

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251924

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴

B 41 M 5/00,
G 03 G 1/52

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 03 83
(21) PV 1435-83
(89) 1066127, SU
(32)(31)(33) 11 03 82 (3397358/28-12) SU

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 25.07.88

(75)
Autor vynálezu

SCHILLER KURT, HALLE-NEUSTADT (DD),
ŠTREJS GENNADIJ BORISOVIČ, PRAVDINSKIJ (SU),
MÜLLER FRANZ VERNER, HALLE-NEUSTADT (DD),
GOPMAN ALEXANDR MOISEJEVIČ, PRAVDINSKIJ (SU),
BEKKER HEINZ GEORG OSMAR, MERZERBURG (DD),
TRUBINOV NIKOLAJ NIKOLAJEVIČ, PRAVDINSKIJ (SU),
FANHHEINEL EGON, HALLE (DD),
SMYSLOV VLADIMIR MICHAJLOVIČ, PRAVDINSKIJ (SU)

(54)

Způsob výroby kopií

Cílem je intenzifikace procesu za účelem zvýšení rychlosti kopírování a zabezpečení možnosti zhotovení kopií projekčním kopírováním. Před expozicí snímku se povrch materiálu na straně, kde je vrstva citlivá na světlo, upravuje aktivátorem tvořeným vodným roztokem alespon jednoho organického rozpouštědla, přičemž alespon jedno rozpouštědlo je donorem vodíku, tvořícím radikály, při spotřebě aktivátoru 5 až 10 ml/m² kopírovacího materiálu, načež po expozici se materiál vysuší.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 11.03.82

Заявка: № 3397358/28-12

МКИ³ в 41 м 5/00; G 03 с 1/52

Авторы: Курт Шиллер (ГДР), Г.Б.Штрейс, Франц Вернер Мюллер (ГДР),
А.М.Гофман, Гейнц Георг Осмар Беккер (ГДР), Н.Н.Трубинов,
Эгон Фанггенель (ГДР) и В.М.Смыслов

Заявитель: Центральный научно-исследовательский институт бумаги
и Высшая техническая школа им. Карла Шорлеммера (ГДР)

Название изобретения: СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОПИЙ

Изобретение относится к способу изготовления копий путем введения цветообразующих компонентов в светочувствительный слой копировального материала, проекционного копирования и проявления латентного изображения жидким проявителем, а также к используемому копировальному материалу и может быть использовано для размножения документации.

Известен способ изготовления копий, включающий нанесение на подложку светочувствительного слоя на основе соли бензолдиазония и щавелевокислого комплекса металла побочных подгрупп I, VII, VIII групп, сушку полученного копировального материала, экспонирование изображения на полученный материал с прозрачного оригинала и последующее проявление экспонированного материала жидким проявителем (1).

Известный способ осуществляют с использованием копировального материала, состоящего из бумажной, пленочной или стеклянной подложки с нанесенным на нее светочувствительным слоем, содержащим мас. %: диазосоединение, выбранное из группы солей бензолдиазония 0,34-3,06, щавелевокислый комплекс металла побочных подгрупп I, VII, VIII групп 1,33-6,66, азосоставляющая 1,7 и полимерное связующее, например поливиниловый спирт, 88,6-96,6.

Недостатком известного способа является довольно низкая скорость копирования, а также невозможность изготовления копий проекционным копированием.

Недостатком используемого при осуществлении этого способа копировального материала является низкая светочувствительность, поскольку компоненты, содержащиеся в светочувствительном покрытии, сосредоточены в слое полимерного связующего, что приводит к довольно ограниченной подвижности молекул и создает диффузионные затруднения, препятствующие резкому возрастанию скорости реакции.

Цель изобретения - интенсификация процесса за счет повышения скорости копирования и обеспечение возможности изготовления копий проекционным копированием.

Поставленная цель достигается тем, что в способе изготовления копий, включающем нанесение на подложку светочувствительного слоя на основе смеси соли бензолдиазония и щавелевокислого комплекса металла побочных подгрупп I, VII, VIII групп, сушку полученного копировального материала, экспонирование изображения на полученный материал с прозрачного оригинала и последующее проявление экспонированного материала жидким проявителем, перед экспонированием изображения поверхность материала со стороны светочувствительного слоя обрабатывают активатором - водным раствором одного или нескольких органических растворителей, по крайней мере один из которых является донором водорода, образующим радикалы, при расходе активатора $5-50 \text{ мл/м}^2$ копировального материала, а после экспонирования материал высушивают.

