



УКРАЇНА

(19) UA (11) 22487 (13) A

(51) G 03 F 7/038, 7/12

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23 XII 1993 рПублікується
в редакції заявника

(54) ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНА КОМПОЗИЦІЯ

1

(21) 95042043

(22) 26 04 95

(24) 03.03 98

(46) 30 06 98. Бюл. № 3

(47) 03 03 98

(56) 1. Авторське свідоцтво СРСР

№ 1181420, кл. G 03 C 1/68, 1985.

2. Авторське свідоцтво СРСР

№ 1693582, кл. G 03 C 1/68, 1991 (прототип).

(72) Гладилевич Марта Костянтинівна,
Рум'янцева Марина Вікторівна, Ємельянова
Тетяна Вікторівна, Захаревич Марія
Йосипівна, Генгало Віра Степанівна, Шеляк
Катерина Григорівна, Дунець Галина Ге-
надіївна, Петришин Ірина Олександрівна,
Бур'яненко Анжела Федорівна(73) Український науково-дослідний Інститут
поліграфічної промисловості ім. Т. Шевченка(57) 1. Фотополімеризаційноздатна компо-
зиція, що містить мішаний складний ефір
целюлози, ефір метакрилової кислоти, пла-
стифікатор, фотоініціатор і термоінгібітор,
яка відрізняється тим, що як мішаний
складний ефір целюлози вона містить ецетоф-
талат або ацетосукцинат целюлози формули $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OCORCOOH)_y(OH)_z - x - y]_z$ де R = C₆H₄; (CH₂)₂;

x = 1,6 - 1,8,

y = 0,6 - 0,8;

z = 180 - 300,

як ефір метакрилової кислоти - триети-
ленглікольдиметакрилат або суміш триети-
ленглікольдиметакрилату з монометакрило-
вим ефіром етиленгліколю, взятих у
співвідношенні від 20 : 1 до 1 : 1, як пла-

2

стифікатор - простий ефір багатоатомного
спирту загальної формули $R_1[O(R_2)_aH]_b$ де R₁ = C₃H₅; C₅H₇;

a = 6 - 15;

b = 3 - 5 (відповідає функціональності R₁)як фотоініціатор - 1-хлорантрахінон або ди-
метилбензилкеталь або їх суміш, у
співвідношенні від 1 : 1 до 1 : 20, як тер-
моінгібітор - сполуку, вибрану з ряду:
гідрохінон, дифеніламін, пентаеритритил-
тетра-кис-3,5-дитретбутил-4-оксиенілпропі-
онат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-третбутил-
фенол) та додатково цільові добавки у тако-
му співвідношенні інгредієнтів мас. %:

Мішаний складний ефір

целюлози 35-65

Ефір метакрилової

кислоти 20-50

Пластифікатор 2-40

Фотоініціатор 0,05-3,0

Термоінгібітор 0,05-2,5

Цільові добавки 0,005-2,0

2. Фотополімеризаційноздатна компо-
зиція за п. 1, яка відрізняється тим,
що як цільову добавку вона містить амін,
вибраний з ряду: триетаноламін, N,N'-тет-
ра(оксипропіл) диетиленамін, мочеви-
на, тіомочевина або суміш будь-яких двох із них,
взятих у довільному співвідношенні у
кількості 0,01-2,0 мас. %.3. Фотополімеризаційноздатна компо-
зиція за п. 1 або п. 2, яка відрізняється
тим, що як цільову добавку вона містить
оксид металу, вибраний з ряду оксид міді,

(19) UA (11) 22487 (13) A

оксид цинку, оксид магнію, діоксид кремнію у кількості 0,005–2,0 мас. %.

4. Фотополімеризаційноздатна композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що вона додатково містить барвник, вибра-

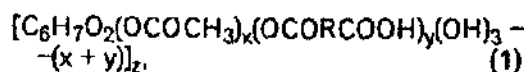
ний з ряду: метиленовий голубий, еозін, синьо-зелений дисперсний, синьо-зелений жиророзчинний, рожевий дисперсний, основний зелений, основний бриліантовий у кількості 0,005–0,10 мас. %.

Винахід відноситься до фотополімеризаційноздатних композицій, які використовуються в хіміко-фотографічній промисловості для виготовлення фотополімеризаційноздатних пластин, що застосовуються в поліграфічній промисловості та інших галузях народного господарства для отримання фотополімерних друкарських форм.

Відома фотополімеризаційноздатна композиція для виготовлення фотополімерних друкарських форм на основі складного ефіру целюлози, що містить карбоксильні групи, зшиваючого агента, фотолініціатора, аміну, пластифікатора і розчинника [1].

Недоліком вказаної композиції є те, що вона не придатна для термопластичного методу формування фотополімеризаційноздатного шару в зв'язку з наявністю у її складі розчинників. Така композиція придатна лише для формування методом поливу на розміростійку підкладку з наступним сповільненим випаровуванням розчинника.

Найближчим технічним рішенням до запропонованого є фотополімеризаційноздатна композиція, що містить мішаний складний ефір целюлози, ефір метакрилової кислоти, пластифікатор, фотолініціатор і термоінгібітор. Відома композиція використовується для виготовлення фотополімеризаційноздатних пластин термопластичним методом і як мішаний складний ефір целюлози вона містить ацетосуццинат целюлози або ацетофталат целюлози формули:



де $R = (CH_2)_2$; C_6H_4 ;

$x = 1,6 - 1,8$;

$y = 0,6 - 0,7$;

$z = 180 - 300$,

як ефір метакрилової кислоти – дигліцидилметакрилат пентаеритриту або суміш його з триетиленглікольдиметакрилатом у співвідношенні від 9 : 1 до 1 : 9, як пластифікатор – блок-сополімер оксиду етилену і оксиду пропілену формули:



де $R_1 = OH, H(CH_2)_L O, H(CH_2)_L COO, OC_3H_6O$;

$R_2 = C_2H_4O, (C_3H_6O)_m$;

$R_3 = H(C_3H_6O)_n H$;

$m, n, m_1 n_1 = 1 - 75$; $L = 1 - 30$;

$K = 1$ або 2 (відповідає валентності R_1),

як фотолініціатор – 1-хлорантрахінон або диметилбензилкеталь, як термоінгібітор – гідрохінон у такому співвідношенні інгредієнтів, мас.ч.

Складний ефір целюлози, що містить карбоксильні групи

100

Ефір метакрилової кислоти

25–150

Пластифікатор

25–100

Фотолініціатор

0,5–5

Термоінгібітор

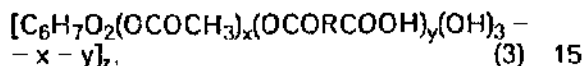
0,05–0,5

Проте відома фотополімеризаційноздатна композиція має здатність гудкуватися в процесі змішування інгредієнтів за рахунок швидкого розчинення полімеру у пластифікаторі, який має властивість розчиняти полімер при кімнатній температурі, внаслідок чого є неможливим використання відомої композиції у технологічному циклі формування фотополімеризаційноздатного шару термопластичним методом (екструзією чи каландруванням), де використовуються лише сипкі композиції, а також ускладнюється процес формування фотополімеризаційноздатного шару методом компресійного пресування в зв'язку зі складністю рівномірного розподілу грудок композиції по поверхні пресформи, що збільшує цикл формування пластини і впливає на продуктивність виробництва. У випадку нерівномірного розподілу грудок композиції формується пластинка зі значною різномовчинністю, що робить її непридатною до експлуатації.

В основу винаходу покладено завдання вдосконалення фотополімеризаційноздатної композиції шляхом зміни її якісного та кількісного складу та введення додаткових інгредієнтів, що забезпечує отримання фотополімеризаційноздатної композиції з

поліпшеними технологічними властивостями, зокрема сипкістю.

Покладене завдання вирішується тим, що відома фотополімеризаційноздатна композиція для виготовлення фотополімеризаційноздатних пластин термопластичним методом, що містить мішаний складний ефір целюлози, ефір метакрилової кислоти, пластифікатор, фотоініціатор і термоінгібітор, згідно винаходу як мішаний складний ефір целюлози вона містить ацетофталат або ацетосукцинат целюлози формули:



де $R = C_6H_4; (CH_2)_2$;

$x = 1,6 - 1,8$;

$y = 0,6 - 0,8$;

$z = 180 - 300$.

