylalkoholu, vinylchloridu, vinylidenchloridu, etylenu, kyseliny maleinové, jejich esterů, derivátů celulosy, hydrolysovaných derivátů celulosy, želatiny, modifikované želatiny, polydextranů a látek, které po usušení jsou schopny tvořit pevné pružné filmy, na níž je nanесena světlocitlivá diazografická sestava.
2. Sendvičový diazografický materiál podle bodu 1 vyznačený tím, že složky diazografické sestavy mohou být parciálně dislokovány v jedné nebo obou bariérových vrstvách.
3. Sendvičový diazografický materiál podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že papírová podložka může být opatřena na straně, která je bází pro světlocitlivou diazografickou vrstvu bariérovou vrstvou, přičemž druhá strana papírové podložky je opatřena antibariérovou vrstvou, regulující penetraci proti strany.