В качестве активатора обычно используют водный раствор диоксана, тетрагидрофурана, 2-метил-1,3-диоксолана или смеси диоксана с формамидом или диметилформамидом.

В качестве активатора может быть использована смесь, содержащая, моль/л водного раствора: сульфид натрия $(1-5) \cdot 10^{-4}$, эозин $(1-8) \cdot 10^{-4}$ и сульфат марганца $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$.

Осуществление предлагаемого способа возможно лишь с использованием копировального материала, обладающего столь повышенной степенью чувствительности, которая после активации поверхности материала предлагаемым способом обеспечивает повышенную скорость копирования.

Предварительная обработка материала перед экспонированием активаторами способствует протеканию разложения диазосоединения по цепному механизму. Кроме того, значительно снижаются диффузионные затруднения. Это приводит к ускорению разложения диазосоединения, а следовательно, и копирования.

Разложение диазосоединения по цепному механизму осуществимо, если в качестве диазосоединения используют соли бензолдиазония с суммарной константой заместителей от $-0,78$ до $+0,79$.

В качестве подложки используют предпочтительно влагопрочную бумагу, ацетатцеллюлозную пленку с гидрофилизированной поверхностью, полиэфирную пленку с гидрофилизированной поверхностью.

На подложку наносят светочувствительный слой из раствора на основе солей бензолдиазония и щавелевокислого комплекса металла побочных подгрупп I, VII, VIII групп.

В качестве солей бензолдиазония предпочтительно используют 4-метоксибензолдиазонийтетрафторборат, 4-метоксибензолдиазонийоксалатоферрат (III), 4-хлорбензолдиазонийтетрафторборат, 4-метилбензолдиазонийтетрафторборат, 4-бромбензолдиазонийтетрафторборат, 4-фторбензолдиазонийтетрафторборат, 4-йодбензолдиазонийтетрафторборат, 4-нитробензолдиазонийтетрафторборат, 3-хлорбензолдиазонийтетрафторборат, 3-нитробензолдиазонийтетрафторборат, 4-этоксикарбоксибензолдиазонийтетрафторборат, 4-ацетиаминобензолдиазонийтетрафторборат.

Суммарная константа заместителей используемых солей диазония составляет от $-0,78$ до $+0,79$. Только в этом случае возможно разложение диазосоединений по цепному механизму.

В качестве щавелевокислого комплекса металла побочных подгрупп I, VII, VIII групп обычно используют трилитийоксалатоферрат (III), трикалийоксалатоферрат (III), три-(4-метоксибензолдiazоний)-оксалатоферрат (III) триаммоний-оксалатоферрат (III), тринатрийоксалатоферрат (III), три-(тетраэтиламмоний)-оксалатоферрат (III), тринатрийоксалатоманганат (III), диаммонийоксалатокупрат (II), тринатрийоксалатокобальтат (III).

После нанесения светочувствительного слоя материал сушат при 60-90°C.

Высушенный копировальный материал смачивают со стороны светочувствительного слоя с помощью валиков раствором активатора в количестве 5-50 мл/м² материала.

В качестве активаторов предпочтительно используют водные растворы диоксана, тетрагидрофурана, 2-метил-1,3-диоксолана, смеси диоксана с формамидом, смеси диоксана с диметилформамидом, смеси диоксана с формамидом и трикалий-оксалатоферратом (III), смеси сульфита натрия с эозином и сульфатом марганца.

В качестве активаторов могут также использоваться водные растворы соединений класса спиртов, гликолей, простых эфиров, низкомолекулярных полиэфиров, низкомолекулярных полигликолей, низкомолекулярных полигликолевых эфиров, ацеталей, кеталей или амидов кислот.

Активаторы могут дополнительно включать различные органические добавки, предпочтительно такие, как этоксилированные производные сахаров, этоксилированные производные целлюлозы при концентрации указанного вещества в водном растворе 1-15 г/л.

Возможны различные сочетания активатора и добавки с учетом сродства.