як ефір метакрилової кислоти – триетилглікольдиметакрилат або суміш триетилглікольдиметакрилату з монометакриловим ефіром етиленгліколю, взятих у співвідношенні від 20 : 1 до 1 : 1, як пластифікатор – простий ефір багатоатомного спирту формули:



де $R_1 = C_3H_5; C_5H_7$;

$a = 6 - 15$;

$b = 3 - 5$ (відповідає функціональності R_1),

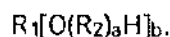
як фотоініціатор – 1-хлорантрахінон або диметилбензилкеталь або їх суміш у співвідношенні від 1 : 1 до 1 : 20, як термоінгібітор – сполуку, вибрану з ряду: гідрокінон, дифеніламін, пентаеритритилтетраокис-3,5-дитретбутил-4-оксифенілпропіонат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-трет-бутилфенол) та додатково цільові добавки у такому співвідношенні інгредієнтів, мас. %:

Мішаний складний ефір целюлози	35-65
Ефір метакрилової кислоти	20-50
Пластифікатор	2-40
Фотоініціатор	0,05-3,0
Термоінгібітор	0,05-2,5
Цільові добавки	0,005-2,0

Як цільові добавки використовують амін, вибраний з ряду: триетаноламін, N,N'-тетра(оксипропіл) диетиламін, мочеви́на, тіомочеви́на або суміш будь-яких двох із них, що беруть у довільному співвідношенні у кількості 0,01-2,0 мас. %, оксид, вибраний з ряду: оксид міді, оксид цинку, оксид магнію, діоксид кремнію у кількості 0,005-2,0 мас. %. З метою візуальної ідентифікації окремих типів пластин до складу композиції

додатково вводять барвник, вибраний з ряду: метиленовий голубий, еозин, синьо-зелений дисперсний, синьо-зелений жиророзчинний, рожевий дисперсний, основний зелений, основний брилантавий в кількості 0,005-0,10 мас. %.

Введення до складу фотополімеризаційноздатної композиції як пластифікатора простого ефіру багатоатомного спирту загальної формули:



де $R_1 = C_3H_5; C_5H_7$.

$a = 6 - 15$;

$b = 3 - 5$ (відповідає функціональності R_1),

що не здатний розчиняти мішаний складний ефір целюлози при кімнатній температурі, але добре розчиняє його при температурі переробки вищій за 70°C, а також за рахунок введення до складу композиції цільових добавок, які блокують здатність ефіру метакрилової кислоти розчиняти полімер в присутності пластифікатора, дає можливість одержати сипку фотополімеризаційноздатну композицію при механічному змішуванні інгредієнтів, яка здатна переходити у текучий стан при температурі вищій за 70°C.

Крім того, використання у складі композиції вказаного пластифікатора, на розчинну здатність якого не впливає вміст кислотних груп полімера, дає можливість використати мішаний складний ефір целюлози із збільшеним вмістом кислотних груп у = 0,7-0,8, який має більшу швидкість розчинення у водних розчинах лугу за рахунок підвищення своєї функціональності, що сприяє підвищенню швидкості вимивання пробільних ділянок при виготовленні друкарських форм, завдяки чому скорочується час їх виготовлення.

Для регулювання реологічних властивостей композиції під час її переробки до складу композиції доцільно вводити монометакриловий ефір етиленгліколю в кількості, що не викликає грудкування композиції (до 10 мас. %).

Для запобігання термоокисної деградації фотополімеризаційноздатної композиції під час її переробки застосовують термоінгібітори, найбільш ефективними з яких виявилися: гідрокінон, дифеніламін, пентаеритритилтетраокис-3,5-дитретбутил-4-оксифенілпропіонат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-трет-бутилфенол) у кількості 0,05-2,5 мас. %.

Регулювання світлочутливості і оптичної щільності фотополімеризаційноздатного шару, а також чутливості його до певного діапазону УФ-опромінування здійснюється

завдяки введенню до складу композиції певної кількості вказаних фотоініціаторів з великим і малим коефіцієнтами поглинання і застосуванню їх суміші: 1-хлорантрахінону і диметилбензилкеталю, які беруть у співвідношенні від 1 : 1 до 1 : 20.

Введення до складу композиції цільових добавок, таких, як аміни, дає можливість одночасно підвищити світлочутливість фотополімеризаційноздатного шару за рахунок скорочення періоду індукції при УФ-опроміненні, особливо в присутності оксидів.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак винаходу, що заявляється, дозволяє отримати фотополімеризаційноздатну композицію з поліпшеними технологічними властивостями, зокрема дозволяє усунути грудкування і покращити сипкість, що продовжує час її зберігання, підвищити світлочутливість фотополімеризаційноздатного шару та зменшити час виготовлення друкарських форм.

Введення до складу композиції барвника забезпечує отримання додаткового технічного результату – можливості ідентифікації окремих типів пластин.

Мішаний складний ефір целюлози загальної формули (3) являє собою твердий сипкий продукт взаємодії діацетату целюлози з янтарною кислотою (ацетосукцинат) або фталевою кислотою (ацетофталат). Наявність певної кількості кислотних груп у молекулі полімеру забезпечує його розчинність у водних розчинах лугу, що дає можливість проявляти фотополімерні копії, виготовлені на їх основі, у водних розчинах лугу. Мішаний складний ефір целюлози є полімерною основою фотополімеризаційноздатного шару і обумовлює його фізико-механічні властивості.

Триетиленглікольдиметакрилат є продуктом взаємодії триетиленгліколю з метакриловою кислотою і завжди містить у своєму складі невелику кількість (до 2 %) метакрилової кислоти, яка здатна розчиняти мішаний складний ефір целюлози і навіть в малій кількості спричиняти до злежування і навіть грудкування сипкої суміші. Тому її кислотні групи необхідно блокувати спеціальними добавками, які здатні утворювати з кислотами водневі (при введенні амінів) або координаційні (при введенні оксидів) зв'язки.

Монометакриловий ефір етиленгліколю являє собою продукт взаємодії етиленгліколю з метакриловою кислотою і застосовується в композиції як активний пластифікатор, що покращує спорідненість інгредієнтів і реологічні властивості композиції.

Триетиленглікольдиметакрилат і монометакриловий ефір етиленгліколю забезпечують здатність композиції і шару до фотоініційованої полімеризації, внаслідок якої утворюється в опромінених ділянках шару нерозчинна просторова сітка-основа рельєфу фотополімерної друкарської форми.

1-Хлорантрахінон і диметилбензилкеталь забезпечують поглинання УФ-випромінювання та ініціювання процесу полімеризації етиленненасичених сполук.

Термоінгібітори (гідрохінон, дифеніламін, пентаеритритилтетроксид-3,5-дитретбутил-4-оксибенілпропіонат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-трет-бутилфенол) гальмують процес темної полімеризації під час термопластичної переробки композиції.

Прості ефіри багатоатомних спиртів загальної формули (4) являють собою продукти взаємодії гліцерину або ксиліту з оксидом етилену або пропілену і відомі під торговою назвою лапроли на основі багатоатомних спиртів. Саме їх підвищена функціональність (більше 2) і розгалуженість молекули не дає можливості при їх природній спорідненості із молекулами мішаних складних ефірів целюлози розчиняти останні при низьких температурах, тому при їх механічному змішуванні у відповідних пропорціях утворюється лише сипка суміш. При підвищених температурах переробки сипкої композиції завдяки збільшенню рухливості всіх молекул відбувається взаєморозчинення інгредієнтів і утворюється прозорий однорідний шар.

Як цільові добавки композиція може містити або прискорювачі амінного типу, такі як триетаноламін, N,N'-тетра(оксипропіл)диетиленамін, мочеви́на, тіомочеви́на або суміш будь-яких двох із них, взятих у довільному співвідношенні у кількості 0,01–2,0 мас. % або дрібнодисперсні оксиди металів, такі як оксид міді, оксид цинку, оксид магнію, діоксид кремнію у кількості 0,01–2 мас. % або аміни і оксиди одночасно.

