

26

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238911

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 03 F 7/10

/22/ Přihlášeno 03 05 83

/21/ PV 3113-83

(40) Zveřejněno 16 04 85

(45) Vydáno 16 03 87

(75)
Autor vynálezu

STARÝ VLADIMÍR ing., ŠIMÁK VILÉM ing., ZACHOVAL JAROMÍR ing. CSc.,
PRAHA, KUDRNA STANISLAV ing. CSc., PARDUBICE, POVOLNÝ BOHUMIL,
VRANĚ nad Vltavou

(54) Fotopolymerovatelný roztok pro fotomechanickou reprodukci

Fotopolymerovatelný roztok je určen pro polygrafický průmysl k výrobě presensibilovaných ofsetových tiskových desek, dále pro výrobu presensibilovaných chemigrafických zinkových desek a pro výrobu presensibilovaných desek pro přípravu tištěných spojů v průmyslu elektrochemickém.

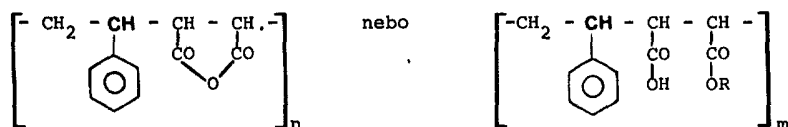
Roztok obsahuje 70 až 90 % hmotnosti směsného organického rozpouštědla, s výhodou směs acetonu a cyklohexanonu, dále 5 až 25 % hmotnosti modifikovaného alternančního kopolymeru - styren s maleinanhydridem, dále 5 až 25 % hmotnosti výševroucího esteru kyseliny akrylové nebo metakrylové, 0,1 až 5 % hmotnosti fotoiniciátoru, 0,05 až 0,1 % hmotnosti inhibitoru termické polymerace a 0,01 až 0,5 % hmotnosti organického barviva.

Vynález se týká fotopolymerovatelného roztoku pro fotomechanickou reprodukci. Lze ho použít zejména v polygrafickém průmyslu pro výrobu presenzibilovaných ofsetových tiskových desek, dále pro výrobu presenzibilovaných chemigrafických zinkových desek, pro výrobu presenzibilovaných desek pro přípravu tištěných spojů v elektrochemickém průmyslu apod.

Dosud známé fotopolymerovatelné roztoky jsou vytvořeny jako směsi nosných polymerních pryskyřic, nenasyčených olafinických vysokovroucích esterů, iniciátorů fotopolymerace, inhibitoru termické polymerace, rozpouštědel a barviv.

Jako nosných polymerních pryskyřic se používá kopolymerů maleinanhydridu se styrenem a relativně nízké molekulové hmotnosti, např. podle GB patentu č. 1 364 678. K rozpouštění uvedených fotopolymerních směsí se používá těkavých organických rozpouštědel, což je nevýhoda, kterou nelze odstranit.

Podstatou fotopolymerovatelného roztoku pro fotomechanickou reprodukci podle vynálezu je obsah 70 až 90 % hmotnosti směsného organického rozpouštědla, s výhodou směs acetonu a cyklohexanonu v objemovém poměru 1 : 1 až 2 : 1, dále 5 až 25 % hmotnosti modifikovaného alternačního kopolymeru styrenu s maleinanhydridem, který ve své molekule obsahuje strukturní jednotky vzorce



kde $n - m = 200$ až $1\,200$

$m = 0$ - 480

$R = \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$,

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 -$ nebo

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOCH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$,

dále 5 až 25 % hmotnosti výševroucího esteru kyseliny akrylové nebo metakrylové, 0,01 až 5 % hmotnosti fotoiniciátoru, 0,05 až 0,1 % hmotnosti inhibitoru termické polymerace a 0,01 až 0,5 % hmotnosti organického barviva.

S výhodou je modifikovaným alternačním kopolymerem styrenu s maleinanhydridem reakční produkt esterifikace alternačního kopolymeru styren-maleinanhydrid a allylalkoholu, přičemž stupeň esterifikace činí 5 až 40 % molárních, s výhodou 20 % molárních.

Výhodně výševroucí ester kyseliny akrylové obsahuje trimethylolpantriakrylát, pentaeritrisoamiakrylát, pentaerithryoltetraakrylát, triethylenglykoldiakrylát a ethylenglykoldiakrylát nebo jejich směsi v množství 10 až 100 % hmotnosti na sušinu alternačního kopolymeru styren-maleinanhydrid.

Světlocitlivý roztok jako fotoiniciátor s výhodou obsahuje terc.butylbenzoin v množství 0,05 až 25 % hmotnosti na sušinu alternačního kopolymeru styren-maleinanhydrid.

Mechanické, chemické a zejména tiskové vlastnosti světlocitlivé vrstvy, jako je adheze k podložce, výdržnost v tisku, schopnost přijímat tiskařskou barvu, jsou závislé na kvalitě použitého nosného kopolymeru a monomeru schopného síťovat molekulu.