Введение каждой из добавок способствует протеканию разложения диазосоединения по цепному механизму и необходимо при повышенном содержании полимерного связующего для повышения скорости копирования.

Диазоматериал, смоченный активатором, облучают ртутной лампой высокого давления через оптимальный клин или другой прозрачный оригинал.

Расстояние между источником света и диазоматериалом 0,5 м.

После облучения диазоматериал сушат при температуре 40-80°C и проявляют.

В качестве проявителя используют водный раствор, содержащий 0,1 моль/л фтороглицина и 0,2 моль/л едкого натра, и раствор, содержащий 0,1 моль/л нафтола в смеси 3 об.ч. диметилформамида и 7 об.ч. ацетона.

Учитывая время облучения и число обесцвеченных полей оптического клина, определяют чувствительность образцов E по сравнению с серийно выпускаемой диазобумагой.

Пример 1.

На гидрофилизированную поверхность ацетатцеллюлозной пленки наносят 74 мл/м водного раствора, содержащего 37 г/л поливинилового спирта (с содержанием неомыленных ацетатных групп 12%) и 52 г/л пирогенной кремневой кислоты.

На высушенный слой наносят 120 мл/м² водного раствора, содержащего 2,32 г/л 4-метоксибензолдiazониятетрафторбората и 251 г/л тринатрийоксалатоферрата (III).

После сушки диазоматериал обрабатывают 7,5 мл/м раствора активатора, облучают, сушат, проявляют и определяют чувствительность.

E = 20 отн.ед.

Примеры 2-12.

Проводят опыт, как в примере 1, используя различные соли бензолдiazония.

Соль бензолдиазония

Чувствительность E,
отн.ед.

4-метоксибензолдиазонийоксалатоферрат (III)	21
4-хлорбензолдиазонийтетрафторборат	20
4-метилбензолдиазонийтетрафторборат	11
4-бромбензолдиазонийтетрафторборат	12
4-фторбензолдиазонийтетрафторборат	20
4-йодбензолдиазонийтетрафторборат	23
4-нитробензолдиазонийтетрафторборат	20
3-хлорбензолдиазонийтетрафторборат	19
3-нитробензолдиазонийтетрафторборат	10
4-этоксикарбонилбензолдиазонийтетрафторборат	20
4-ацетаминобензолдиазонийтетрафторборат	11

Пример 13.

На влагопрочную бумагу наносят 95 мл/м² водного раствора, содержащего 67 г/л поливинилацетатного латекса (с содержанием твердого вещества 55%) и 48 г/л пирогенной кремневой кислоты. На высушенный слой наносят 125 мл/м² водного раствора, содержащего 112 г/л трилитийоксалатоферрата (III) и 2,2 г/л 4-метоксибензолдиазонийтетрафторбората. После сушки на диазоматериал наносят раствор активатора в количестве 26 мл/м², облучают, сушат, проявляют и определяют чувствительность.

E = 9 отн.ед.

Примеры 14-23.

Опыты проводят, как в примере 13, но в качестве щавелевокислых комплексов используют приведенные в табл.1.

Таблица 1.

Щавелевокислый комплекс	Концентрация, г/л	Чувствительность, E, отн.ед.
Трикалийоксалатоферрат (III)	105,0	7,00
Три-(4-метоксибензолдиазоний)-оксалатоферрат (III)	7,2 (вместо 4-метоксибензолдиазонийтетрафторбората)	
Трикалийоксалатоферрат (III)	100,0	7,30
Триаммонийоксалатоферрат (III)	239,0	17,00
Тринатрийоксалатоферрат (III)	290,0	20,00
Три-(тетраэтиламмоний)-Оксалатоферрат (III)	266,0	10,00
Трикалийоксалатоферрат (III)	100,0	6,25
Тринатрийоксалатоманганат (III)	46,5	10,00
Трикалийоксалатоферрат (III)	100,0	
Триаммонийоксалатокупрат (II)	33,1	7,00
Трикалийоксалатоферрат (III)	100,0	
Тринатрийоксалатокобальтат	47,0	9,00
Трикалийоксалатоферрат (III)	100,0	
Тринатрийоксалатоферрат (III)	280,0	19,00

Пример 24.