Для підтвердження промислової придатності винаходу та можливості отримання зазначеного технічного результату наводимо опис способу отримання фотополімеризаційноздатної композиції та приклади конкретного виконання.

Фотополімеризаційноздатну композицію готують таким чином.

У відповідній кількості пластифікатора при перемішуванні і нагріванні до 70–90°C розчиняють фотоініціатор, термоінгібітор, барвник і спеціальні добавки (крім оксидів). Після утворення однорідного розчину його охолоджують і при перемішуванні додають

ефір метакрилової кислоти Далі, якщо потрібно, вводять певну кількість оксиду, перемішують до утворення стійкої суспензії і при перемішуванні завантажують полімер, подрібнений до часток 0,2 – 0,3 мм. Перемішують суміш протягом 1–2 годин і отримують рівномірно забарвлену сипку композицію, яку вивантажують у приймальний бункер екструзійної машини.

Нижченаведені приклади ілюструють, але не обмежують суть винаходу.

Приклади конкретного виконання.

П р и к л а д 1. У лопасному змішувачі об'ємом 3 л змішують (г) 380 триетилглікольдиметакрилату, 80 пластифікатору формули (4) ($R = C_5H_7$; $a = 11$; $b = 5$), 1 1-хлорантрахінону, 1 гідрохінону до повного взаємного розчинення інгредієнтів. Далі додають 538 ацетофталату целюлози (формула (3), $R = C_6H_4$, $x = 1,65$, $y = 0,65$, $z = 230$) і перемішують протягом 1 години до утворення однорідної сипкої суміші. Готову сипку фотополімеризаційноздатну композицію зберігають у світлонепроникливих поліетиленових мішках протягом 1 місяця – суміш під час зберігання злежується (ущільнюється), але легко розпушується і зберігає сипкість протягом 1 доби. Із готової суміші за допомогою екструдера при температурі 105–125°C (інтервал температур по зонам екструдера) формують фотополімеризаційноздатний шар товщиною 0,7 мм, який за допомогою двовалкового каландра прикочують до металевої підкладки, на якій попередньо формують адгезійний шар на основі поліуретанового клею. Отриману фотополімеризаційноздатну пластину експонують УФ-опроміненням ($\lambda_{\text{max}} = 350$ нм, освітленість – 70 Вт/м²) протягом 10 хв через тест-фотоформу, що містить міру розділяючої здатності. Проявляють рельєфне зображення у водному розчині гідроокису натрію з масовою часткою 0,3 протягом 6 хв і сушать теплим повітрям. Роздільна здатність форми – 120 см⁻¹.

П р и к л а д 1 а (по прототипу) Одночасно готують фотополімеризаційноздатну композицію за прототипом. Змішують (г) 100 ацетофталату целюлози формули (1) ($x = 1,75$; $y = 0,65$; $z = 230$), 50 дигліцидилметакрилату пентаеритрита, 50 блокспівполімера формули (2) ($R_1 = HCH_2COO$; $R_2 = C_2H_4O$; $R_3 = H$; $m = 9$; $n = 4$), 1 1-хлорантрахінону і 0,1 гідрохінону. Суміш під час перемішування поступово грудкується, а через декілька годин зберігання вся маса перетворюється на суцільну грудку. Через місяць зберігання композиція являє собою суцільну неоднорідну грудку з частково оплавленими час-

тками ефіру целюлози. Фотополімеризаційноздатний шар товщиною 0,7 мм формують за допомогою екструдера при температурі 100–120°C, який за допомогою двовалкового каландра прикочують до металевої підкладки, на якій попередньо формують адгезійний шар на основі поліуретанового клею. Отриману по прототипу фотополімеризаційноздатну пластину експонують через тест-негатив 10 хв, проявляють у водному розчині гідроокису натрію з масовою часткою 0,3 8 хв і сушать. Роздільна здатність форми – 100 см⁻¹.

П р и к л а д и 2–12. Готують за прикладом 1 фотополімеризаційноздатну композицію, склад якої наведений в табл. 1. Стан суміші після її готування і зберігання наведений в табл. 2. З готової композиції виготовляють фотополімеризаційноздатну пластину, а з неї модельну форму за прикладом 1 по режимах, наведених в табл. 2. Роздільна здатність отриманих форм наведена в табл. 2.

Граничні значення x , y у формулі (3) обумовлюють розчинність мішаних ефірів целюлози у водних розчинах лугу. Граничні значення z – (180–300) обумовлюють ступінь полімеризації целюлози, придатної для термопластичного формування. Верхня межа вмісту мішаного складного ефіру целюлози – 65 мас. % обумовлена значним зростанням в'язкості розплаву композиції, що викликає необхідність підвищувати температуру формування шару до 160–175°C і вище, при якій відбувається теплова полімеризація композиції і витрачається здатність шару до вимивання пробільних елементів у водних розчинах лугу. Нижня границя вмісту мішаного складного ефіру целюлози – 35 мас. % – обумовлена значним падінням температури склування сформованого шару (нижче 20°C), внаслідок чого він робиться пластичним і липким при кімнатній температурі і малоприсадожливим для виготовлення друкарських форм по існуючій технології.

При вмісті ефіру метакрилової кислоти меншим за 20 мас. % не досягається необхідної густини тривимірної сітки при фотополімеризації, особливо в поверхневих шарах через більш високу концентрацію в них розчиненого повітря, внаслідок чого при проявленні скритого зображення у водних розчинах лугу поверхневі шари розчиняються, а друкуючі елементи набухають і деформуються, що приводить до спотворення їх поверхні і зображення, а також до зменшення висоти рельєфу. При вмісті в композиції ефіру метакрилової кислоти більшим за 50 мас. % фотополімерна друкарська форма робиться дуже крихкою і має великі внутрішні

напруги, що робить її непридатною до експлуатації через передчасне розтріскування друкуючих елементів.

Монометакриловий ефір етиленгліколю сам не утворює тривимірну просторову сітку під дією УФ-випромінювання, тому його використовують у суміші з диетилненасиченою сполукою – триетиленглікольдиметакрилатом у співвідношеннях, що забезпечує створення необхідної просторової сітки при їх фотоспівполімеризації.

Верхня границя вмісту пластифікатора – 40 мас. % обумовлена тими ж причинами, що і нижня границя вмісту полімера, тобто значною пластифікацією фотополімеризаційноздатного шару, а нижня – 2 мас. % – проявлення ефекту пластифікації, бо при меншому вмісті пластифікатора полімер повністю не розчиняється у його суміші з ефіром метакрилової кислоти і не утворюється однорідний прозорий фотополімеризаційноздатний шар навіть при високих температурах переробки.

Від вмісту і типу фотоініціатора залежить світлочутливість фотополімеризаційноздатного шару. Граничні значення їх вмісту, так само як і їх співвідношення, обумовлені лише можливістю отримання працездатної форми.

Верхня границя термоінгібітора – 2,5 мас. % – обумовлена його значною інгібу-

чою дією під час фотополімеризації, внаслідок якої час експонування форми збільшується в декілька разів. При вмісті термоінгібітора меншим за 0,01 мас. % відбувається темнова полімеризація композиції під час термопластичного формування шару, внаслідок чого фотополімеризаційноздатний шар втрачає свою властивість розчинятися у водних розчинах лугу.

Верхня границя вмісту аміну і оксидів – 2 мас. % обумовлена їх значним впливом на реологічні властивості композиції і необхідністю значного підвищення температури формування шару (до 170°C), а нижня – 0,005 мас. % – відсутністю впливу на властивості композиції.

Граничні значення вмісту барвника обумовлені: нижня – 0,005 мас. % – малою інтенсивністю забарвлення, верхня – 0,1 мас. % – погіршенням оптичної прозорості шару, що приводить до збільшення часу експонування фотополімеризаційноздатної пластини.

Таким чином, запропонований склад фотополімеризаційноздатної композиції дає можливість покращити її технологічні властивості (сипкість, час зберігання, час виготовлення фотополімерної друкарської форми), що робить її придатною для виготовлення фотополімеризаційноздатних шарів термопластичним способом.