Výhoda esterifikovaného kopolymery maleinanhydridu se styrenem spočívá v olefinické dvojné vazbě, umožňující jeho přímé zabudování do polymerní trojrozměrné sítě, která se tvoří fotopolymerací vícefunkčních akrylátových či metakrylátových esterů, čímž se snižuje stupeň botnění exponované vrstvy při vyvolávání a omezuje vymývání kopolymery z vytvořené sítě a zlepšuje celkové mechanické vlastnosti exponované vrstvy.

Další výhodou těchto polymerů je, že po usušení ovrstvených desek je lze vyvolávat vodnými roztoky alkálií, které nejsou ekologicky závadné. Při vyvolávání desek ovrstvených fotopolymerovatelným roztokem podle vynálezu dochází pouze k minimálnímu zbotnění vrstvy.

Vlivem značně kyselé povahy neosvětlené vrstvy nesíťovaného polymeru je umožněna snadná rozpustnost této vrstvy ve zředěných vodních roztocích alkálií, jako je například 0,2 až 0,5% roztok NaOH a 0,05 až 1% roztok Na_3PO_4 , takže zpracování tiskové desky, zejména vyvolávání, je jednoduché a bezpečné.

Vrstva má vysokou rozlišovací schopnost, snadno přijímá tiskovou barvu a má vysokou adhezi k nosné podložce, což zlepšuje její tiskové vlastnosti.

P ř í k l a d 1

20 g alternačního kopolymery styren/maleinanhydrid s č. kyselosti 380 až 400 bylo esterifikováno 4 g hydroxiethylakrylátu v 80 ml acetonu při 70 °C po dobu 1 hodiny. Po ochlazení a filtraci bylo do získané směsi přidáno 50 ml cyklohexanonu, 10 g trimetylolpropantriakrylátu s obsahem 0,05 % hmotnosti p - metoxifenolu, 2 g fotoiniciátoru B 1 /terc. butylbenzoin/ a 5 ml 1% roztoku krystalové modři.

Získaným zhomogenizovaným roztokem byla ovrstvena v odstředivce hliníková deska mechanickou úpravou. Tato deska byla dále převrstvena ochrannou vrstvou polyvinylalkoholu. Po vysušení byla osvitnuta zdrojem UV-záření přes negativní filmovou předlohu a vyvolána buď v roztoku NaOH a nebo Na_3PO_4 .

Vrstva polyvinylalkoholu se nanáší na tiskovou desku za účelem ochrany tiskové vrstvy proti působení vzdušného kyslíku. Roztok měl složení 27,9 hmotnostních dílů destilované vody, 2,1 hmotnostního dílu polyvinylalkoholu, 0,03 hmotnostního dílu smáčedla a 0,005 hmotnostního dílu sorbanu draselného. Dosahovaná výška nákladů v tisku je vyšší než 100 000 výtisků.

P ř í k l a d 2

20 g alternačního kopolymery bylo esterifikováno 5,5 g allylalkoholu za přídavku 15 mg hydrochinonu, inhibujícího termickou polymeraci, v 80 ml acetonu při 70 °C po dobu 1 hodiny.

Po ochlazení a filtraci byl vakuově odpařen aceton a allylalkohol /za těchto podmínek proběhne esterifikace do 20 % na mallinátové skupiny kopolymery/. Získaný ester byl smísen s 80 ml acetonu, 50 ml cyklohexanonu, 10 g pentaerythritoltetraakrylátu, 2 g senzibilátoru B1 a 5 ml 1% roztoku krystalové modři v acetonu.

Po homogenizaci byla směs připravena k nanášení na kovolisty. Směs byla zpracována stejným způsobem jako v příkladu 1. Dosahované výšky nákladů jsou vyšší než 50 000 při dobré kvalitě tisku.

P ř í k l a d 3

20 g alternačního kopolymery bylo esterifikováno 5,5 g allylalkoholu s přídavkem 15 mg hydrochinonu za stejných podmínek jako v příkladu 2. Suchý ester byl rozpuštěn ve směsi 160 ml acetonu a 100 ml cyklohexanonu.

Ke směsi bylo přidáno 20 g pentaerythritoltetraakrylátu, 4 g senzibilátoru B1 a celá směs byla přefiltrována sloupcem aktivovaného Al_2O_3 . Filtrát byl doplněn 10 ml 1% roztoku krystalové modři a po zhomogenizování byl světlocitlivý roztok připraven ke zpracování.

Roztok byl zpracován stejným způsobem jako v příkladu 1. Dosahované výšky nákladů jsou vyšší než 50 000 při dobré kvalitě tisku.

P ř í k l a d 4

20 g alternačního kopolymeru bylo esterifikováno 0,23 g allylalkoholu v 80 ml acetonu při 70 °C po dobu 1 hodiny. Po zfiltrování byl roztok doplněn 50 ml cyklohexanonu, 10 g triethylenglykoltetraakrylátu, 2 g senzibilátoru B1 a 5 ml 1% roztoku krystalové modři v acetonu na výslednou světlocitlivou směs.