На гидрофилизированную поверхность полиэфирной пленки наносят 120 мл/м² водного раствора, содержащего 16 г/л поливинилового спирта (с содержанием неомыленных ацетатных групп 2%), 24 г/л тонкодисперсной окиси алюминия

(нейтральной), 3,9 г/л 4-хлорбензолдiazонийтетрафторбората и 105 г/л трикалийоксалатоферрата (III).

После сушки диазоматериал обрабатывают 7,5 г/м² раствора активатора, облучают, сушат, проявляют и определяют чувствительность.

E = 10 отн.ед.

Примеры 25-32.

Проводят опыт, как в примере 24, но в качестве полимерного связующего используют приведенные в табл.2 полимеры

Таблица 2

Полимерное связующее	Концентрация, г/л.	Чувствительность, E, отн.ед.
Поливиниловый латекс	15,6	9
Поливиниловый спирт (с содержанием 12% неомыленных ацетатных групп)	15,6	10
Поливиниловый эфир	7,8	11
Поливинилпирролидон	16,0	10
Агар	5,2	11
Метицеллюлоза	7,8	10
Карбоксиметилцеллюлоза	15,6	10
Водорастворимый крахмал	15,6	10

Пример 33.

На гидрофилизированную поверхность ацетатцеллюлозной пленки наносят 120 мл/м² водного раствора, содержащего 7,8 г/л поливинилового эфира, 24 г/л микрокристаллического целлюлозного порошка (для хроматографии), 4,6 г/л 4-этоксикарбонилбензолдiazонийтетрафторбората и 239 г/л триаммонийоксалатоферрата (III).

После сушки материал обрабатывают 8 мл/м² раствора активатора, облучают, сушат, проявляют и определяют чувствительность.

E = 17 отн.ед.

Примеры 34-41.

Поступают, как в примере 33, используя в качестве тонкодисперсного вещества различные вещества.

Тонкодисперсное вещество	Чувствительность E, отн.ед.
-	11
Водорастворимый крахмал	15
Оксид алюминия (нейтральная)	16
Каолин	13
Молекулярное сито	10
Двуокись титана	15
Пирогенная кремневая кислота	18
Оксид алюминия (кислая)	16

Пример 42.

На влагопрочную бумагу наносят 95 мл/м² водного раствора, содержащего 37 г/л поливинилового спирта (с содержанием неомыленных ацетатных групп 2%) и 48 г/л пирогенной кремневой кислоты.

На высушенный слой наносят 120 мл/м² водного раствора, содержащего 251 г/л тринатрийоксалатоферрата (III) и 2,2 г/л 4-фторбензолдiazонийтетрафторбората.

После сушки материал обрабатывают 8 мл/м² раствора активатора, облучают, сушат и определяют чувствительность.

E = 20 отн.ед.

Примеры 43-51.

Повторяют пример 42, используя в качестве активатора различные вещества. Состав смесей растворителей дан в объемных частях.

Активатор	Чувствительность E, отн.ед.
Диоксан - вода (1:1)	16
Диоксан - вода (3:1)	14
Формамид - диоксан - вода (1:1:1)	15
Формамид - диоксан - вода (1:20:10)	16
Тетрагидрофуран - вода (2:1)	14
2-Метил-1,3-диоксолан - вода (2:1)	15
Диметилформамид - диоксан - вода (1:20:10)	16
Формамид - диоксан - вода (1:20:10)	19
Трикалийоксалатоферрат (III)	19
Водный раствор, содержащий, моль/л: сульфит натрия $1,6 \cdot 10^{-4}$, эозин $2,8 \cdot 10^{-4}$ и сульфат марганца $1,3 \cdot 10^{-5}$	19

Пример 52.

Бумажную подложку покрывают 7,5%-ным раствором поливинилового спирта.

После сушки светочувствительный слой содержит, г/см²:

Поливиниловый спирт	$3,5 \cdot 10^{-3}$
4-Хлорбензолдiazонийтетрафторборат	$1 \cdot 10^{-5}$
Трикалийоксалатоферрат (III)	$2 \cdot 10^{-4}$
R - соль	$5 \cdot 10^{-5}$
Диглим	$4,5 \cdot 10^{-5}$

После облучения диазоматериал проявляют в атмосфере аммиака.

E = 2,5 отн.ед.

Пример 53.