Таблиця 1

Склад фотополімеризаційноздатних композицій

Приклад, №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас. %												
	Мішаний складний ефір целюлози формули (1) або (2)					Ефір метакрилової кислоти			Простий зфір багатоатомного спирту формули (4)				
	Кількість	R	x	y	z	Триетиленглікольдіметакрилат	Монометакриловий ефір етиленгліколю	Дигліциділметакрилат пентаеритрит	Кількість	R ₁	R ₂	a	b
1	53,8	C ₆ H ₄	1,75	0,65	290	38	—	—	8	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	11	5
2	35,0	C ₆ H ₄	1,80	0,60	300	20	4,7	—	40	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
3	65,0	C ₆ H ₄	1,6	0,80	180	25	6,0	—	3	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	15	5
4	50,0	(CH ₂) ₂	1,72	0,67	220	20	1	—	28	C ₃ H ₅	C ₂ H ₄ O	8	3
5	35,0	(CH ₂) ₂	1,78	0,60	280	50	—	—	11	C ₅ H ₇	C ₂ H ₄ O	8	5
6	55,0	(CH ₂) ₂	1,63	0,80	250	20	10	—	11,7	C ₃ H ₅	C ₂ H ₄ O	12	3
7	47,8	C ₆ H ₄	1,70	0,75	240	25	5	—	20	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3
8	45,0	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	40	10	—	4	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
9	56,0	C ₆ H ₄	1,75	0,65	300	20	20	—	2	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
10	48,0	C ₆ H ₄	1,70	0,75	220	25	5	—	21	C ₃ H ₅	C ₂ H ₄ O	8	3
11	50	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	20	—	—	28,9	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3
12	42	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	30	8	—	17,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3

13

22487

14

Приклад №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас. %												
	Мішаний складний ефір целюлози формули (1) або (2)					Ефір метакрилової кислоти			Простий ефір багатоатомного спирту формули (4)				
	Кількість	R	x	y	z	Триетил-ленглі-кольди-метакрилат	Монометакриловий ефір етил-ленглі-колю	Дигліциділметакрилат пентаеритрит	Кількість	R ₁	R ₂	a	b
13	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	35	—	—	19,6	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
14	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	30	4	—	19,1	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
15	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	30	4	—	16,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
16	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	34	—	—	19,3	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3
17	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	40	4	—	8,4	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	11	5
18	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	34	—	—	17,2	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	5
19	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	34	—	—	18,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	5
20	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	30	5	—	18,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	5
21	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	35	5	—	14,2	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
22	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	40	5	—	9,3	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
Прототип	49,75	C ₆ H ₄	1,75	0,65	230	—	—	24,85	—	—	—	—	—
23	67	C ₆ H ₄	1,6	0,80	180	21	—	—	5,5	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
24	32	(CH ₂) ₂	1,78	0,60	280	40	—	—	27,5	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3

15

22487

16

Приклад, №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас %															
	Блок-сополімер формули (2)	Фотоініціатор		Термоінгібітор				Амін				Оксид				Барвник
		1-Хлорантрахінон	Диметилбензилкеталь	Гідрохінон	Дифеніламін	Фенозан-23	Бісалкофен	Триетаноламін	Тетра(оксипропіл)діетиламін	Мочевина	Гіомочевина	CuO	ZnO	MgO	SiO ₂	1,2,3,4,5,6,7
1	-	0.10	-	0.05	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-
2	-	0.10	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
3	-	-	0.5	-	-	0.3	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	0.05	-	-	0.05	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	1.4	-	-	2.5	-	-	-	-	0.01	-	-	0.09	-	-
6	-	-	3.0	0.2	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
7	-	0.09	0.1	-	0.01	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	0.05	0.5	-	-	0.3	-	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-
9	-	0.05	1.0	0.05	-	-	-	-	0.7	-	0.2	-	-	-	-	-
10	-	0.10	0.1	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
11	-	0.09	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
12	-	-	0.85	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-
13	-	0.08	0.2	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-
14	-	-	0.6	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
15	-	-	1.2	-	-	0.8	-	-	-	1.2	0.5	0.3	-	-	-	-
16	-	0.095	-	-	-	-	0.1	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.005(1)

17

22487

18

Продовження табл. 1

Приклад. №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас. %															
	Блок-сополімер формули (2)	Фотоініціатор		Термоінгібітор				Амін				Оксид				Барвник 1,2,3,4,5,6,7
		1-Хлорантрахінон	Диметилбензилкеталь	Гідрохінон	Дифеніламін	Фенозан-23	Бісалкофен	Триетаноламін	Тетра(оксипропіл)диетиламін	Мочевина	Тіомочевина	CuO	ZnO	MgO	SiO ₂	
17	-	0,09	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	1,0	0,01(II)
18	-	-	0,55	-	0,1	-	-	-	0,2	1,8	-	-	-	0,1	-	0,05(III)
19	-	0,04	0,51	0,1	-	-	-	0,9	0,1	-	-	-	0,25	-	-	0,10(IV)
20	-	-	0,7	-	-	0,27	-	-	-	0,1	0,9	-	-	-	-	0,03(V)
21	-	0,12	-	-	-	-	0,165	-	-	-	-	-	-	0,5	-	0,015(VI)
22	-	0,15	-	-	-	-	0,24	-	0,3	-	-	-	-	-	-	0,01(VII)
Прототип	24,85	0,5	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	-	0,1	-	-	0,2	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
24	-	0,1	-	-	0,2	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

19

22487

20

Таблиця 2

Технологічні властивості фотополімеризаційноздатних композицій

Приклад. №	Стан композиції			Умови формування шару		Умови виготовлення фотополімерної форми		Роздільна здатність фотополімерної форми, см ⁻¹
	Після готування	Після 1 доби зберігання	Після 1 місяця зберігання	Товщина шару, мм	Температура формування, °C	Час експонування, хв	Час вимивання, хв	
1	Сипка	Сипка	Злежується	0,7	105-125	10	6	120
2	Сипка	Сипка	Грудкується	0,7	70-95	10	4	80
3	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	150-155	10	18	80
4	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-120	12	6	80
5	Сипка	Злежується	Грудкується	0,43	80-100	18	3	120
6	Сипка	Сипка	Злежується	0,43	105-125	5	3	100
7	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	125-145	8	6	80
8	Сипка	Сипка	Злежується	0,7	90-115	10	8	120
9	Сипка	Сипка	Злежується	0,43	105-125	6	3	120
10	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-120	8	6	100
11	Сипка	Сипка	Злежується	0,7	100-125	10	6	100
12	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	120-140	8	6	64
13	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-125	8	6	100
14	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	115-125	9	8	100
15	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	120-135	7	8	100
16	Сипка	Сипка	Сипка	1,5	105-125	20	10	100
17	Сипка	Сипка	Сипка	2,5	100-125	40	30	80
18	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-125	9	7	100

Продовження табл.2

Приклад, №	Стан композиції			Умови формування шару		Умови виготовлення фото-полімерної форми		Роздільна здатність фотополімерної форми, см ⁻¹
	Після готування	Після 1 доби зберігання	Після 1 місяця зберігання	Товщина шару, мм	Температура формування, °C	Час експонування, хв	Час вимивання, хв	
19	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	105-125	8	6	120
20	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	95-115	7	7	120
21	Сипка	Сипка	Сипка	0,5	95-115	5	3	120
22	Сипка	Сипка	Сипка	0,3	95-115	4	2	120
Прото-тип	Грудкується	Напівоплавлена грудка	Оплавлена грудка	0,7	105-125	10	8	100
23	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	105-175	8	30	24
24	Злежується	Грудкується	Грудкується	0,7	70-85	8	4	24
						Прилипає фото-форма		



УКРАЇНА

(19) UA (11) 22487 (13) A

(51) G 03 F 7/038, 7/12

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДБез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23 XII 1993 рПублікується
в редакції заявника