Roztok byl zpracován shodně jako v příkladu 1. Dále byl roztok nanášen na válečkovém nanášecím zařízení, na tiskové hliníkové desky s mechanickou a chemickou úpravou. Po vysušení v kontinuální sušárně při 80 °C za dostatečného proudění vzduchu byla nanесena ochranná polyvinylalkoholová vrstva.

Další zpracování na tiskovou ofsetovou formu je stejné jako bylo uvedeno v příkladě 1. Výhodou takto připravených tiskových forem v tiskovém procesu je tisková výdržnost vyšší než 50 000 tisků.

Hlavní součástí fotopolymerovatelného roztoku podle vynálezu je kopolymer, který se připraví srážecí kopolymerizací maleinanhydridu se styrenem a dále se částečně esterifikuje hydroxideriváty obsahujícími dvojnou vazbu.

Esterifikací se dosáhne toho, že světlocitlivá vrstva při zpracování méně botná, a je proto odolnější vůči mechanickému poškození. Jako síťující látka se přidává do kompozice monomerní ester obsahující 2 až 4 akrylátové skupiny jako ethylenglykoldiakrylát, triethylénalkoholdiakrylát, trimethylolpropantriakrylát, pentaerythritoltetraakrylát a obdobné estery odvozené od kyseliny metakrylové.

Jako iniciátor polymerací monomerů při působení světla jsou vhodné benzoinové deriváty, benzilové deriváty, diacetylátové deriváty a jejich směsi. Pro zajištění odolnosti kompozic proti oxidaci lze s výhodou použít přísadku antioxidantu.

Vhodným antioxidantem je například 2,6-ditercbutyl-4-metoxifenol.

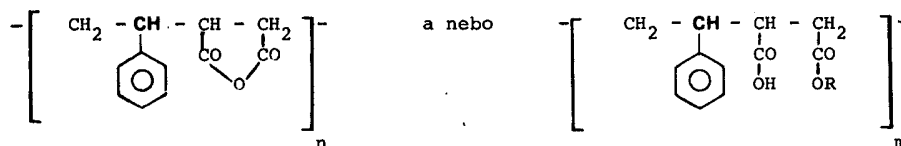
Nejvhodnějším rozpouštědlem pro ovrstvování je směs cyklohexanon a aceton v objemovém poměru 1 : 1 až 1 : 2. Získaným fotopolymerovatelným roztokem se ovrství podložka odstřeďováním nebo strojním polevem.

Nejvhodnější podložkou je hliníkový plech s povrchovou úpravou, která může být provedena elektrochemicky, mechanicky nebo chemicky a dále možnou podložkou může být zinková chemigrafická deska, měděná deska, fólie z plastické hmoty apod.

Expozice vrstvy se provádí vodnými roztoky ve hmotnostních koncentracích 0,2 až 0,5 % NaOH, nebo 0,05 až 1 % Na_3PO_4 . Povrch se opláchne vodou a hydrofilizuje se 1 minutu v 0,5 až 5% roztoku kyseliny fosforečné. Po vysušení je deska připravena k tisku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fotopolymerovatelný roztok pro fotomechanickou reprodukci, vyznačený tím, že obsahuje 70 až 90 % hmotnosti směsného organického rozpouštědla, s výhodou směsí aceton a cyklohexanon v objemovém poměru 1 : 1 až 2 : 1, dále 5 až 25 % hmotnosti modifikovaného alternačního kopolymeru styrenu s maleinanhydridem, který ve své molekule obsahuje strukturní jednotky:



kde $n + m = 200$ až $1\,200$,

$m = 0$ až 480

$R = \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 -$

$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

dále 5 až 25 % hmotnosti výševroucího esteru kyseliny akrylové nebo metakrylové, 0,1 až 5 % hmotnosti fotoiniciátoru, 0,05 až 0,1 % hmotnosti inhibitoru termické polymerace a 0,01 až 0,5 % hmotnosti organického barviva.

2. Světlocitlivý roztok pro fotomechanickou reprodukci podle bodu 1, vyznačený tím, že modifikovaný alternační kopolymer styrenu s maleinanhydridem je reakčním produktem esterifikace alternačního kopolymeru styren - maleinanhydrid a allylalkoholem, přičemž stupeň esterifikace činí 5 až 40 % molárních, s výhodou 20 % molárních.

3. Světlocitlivý roztok pro fotomechanickou reprodukci podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že výševroucí ester kyseliny akrylové obsahuje trimethylolpantriakrylát, pentapentaeritriolamiakrylát, pentaerithryoltetraakrylát, triethylenglykoldiakrylát a ethylenglykoldiakrylát nebo jejich směsí v množství 10 až 100 % hmotnosti na sušinu alternačního kopolymeru styren - maleinanhydrid.

4. Světlocitlivý roztok pro fotomechanickou reprodukci podle bodu 1, vyznačený tím, že jako fotoiniciátor obsahuje terc.butylbenzoin v množství 0,05 až 25 % hmotnosti na sušinu alternačního kopolymeru styren - maleinanhydrid.