Целлюлозную пленку покрывают 7,5%-ным раствором поливинилового спирта.

После сушки светочувствительный слой содержит, г/см²:

Поливиниловый спирт	$3,5 \cdot 10^{-3}$
4-Нитробензолдiazонийтетрафторборат	$9 \cdot 10^{-5}$
Триаммонийоксалатокобальтат (III)	$6 \cdot 10^{-5}$
Малеиновая кислота	$1 \cdot 10^{-5}$
R - соль	$5 \cdot 10^{-5}$

После облучения диазоматериал проявляют в атмосфере аммиака.

E = 1,5 отн.ед.

Из сравнения примеров, иллюстрирующих предлагаемый способ, и примеров, взятых из прототипа, видно, что скорость копирования, характеризуемая в примерах чувствительностью E, по предлагаемому способу значительно превышает скорость копирования по прототипу. Это обеспечивает возможность изготовления копий проекционным способом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления копий, включающий нанесение на подложку светочувствительного слоя на основе смеси соли бензолдiazония и щавелевокислого комплекса металла побочных подгрупп I, VII, VIII групп, сушку полученного копировального материала, экспонирование изображения на полученный материал с прозрачного оригинала и последующее проявление экспонированного материала жидким проявителем, отличающийся тем, что, с целью интенсификации процесса за счет повышения скорости копирования и обеспечения возмож-

ности изготовления копий проекционным копированием, перед экспонированием изображения поверхность материала со стороны светочувствительного слоя обрабатывают активатором - водным раствором одного или нескольких органических растворителей, по крайней мере один из которых является донором водорода, образующим радикалы, при расходе активатора 5-50 мл/м² копируемого материала, а после экспонирования материал высушивают.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве активатора используют водный раствор диоксана, тетрагидрофурана, 2-метил-1,3-диоксолана или смеси диоксана с формамидом или диметилформамидом.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве активатора используют смесь, содержащую, моль/л водного раствора: сульфит натрия $(1-5) \cdot 10^{-4}$, эозин $(1-8) \cdot 10^{-4}$ и сульфат марганца $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-6}$.

Источник информации, принятый во внимание при экспертизе:
Патент ГДР № 103740, кл. 57 b 1/60, опубликован 1974.

РЕФЕРАТ СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЙ КОПИЙ

Изобретение относится к способу изготовления копий.

Цель изобретения - интенсификация процесса за счет повышения скорости копирования и обеспечение возможности изготовления копий проекционным копированием.

С этой целью перед экспонированием изображения поверхность материала со стороны светочувствительного слоя обрабатывают активатором - водным раствором одного или нескольких органических растворителей, по крайней мере один из которых является донором водорода, образующим радикалы, при расходе активатора 5-50 мл/м² копируемого материала, а после экспонирования материал высушивают.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Государственным Комитетом СССР по делам изобретений и открытий.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby kopií, zahrnující nanesení vrstvy citlivé na světlo na podložku, přičemž vrstva je směsí benzendiazoniové soli a komplexu kyseliny šťavelové s kovy vedlejších podskupin I, VII, VIII skupiny, sušení získaného kopírovacího materiálu, expozici snímku průhledného originálu na získaný materiál a následující vyvolání exponovaného materiálu kapalnou vývojkou, vyznačující se tím, že za účelem intenzifikace procesu pro zvýšení rychlosti kopírování a zjištění možnosti zhotovení kopie projekčním kopírováním se povrch materiálu před expozicí snímku na straně, kde je vrstva citlivá na světlo, upravuje aktivátorem tvořeným vodným roztokem alespoň jednoho organického rozpouštědla, přičemž alespoň jedno rozpouštědlo je donorem vodíku, tvořícím radikály při spotřebě aktivátoru 5 až 50 mj/m^2 kopírovacího materiálu načež po expozici se materiál vysuší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako aktivátoru po užití vodného roztoku dioxanu, tetrahydrofuranu, 2-metyl-1,3-dioxanu nebo směsi dioxanu s formamidem nebo dimetylformamidem.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako aktivátoru používá směsi tvořené vodným roztokem siřičitanu sodného o koncentraci 1 až $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l eozinu o koncentraci 1 až $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l a síranu manganatého o koncentraci $1 \cdot 10^{-6}$ až $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l.