(54) ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНА КОМПОЗИЦІЯ

1

(21) 95042043

(22) 26.04 95

(24) 03.03 98

(46) 30.06.98. Бюл. № 3

(47) 03.03.98

(56) 1 Авторське свідоцтво СРСР
№ 1181420, кл. G 03 C 1/68, 1985.2. Авторське свідоцтво СРСР
№ 1693582, кл. G 03 C 1/68, 1991 (прототип).
(72) Гладилевич Марта Костянтинівна,
Рум'янцева Марина Вікторівна, Ємельянова
Тетяна Вікторівна, Захаревич Марія
Йосипівна, Генгало Віра Степанівна, Шеляк
Катерина Григорівна, Дунець Галина Ге-
надіївна, Петришин Ірина Олександрівна,
Бур'яненко Анжела Федорівна(73) Український науково-дослідний Інститут
поліграфічної промисловості ім. Т. Шевченка
(57) 1. Фотополімеризаційноздатна компо-
зиція, що містить мішаний складний ефір
целюлози, ефір метакрилової кислоти, пла-
стифікатор, фотоініціатор і термоінгібітор,
яка відрізняється тим, що як мішаний
складний ефір целюлози вона містить ецетоф-
талат або ацетосукцинат целюлози формулиде R = C₆H₄; (CH₂)₂;

x = 1,6 - 1,8;

y = 0,6 - 0,8;

z = 180 - 300,

як ефір метакрилової кислоти - триети-
ленглікольдиметакрилат або суміш триети-
ленглікольдиметакрилату з монометакрило-
вим ефіром етиленгліколю, взятих у
співвідношенні від 20 : 1 до 1 : 1, як пла-

2

стифікатор - простий ефір багатоатомного
спирту загальної формулиде R₁ = C₃H₅; C₅H₇;

a = 6 - 15;

b = 3 - 5 (відповідає функціональності R₁)як фотоініціатор - 1-хлорантрахінон або ди-
метилбензилкеталь або їх суміш, у
співвідношенні від 1 : 1 до 1 : 20, як тер-
моінгібітор - сполуку, вибрану з ряду:
гідрохінон, дифеніламін, пентаеритритил-
тетра-кис-3,5-дитретбутил-4-оксиенілпропі-
онат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-третбутил-
фенол) та додатково цільові добавки у тако-
му співвідношенні інгредієнтів, мас. %:

Мішаний складний ефір	
целюлози	35-65
Ефір метакрилової	
кислоти	20-50
Пластифікатор	2-40
Фотоініціатор	0,05-3,0
Термоінгібітор	0,05-2,5
Цільові добавки	0,005-2,0

2. Фотополімеризаційноздатна компо-
зиція за п. 1, яка відрізняється тим,
що як цільову добавку вона містить амін,
вибраний з ряду: триетаноламін, N,N'-тет-
ра(оксипропіл) диетиленамін, мочеви-
на, тіомочевина або суміш будь-яких двох із них,
взятих у довільному співвідношенні у
кількості 0,01-2,0 мас. %.3. Фотополімеризаційноздатна компо-
зиція за п. 1 або п. 2, яка відрізняється
тим, що як цільову добавку вона містить
оксид металу, вибраний з ряду оксид міді.

(19) UA (11) 22487 (13) A

оксид цинку, оксид магнію, диоксид кремнію у кількості 0,005–2,0 мас %.

4. Фотополімеризаційноздатна композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що вона додатково містить барвник, вибра-

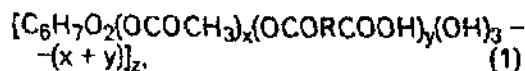
ний з ряду: метиленовий голубий, еозін, синьо-зелений дисперсний, синьо-зелений жиророзчинний, рожевий дисперсний, основний зелений, основний бриліантовий у кількості 0,005–0,10 мас %.

Винахід відноситься до фотополімеризаційноздатних композицій, які використовуються в хіміко-фотографічній промисловості для виготовлення фотополімеризаційноздатних пластин, що застосовуються в поліграфічній промисловості та інших галузях народного господарства для отримання фотополімерних друкарських форм.

Відома фотополімеризаційноздатна композиція для виготовлення фотополімерних друкарських форм на основі складного ефіру целюлози, що містить карбоксильні групи, зшиваючого агента, фотолініціатора, аміну, пластифікатора і розчинника [1].

Недоліком вказаної композиції є те, що вона не придатна для термопластичного методу формування фотополімеризаційноздатного шару в зв'язку з наявністю у її складі розчинників. Така композиція придатна лише для формування методом поливу на розміростійку підкладку з наступним сповільненим випаровуванням розчинника.

Найближчим технічним рішенням до запропонованого є фотополімеризаційноздатна композиція, що містить мішаний складний ефір целюлози, ефір метакрилової кислоти, пластифікатор, фотолініціатор і термоінгібітор. Відома композиція використовується для виготовлення фотополімеризаційноздатних пластин термопластичним методом і як мішаний складний ефір целюлози вона містить ацетосукцинат целюлози або ацетофталат целюлози формули:



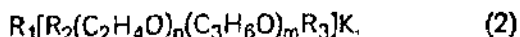
де R – (CH₂)₂; C₆H₄;

x = 1,6 – 1,8;

y = 0,6 – 0,7;

z = 180 – 300,

як ефір метакрилової кислоти – дигліцидилметакрилат пентаеритриту або суміш його з триетилглікольдиметакрилатом у співвідношенні від 9 : 1 до 1 : 9, як пластифікатор – блок-сополімер оксиду етилену і оксиду пропілену формули:



де R₁ – OH, H(CH₂)_LO, H(CH₂)_LCOO, OC₃H₆O;

R₂ – C₂H₄O, (C₃H₆O)_m;

R₃ – H(C₃H₆O)_nH;

m, n, m₁n₁ = 1 – 75; L = 1 – 30;

K = 1 або 2 (відповідає валентності R₁),

як фотолініціатор – 1-хлорантрахінон або диметилбензилкеталь, як термоінгібітор – гідрохінон у такому співвідношенні інгредієнтів, мас.ч.

Складний ефір целюлози, що містить карбоксильні групи

100

Ефір метакрилової кислоти

25–150

Пластифікатор

25–100

Фотолініціатор

0,5–5

Термоінгібітор

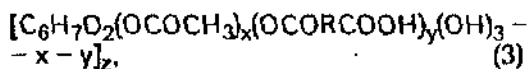
0,05–0,5

Проте відома фотополімеризаційноздатна композиція має здатність грудкуватися в процесі змішування інгредієнтів за рахунок швидкого розчинення полімеру у пластифікаторі, який має властивість розчиняти полімер при кімнатній температурі, внаслідок чого є неможливим використання відомої композиції у технологічному циклі формування фотополімеризаційноздатного шару термопластичним методом (екструзією чи каландруванням), де використовуються лише сипкі композиції, а також ускладнюється процес формування фотополімеризаційноздатного шару методом компресійного пресування в зв'язку зі складністю рівномірного розподілу грудок композиції по поверхні пресформи, що збільшує цикл формування пластини і впливає на продуктивність виробництва. У випадку нерівномірного розподілу грудок композиції формується пластина зі значною різноманітністю, що робить її непридатною до експлуатації.

В основу винаходу покладено завдання вдосконалення фотополімеризаційноздатної композиції шляхом зміни її якісного та кількісного складу та введення додаткових інгредієнтів, що забезпечує отримання фотополімеризаційноздатної композиції з

поліпшеними технологічними властивостями, зокрема сипкістю.

Покладене завдання вирішується тим, що відома фотополімеризаційноздатна композиція для виготовлення фотополімеризаційноздатних пластин термопластичним методом, що містить мішаний складний ефір целюлози, ефір метакрилової кислоти, пластифікатор, фотоініціатор і термоінгібітор, згідно винаходу як мішаний складний ефір целюлози вона містить ацетофталат або ацетосукцинат целюлози формули:



де $R = C_6H_4; (CH_2)_2$;

$x = 1,6 - 1,8$;

$y = 0,6 - 0,8$;

$z = 180 - 300$,

як ефір метакрилової кислоти – триетил-енглікольдиметакрилат або суміш триетил-енглікольдиметакрилату з монометакриловим ефіром етиленгліколю, взятих у співвідношенні від 20 : 1 до 1 : 1, як пластифікатор – простий ефір багатоатомного спирту формули:



де $R_1 = C_3H_5; C_5H_7$;

$a = 6 - 15$;

$b = 3 - 5$ (відповідає функціональності R_1),

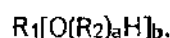
як фотоініціатор – 1-хлорантрахінон або диметилбензилкеталь або їх суміш у співвідношенні від 1 : 1 до 1 : 20, як термоінгібітор – сполуку, вибрану з ряду: гідрохінон, дифеніламін, пентаеритритилтетраокис-3,5-дитретбутил-4-оксифенілпропіонат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-трет-бутилфенол) та додатково цільові добавки у такому співвідношенні інгредієнтів, мас. %:

Мішаний складний ефір целюлози	35-65
Ефір метакрилової кислоти	20-50
Пластифікатор	2-40
Фотоініціатор	0,05-3,0
Термоінгібітор	0,05-2,5
Цільові добавки	0,005-2,0

Як цільові добавки використовують амін, вибраний з ряду: триетаноламін, N,N'-тетра(оксипропіл) диетиламін, мочеви́на, тіомочеви́на або суміш будь-яких двох із них, що беруть у довільному співвідношенні у кількості 0,01-2,0 мас. %, оксид, вибраний з ряду: оксид міді, оксид цинку, оксид магнію, діоксид кремнію у кількості 0,005-2,0 мас. %. З метою візуальної ідентифікації окремим типів пластин до складу композиції

додатково вводять барвник, вибраний з ряду: метиленовий голубий, еозин, синьо-зелений дисперсний, синьо-зелений жиророзчинний, рожевий дисперсний, основний зелений, основний бриліантовий в кількості 0,005-0,10 мас. %.

Введення до складу фотополімеризаційноздатної композиції як пластифікатора простого ефіру багатоатомного спирту загальної формули:



де $R_1 = C_3H_5; C_5H_7$;

$a = 6 - 15$;

$b = 3 - 5$ (відповідає функціональності R_1),

що не здатний розчиняти мішаний складний ефір целюлози при кімнатній температурі, але добре розчиняє його при температурі переробки вищій за 70°C, а також за рахунок введення до складу композиції цільових добавок, які блокують здатність ефіру метакрилової кислоти розчиняти полімер в присутності пластифікатора, дає можливість одержати сипку фотополімеризаційноздатну композицію при механічному змішуванні інгредієнтів, яка здатна переходити у текучий стан при температурі вищій за 70°C.

Крім того, використання у складі композиції вказаного пластифікатора, на розчинну здатність якого не впливає вміст кислотних груп полімера, дає можливість використати мішаний складний ефір целюлози із збільшеним вмістом кислотних груп $y = 0,7 - 0,8$, який має більшу швидкість розчинення у водних розчинах лугу за рахунок підвищення своєї функціональності, що сприяє підвищенню швидкості вимивання пробільних ділянок при виготовленні друкарських форм, завдяки чому скорочується час їх виготовлення.

Для регулювання реологічних властивостей композиції під час її переробки до складу композиції доцільно вводити монометакриловий ефір етиленгліколю в кількості, що не викликає грудкування композиції (до 10 мас. %).

Для запобігання термоокисної деградації фотополімеризаційноздатної композиції під час її переробки застосовують термоінгібітори, найбільш ефективними з яких виявилися: гідрохінон, дифеніламін, пентаеритритилтетраокис-3,5-дитретбутил-4-оксифенілпропіонат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-трет-бутилфенол) у кількості 0,05-2,5 мас. %.

Регулювання світлочутливості і оптичної щільності фотополімеризаційноздатного шару, а також чутливості його до певного діапазону УФ-опромінювання здійснюється

завдяки введенню до складу композиції певної кількості вказаних фотоініціаторів з великим і малим коефіцієнтами поглинання і застосуванню їх суміші: 1-хлорантрахінону і диметилбензилкеталю, які беруть у співвідношенні від 1 : 1 до 1 : 20.

Введення до складу композиції цільових добавок, таких, як аміни, дає можливість одночасно підвищити світлочутливість фотополімеризаційноздатного шару за рахунок скорочення періоду індукції при УФ-опроміненні, особливо в присутності оксидів.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак винаходу, що заявляється, дозволить отримати фотополімеризаційноздатну композицію з поліпшеними технологічними властивостями, зокрема дозволяє усунути грудкування і покращити сипкість, що продовжує час її зберігання, підвищити світлочутливість фотополімеризаційноздатного шару та зменшити час виготовлення друкарських форм.

Введення до складу композиції барвника забезпечує отримання додаткового технічного результату – можливості ідентифікації окремих типів пластин.

Мішаний складний ефір целюлози загальної формули (3) являє собою твердий сипкий продукт взаємодії діацетату целюлози з янтарною кислотою (ацетосукцинат) або фталевою кислотою (ацетофталат). Наявність певної кількості кислотних груп у молекулі полімеру забезпечує його розчинність у водних розчинах лугу, що дає можливість проявляти фотополімерні копії, виготовлені на їх основі, у водних розчинах лугу. Мішаний складний ефір целюлози є полімерною основою фотополімеризаційноздатного шару і обумовлює його фізико-механічні властивості.

Триетиленглікольдиметакрилат є продуктом взаємодії триетиленгліколю з метакриловою кислотою і завжди містить у своєму складі невелику кількість (до 2 %) метакрилової кислоти, яка здатна розчиняти мішаний складний ефір целюлози і навіть в малій кількості спричиняти до злежування і навіть грудкування сипкої суміші. Тому її кислотні групи необхідно блокувати спеціальними добавками, які здатні утворювати з кислотами водневі (при введенні амінів) або координаційні (при введенні оксидів) зв'язки.

Монометакриловий ефір етиленгліколю являє собою продукт взаємодії етиленгліколю з метакриловою кислотою і застосовується в композиції як активний пластифікатор, що покращує спорідненість інгредієнтів і реологічні властивості композиції.

Триетиленглікольдиметакрилат і монометакриловий ефір етиленгліколю забезпечують здатність композиції і шару до фотоініційованої полімеризації, внаслідок якої утворюється в опроміненних ділянках шару нерозчинна просторова сітка-основа рельєфу фотополімерної друкарської форми.

1-Хлорантрахінон і диметилбензилкеталь забезпечують поглинання УФ-випромінювання та ініціювання процесу полімеризації етиленненасичених сполук.

Термоінгібітори (гідрохінон, дифеніламін, пентаеритритилтетроксид-3,5-дитретбутил-4-оксибенілпропіонат, 2,2-метиленбіс-(4-метил-6-трет-бутилфенол) гальмують процес темної полімеризації під час термопластичної переробки композиції.

Прості ефіри багатоатомних спиртів загальної формули (4) являють собою продукти взаємодії гліцерину або ксиліту з оксидом етилену або пропілену і відомі під торговою назвою лапроли на основі багатоатомних спиртів. Саме їх підвищена функціональність (більше 2) і розгалуженість молекули не дає можливості при їх природній спорідненості із молекулами мішаних складних ефірів целюлози розчиняти останні при низьких температурах, тому при їх механічному змішуванні у відповідних пропорціях утворюється лише сипка суміш. При підвищених температурах переробки сипкої композиції завдяки збільшенню рухливості всіх молекул відбувається взаєморозчинення інгредієнтів і утворюється прозорий однорідний шар.

Як цільові добавки композиція може містити або прискорювачі амінного типу, такі як триетаноламін, N,N'-тетра(оксипропіл)диетиленамін, мочеви́на, тіомочеви́на або суміш будь-яких двох із них, взятих у довільному співвідношенні у кількості 0,01–2,0 мас. % або дрібнодисперсні оксиди металів, такі як оксид міді, оксид цинку, оксид магнію, діоксид кремнію у кількості 0,01–2 мас. % або аміни і оксиди одночасно.

Для підтвердження промислової придатності винаходу та можливості отримання зазначеного технічного результату наводимо опис способу отримання фотополімеризаційноздатної композиції та приклади конкретного виконання.

Фотополімеризаційноздатну композицію готують таким чином.

У відповідній кількості пластифікатора при перемішуванні і нагріванні до 70–90°C розчиняють фотоініціатор, термоінгібітор, барвник і спеціальні добавки (крім оксидів). Після утворення однорідного розчину його охолоджують і при перемішуванні додають

ефір метакрилової кислоти. Далі, якщо потрібно, вводять певну кількість оксиду, перемішують до утворення стійкої суспензії і при перемішуванні завантажують полімер, подрібнений до часток 0,2 – 0,3 мм. Перемішують суміш протягом 1–2 годин і отримують рівномірно забарвлену силку композицію, яку вивантажують у приймальний бункер екструзійної машини.

Нижченаведені приклади ілюструють, але не обмежують суті винаходу

Приклади конкретного виконання.

П р и к л а д 1. У лопасному змішувачі об'ємом 3 л змішують (г) 380 триетилленглікольдиметакрилату, 80 пластифікатору формули (4) ($R = C_5H_7$; $a = 11$; $b = 5$), 1 1-хлорантрахінону, 1 гідрохінону до повного взаємного розчинення інгредієнтів. Далі додають 538 ацетофталату целюлози (формула (3), $R = C_6H_4$, $x = 1,65$, $y = 0,65$, $z = 230$) і перемішують протягом 1 години до утворення однорідної силкої суміші. Готову силку фотополімеризаційноздатну композицію зберігають у світлонепроникливих поліетиленових мішках протягом 1 місяця – суміш під час зберігання злежується (ущільнюється), але легко розпушується і зберігає силкість протягом 1 доби. Із готової суміші за допомогою екструдера при температурі 105–125°C (інтервал температур по зонам екструдера) формують фотополімеризаційноздатний шар товщиною 0,7 мм, який за допомогою двовалкового каландра прикочують до металеві підкладки, на якій попередньо формують адгезійний шар на основі поліуретанового клею. Отриману фотополімеризаційноздатну пластину експонують УФ-опроміненням ($\lambda_{max} = 350$ нм, освітленість – 70 Вт/м²) протягом 10 хв через тест-фотоформу, що містить міру розділяючої здатності. Проявляють рельєфне зображення у водному розчині гідроокису натрію з масовою часткою 0,3 протягом 6 хв і сушать теплим повітрям. Роздільна здатність форми – 120 см⁻¹.

П р и к л а д 1 а (по прототипу). Одночасно готують фотополімеризаційноздатну композицію за прототипом. Змішують (г) 100 ацетофталату целюлози формули (1) ($x = 1,75$; $y = 0,65$; $z = 230$), 50 дигліцидилметакрилату пентаеритрита, 50 блокспівполімера формули (2) ($R_1 = HCH_2COO$; $R_2 = C_2H_4O$; $R_3 = H$; $m = 9$; $n = 4$), 1 1-хлорантрахінону і 0,1 гідрохінону. Суміш під час перемішування поступово грудкується, а через декілька годин зберігання вся маса перетворюється на суцільну грудку. Через місяць зберігання композиція являє собою суцільну неоднорідну грудку з частково оплавленими час-

тками ефіру целюлози. Фотополімеризаційноздатний шар товщиною 0,7 мм формують за допомогою екструдера при температурі 100–120°C, який за допомогою двовалкового каландра прикочують до металеві підкладки, на якій попередньо формують адгезійний шар на основі поліуретанового клею. Отриману по прототипу фотополімеризаційноздатну пластину експонують через тест-негатив 10 хв, проявляють у водному розчині гідроокису натрію з масовою часткою 0,3 8 хв і сушать. Роздільна здатність форми – 100 см⁻¹.

П р и к л а д и 2–12. Готують за прикладом 1 фотополімеризаційноздатну композицію, склад якої наведений в табл. 1. Стан суміші після її готування і зберігання наведений в табл. 2. З готової композиції виготовляють фотополімеризаційноздатну пластину, а з неї модельну форму за прикладом 1 по режимах, наведених в табл. 2. Роздільна здатність отриманих форм наведена в табл. 2.

Граничні значення x, y у формулі (3) обумовлюють розчинність мішаних ефірів целюлози у водних розчинах лугу. Граничні значення $z = (180–300)$ обумовлюють ступінь полімеризації целюлози, придатної для термoplastичного формування. Верхня межа вмісту мішаного складного ефіру целюлози – 65 мас. % обумовлена значним зростанням в'язкості розплаву композиції, що викликає необхідність підвищувати температуру формування шару до 160–175°C і вище, при якій відбувається теплова полімеризація композиції і витрачається здатність шару до вимивання пробільних елементів у водних розчинах лугу. Нижня границя вмісту мішаного складного ефіру целюлози – 35 мас. % – обумовлена значним падінням температури склування сформованого шару (нижче 20°C), внаслідок чого він робиться пластичним і липким при кімнатній температурі і малопродатним для виготовлення друкарських форм по існуючій технології.

При вмісті ефіру метакрилової кислоти меншим за 20 мас. % не досягається необхідної густини тривимірної сітки при фотополімеризації, особливо в поверхневих шарах через більш високу концентрацію в них розчиненого повітря, внаслідок чого при проявленні скритого зображення у водних розчинах лугу поверхневі шари розчиняються, а друкувальні елементи набухають і деформуються, що приводить до спотворення їх поверхні і зображення, а також до зменшення висоти рельєфу. При вмісті в композиції ефіру метакрилової кислоти більшим за 50 мас. % фотополімерна друкарська форма робиться дуже крихкою і має великі внутрішні

напруги, що робить її непридатною до експлуатації через передчасне розтріскування друкуючих елементів.

Монометакриловий ефір етиленгліколю сам не утворює тривимірну просторову сітку під дією УФ-випромінювання, тому його використовують у суміші з диетилненасиченою сполукою – триетиленглікольдиметакрилатом у співвідношеннях, що забезпечує створення необхідної просторової сітки при їх фотоспівполімеризації.

Верхня границя вмісту пластифікатора – 40 мас. % обумовлена тими ж причинами, що і нижня границя вмісту полімера, тобто значною пластифікацією фотополімеризаційноздатного шару, а нижня – 2 мас. % – проявлення ефекту пластифікації, бо при меншому вмісті пластифікатора полімер повністю не розчиняється у його суміші з ефіром метакрилової кислоти і не утворюється однорідний прозорий фотополімеризаційноздатний шар навіть при високих температурах переробки.

Від вмісту і типу фотоініціатора залежить світлочутливість фотополімеризаційноздатного шару. Граничні значення їх вмісту, так само як і їх співвідношення, обумовлені лише можливістю отримання працездатної форми.

Верхня границя термоінгібітора – 2,5 мас. % – обумовлена його значною інгібую-

чою дією під час фотополімеризації, внаслідок якої час експонування форми збільшується в декілька разів. При вмісті термоінгібітора меншим за 0,01 мас. % відбувається темнова полімеризація композиції під час термопластичного формування шару, внаслідок чого фотополімеризаційноздатний шар втрачає свою властивість розчинятися у водних розчинах луку.

Верхня границя вмісту аміну і оксидів – 2 мас. % обумовлена їх значним впливом на реологічні властивості композиції і необхідністю значного підвищення температури формування шару (до 170°C), а нижня – 0,005 мас. % – відсутністю впливу на властивості композиції.

Граничні значення вмісту барвника обумовлені: нижня – 0,005 мас. % – малою інтенсивністю забарвлення, верхня – 0,1 мас. % – погіршенням оптичної прозорості шару, що приводить до збільшення часу експонування фотополімеризаційноздатної пластини.

Таким чином, запропонований склад фотополімеризаційноздатної композиції дає можливість покращити її технологічні властивості (сипкість, час зберігання, час виготовлення фотополімерної друкарської форми), що робить її придатною для виготовлення фотополімеризаційноздатних шарів термопластичним способом.

Таблиця 1

Склад фотополімеризаційноздатних композицій

Приклад, №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас. %												
	Мішаний складний ефір целюлози формули (1) або (2)					Ефір метакрилової кислоти			Простий ефір багатоатомного спирту формули (4)				
	Кількість	R	x	y	z	Триетиленглікольдіметакрилат	Монометакриловий ефір етиленгліколю	Дигліциділметакрилат пентаеритрит	Кількість	R ₁	R ₂	a	b
1	53,8	C ₆ H ₄	1,75	0,65	290	38	—	—	8	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	11	5
2	35,0	C ₆ H ₄	1,80	0,60	300	20	4,7	—	40	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
3	65,0	C ₆ H ₄	1,6	0,80	180	25	6,0	—	3	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	15	5
4	50,0	(CH ₂) ₂	1,72	0,67	220	20	1	—	28	C ₃ H ₅	C ₂ H ₄ O	8	3
5	35,0	(CH ₂) ₂	1,78	0,60	280	50	—	—	11	C ₅ H ₇	C ₂ H ₄ O	8	5
6	55,0	(CH ₂) ₂	1,63	0,80	250	20	10	—	11,7	C ₃ H ₅	C ₂ H ₄ O	12	3
7	47,8	C ₆ H ₄	1,70	0,75	240	25	5	—	20	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3
8	45,0	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	40	10	—	4	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
9	56,0	C ₆ H ₄	1,75	0,65	300	20	20	—	2	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
10	48,0	C ₆ H ₄	1,70	0,75	220	25	5	—	21	C ₃ H ₅	C ₂ H ₄ O	8	3
11	50	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	20	—	—	28,9	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3
12	42	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	30	8	—	17,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3

13

22487

14

Приклад, №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас. %												
	Мішаний складний ефір целюлози формули (1) або (2)					Ефір метакрилової кислоти			Простий ефір багатоатомного спирту формули (4)				
	Кількість	R	x	y	z	Триетил- ленглі- кольди- метакри- лат	Мономе- такрило- вий ефір етил- ленглі- колю	Дигліци- ділметак- рилат пентаерит- рит	Кількість	R ₁	R ₂	a	b
13	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	35	—	—	19,6	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
14	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	30	4	—	19,1	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
15	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	30	4	—	16,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
16	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	34	—	—	19,3	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	3
17	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	40	4	—	8,4	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	11	5
18	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	34	—	—	17,2	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	5
19	46	C ₆ H ₄	1,70	0,75	250	34	—	—	18,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	5
20	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	30	5	—	18,0	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	8	5
21	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	35	5	—	14,2	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
22	45	(CH ₂) ₂	1,68	0,72	220	40	5	—	9,3	C ₅ H ₇	C ₃ H ₆ O	9	5
Прото- тип	49,75	C ₆ H ₄	1,75	0,65	230	—	—	24,85	—	—	—	—	—
23	67	C ₆ H ₄	1,6	0,80	180	21	—	—	5,5	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3
24	32	(CH ₂) ₂	1,78	0,60	280	40	—	—	27,5	C ₃ H ₅	C ₃ H ₆ O	6	3

15

22487

16

Приклад, №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас. %															
	Блок-сополімер формули (2)	Фотолініціатор		Термоінгібітор				Амін				Оксид				Барвник 1,2,3,4,5,6,7
		1-Хлорантрахінон	Диметилбензилкеталь	Гідрокінон	Дифеніламін	Фенозан-23	Бісалькофен	Триетаноламін	Тетра(оксипропіл)діетиламін	Мочевина	Тіомочевина	CuO	ZnO	MgO	SiO ₂	
1	-	0,10	-	0,05	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-
2	-	0,10	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
3	-	-	0,5	-	-	0,3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	0,05	-	-	0,05	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	1,4	-	-	2,5	-	-	-	-	0,01	-	-	0,09	-	-
6	-	-	3,0	0,2	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-
7	-	0,09	0,1	-	0,01	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	0,05	0,5	-	-	0,3	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-	-
9	-	0,05	1,0	0,05	-	-	-	-	0,7	-	0,2	-	-	-	-	-
10	-	0,10	0,1	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-
11	-	0,09	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-
12	-	-	0,85	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
13	-	0,08	0,2	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
14	-	-	0,6	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-
15	-	-	1,2	-	-	0,8	-	-	-	1,2	0,5	0,3	-	-	-	-
16	-	0,095	-	-	-	-	0,1	-	0,5	-	-	-	-	-	-	0,005(1)

Продовження табл. 1

Приклад, №	Склад фотополімеризаційноздатної композиції, мас. %															
	Блок-сополімер формули (2)	Фотоініціатор		Термоінгібітор				Амін				Оксид				Барвник 1,2,3,4,5,6,7
		1-Хлорантрахінон	Диметилбензилкеталь	Гідрохінон	Дифеніламін	Фенозан-23	Бісалкофен	Триетаноламін	Тетра(оксипропіл)диетиламін	Мочевина	Тіомочевина	CuO	ZnO	MgO	SiO ₂	
17	—	0,09	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	1,0	0,01(II)
18	—	—	0,55	—	0,1	—	—	—	0,2	1,8	—	—	—	0,1	—	0,05(III)
19	—	0,04	0,51	0,1	—	—	—	0,9	0,1	—	—	—	0,25	—	—	0,10(IV)
20	—	—	0,7	—	—	0,27	—	—	—	0,1	0,9	—	—	—	—	0,03(V)
21	—	0,12	—	—	—	—	0,165	—	—	—	—	—	—	0,5	—	0,015(VI)
22	—	0,15	—	—	—	—	0,24	—	0,3	—	—	—	—	—	—	0,01(VII)
Прототип	24,85	0,5	—	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	0,1	—	—	0,2	—	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—
24	—	0,1	—	—	0,2	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—

19

22487

20

Таблиця 2

Технологічні властивості фотополімеризаційноздатних композицій

Приклад, №	Стан композиції			Умови формування шару		Умови виготовлення фото- полімерної форми		Роздільна здатність фо- тополімерної форми см ¹
	Після готування	Після 1 доби зберігання	Після 1 місяця зберігання	Товщина шару мм	Температура формування, °C	Час експону- вання, хв	Час вимиван- ня, хв	
1	Сипка	Сипка	Злежується	0,7	105-125	10	6	120
2	Сипка	Сипка	Грудкується	0,7	70-95	10	4	80
3	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	150-155	10	18	80
4	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-120	12	6	80
5	Сипка	Злежується	Грудкується	0,43	80-100	18	3	120
6	Сипка	Сипка	Злежується	0,43	105-125	5	3	100
7	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	125-145	8	6	80
8	Сипка	Сипка	Злежується	0,7	90-115	10	8	120
9	Сипка	Сипка	Злежується	0,43	105-125	6	3	120
10	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-120	8	6	100
11	Сипка	Сипка	Злежується	0,7	100-125	10	6	100
12	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	120-140	8	6	64
13	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-125	8	6	100
14	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	115-125	9	8	100
15	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	120-135	7	8	100
16	Сипка	Сипка	Сипка	1,5	105-125	20	10	100
17	Сипка	Сипка	Сипка	2,5	100-125	40	30	80
18	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	100-125	9	7	100

21

22487

22

Продовження табл.2

Приклад, №	Стан композиції			Умови формування шару		Умови виготовлення фото- полімерної форми		Роздільна здатність фото- полімерної форми, см ⁻¹
	Після готування	Після 1 доби зберігання	Після 1 місяця зберігання	Товщина шару, мм	Температура формування, °С	Час експону- вання, хв	Час вимиван- ня, хв	
19	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	105-125	8	6	120
20	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	95-115	7	7	120
21	Сипка	Сипка	Сипка	0,5	95-115	5	3	120
22	Сипка	Сипка	Сипка	0,3	95-115	4	2	120
Прото- тип	Грудкується	Напівоплавлен- на грудка	Оплавлена грудка	0,7	105-125	10	8	100
23	Сипка	Сипка	Сипка	0,7	105-175	8	30	24
24	Злежується	Грудкується	Грудкується	0,7	70-85	8	4	24
						Прилипає фото- форма		

23

22487

24

22487

Упорядник

Техред М Келемеш

Коректор О Обручар

Замовлення 4490

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл. 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент" м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

