



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37061 (13) A

(51) 6 G03G8/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СКЛАД ЗАХИСНОГО ШАРУ ФОТОТЕРМОПЛАСТИЧНОГО МАТЕРІАЛУ

(21) 2000031491

(22) 15.03.2000

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Блажко Олена Василівна, Найдьонов Віталій
Петрович, Філіпченко Світлана Олексіївна, Сиро-
мятников Володимир Георгійович(73) Київський національний університет імені Та-
раса Шевченка(57) Склад захисного шару фототермопластичного
матеріалу, який містить композицію полівінілаце-тату (ПВА), поліметакрилової кислоти (ПМАК) і
полівінілбутиралу (ПВБ), який **відрізняється** тим,
що він додатково містить 4(1'-адамантилметил-
карбоксамідо)фенол (АдМКФ) при такому співвід-
ношенні компонентів, мас. %:

полівінілацетат	20-30
поліметакрилова кислота	3-7
АдМКФ	2-10
полівінілбутираль	решта.

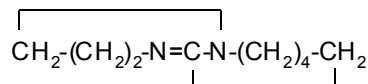
Винахід відноситься до галузі безсрібних фо-
тографічних матеріалів, а саме - до складу шарів,
призначених для захисту від механічних пошко-
джень поверхневого мікрорельєфу фазових голо-
грам на фототермопластичному (ФТП) матеріалі.

Відомий захисний шар фототермопластичного
матеріалу, який містить гідроксильований латекс-
ний полімер, гідролізований нижчий алкоксид ме-
талу і фторалкілзаміщену поліефірну поверхнево-
активну речовину (див.: Патент США № 5266455,
кл. G03C1/76, 1993). Цей шар характеризується
покращеною гнучкістю та стійкістю до стирання,
але через розсіювання світла частинками алкок-
сиду металу він не годиться для захисту поверхні
фазових голограм, відтворення інформації на яких
проводиться за допомогою відбитого пучка коге-
рентного світла, або пучка, що проходить.

Відомий захисний шар фотографічного мате-
ріалу, виконаний із аморфного вуглецю товщиною
0,002-5 мкм. Такі шари формують на поверхнях,
які хочуть захистити, плазмохімічним способом,
використовуючи як гази нижчі вуглеводні та їх су-
міші з фторвуглеводнями і воднем (див.: Патент
США № 5139906, кл. G03G5/14, 1992). Цей спосіб
не годиться для нанесення захисного шару на
ФТП-матеріал через те, що в газовій плазмі розви-
вається висока температура (до 150°C), при якій
ФТП-шар (температура плавлення 60-80°C) роз-
плавляється і записана інформація стирається.

Відомий захисний шар електрофотографічного
матеріалу, який містить силіконову смолу (продукт
гідролізу органоалкоксилану, органогалогенсил-
лану або їх первинного конденсату), для отвердін-

ня якої як каталізатор використовують сполуку
формули:



або її сіль з ароматичною або аліфатичною кисло-
тами (див.: Патент США № 5024913, кл.
G03G15/04, 1991). Недоліком такого складу захис-
ного шару є те, що його компоненти нерозчинні в
нижчих спиртах (етиловому, ізопропиловому, бу-
тиловому). Але тільки ці розчинники можуть бути
використані для поливу захисного шару на ФТП-
матеріали, які розчиняються у всіх інших розчин-
никах.

Для поліпшення механічної міцності рельєф-
них зображень на забарвленому гідрофільному
колоїдному шарі використовують захисний шар,
який складається із нітроцелюлози з ступенем
заміщення в інтервалі 2-2,5 або її суміші з етилце-
люлозою (ступінь заміщення 2,2-2,6) в масовому
співвідношенні 60:40 - 95:5 (див.: Заявка ЕПВ №
462330, кл. G03C11/12, 1991). Ці полімери також
не розчиняються в нижчих спиртах.

Відомий склад захисного шару термопластич-
ного матеріалу, який складається із полімеру, що
розчиняється в спиртах - полівінілбутиралькро-
тоналю з вмістом кротональних груп від 8 до 20
мол. % (див.: А.с. СССР № 474839, кл. G11B9/00,
1975). Цей полімер утворює прозорі, еластичні,
але недостатньо стійкі до стирання покриття.

Найбільш близьким за технічною суттю до за-
пропонованого є склад захисного шару, який міс-
тить композицію полівінілацетату (ПВА), полімета-
крилової кислоти (ПМАК) і полівінілбутиралу

(19) UA (11) 37061 (13) A

(ПВБ) при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

полівінілацетат	20-30
поліметакрилова кислота	3-7
полівінілбутираль	решта.

(див.: Патент України № 22048 А, МПК 5 G03G8/00, заявл. 15.03.96, опубл. 30.04.98, Бюл. № 2).

Ця композиція забезпечує підвищену стійкість до стирання та механічну міцність захисного шару, а також збереження мікрореформацій фототермопластичного шару при нанесенні зверху розчину захисного шару, але при багаторазовому зчитуванні інформації, коли кожен раз на ФТП-матеріал діє потужний потік світла, захисний шар мутніє внаслідок процесів старіння полімерів. Помутніння приводить до появи світлорозсіювання та зменшення контрастності відтворюваного зображення.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення стійкості захисного шару до старіння шляхом використання його нового складу.

Поставлена задача досягається тим, що склад захисного шару ФТП-матеріалу, який містить композицію полівінілацетату (ПВА), поліметакрилової кислоти (ПМАК) і полівінілбутиралу (ПВБ), згідно з винаходом, додатково містить 4(1'-адамантилметилкарбоксамідо)фенол (АдМКФ) при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

полівінілацетат	20-30
поліметакрилова кислота	3-7
АдМКФ	2-10
полівінілбутираль	решта.

Зазначений склад композиції оптимальний. Зменшення або збільшення вмісту АдМКФ зменшує стійкість захисного шару до старіння або приводить до кристалізації АдМКФ в плівці.

Відмінною ознакою запропонованого складу захисного шару ФТП-матеріалу є включення в композицію полімерів 4(1'-адамантилметилкарбоксамідо)фенолу, що підвищило стійкість захисного шару до старіння при багаторазовому опромінюванні.

Використання зазначеної відмінної ознаки в складах захисних шарів ФТП-матеріалів у літературі не описано. При аналізі відомих технічних рішень не виявлено рішень із подібними ознаками, що дозволяє вважати запропоноване технічне рішення таким, що має "істотні відмінності".

Для виготовлення захисного шару використані технічні продукти: полівінілацетат (МРТУ 6М-880-85) і полівінілбутираль (ГОСТ 9439-85). Поліметакрилову кислоту синтезували за відомою методикою (див.: Барановский В.Ю., Шенков С. // Высокомолекулярные соединения. - Сер. А. - 1995. - Т. 37. - № 4. - С. 595-599). Її молекулярна маса - 350000. 4(1'-адамантилметилкарбоксамідо)фенол в літературі не описаний і був одержаний з хлорангідриду 1-адамантилоцтової кислоти (продукту фірми Aldrich) конденсацією з амінофенолом за наступною методикою: в реакторі зі зворотним холодильником, термометром, мішалкою і хлоркальцієвою трубкою розчинили 10,4 г (0,094 моля) п-амінофенолу в 60 мл піридину, охолодили до 0°C і при інтенсивному перемішуванні прикапали 20 г (0,094 моля) хлорангідриду 1-адамантилоцтової кислоти. Перемішували при кімнатній температурі 4 години. Потім реакційну суміш вилили в підкис-

лену соляною кислотою воду. Випав осад, який відфільтрували, промили водою до нейтральної реакції і перекристалізували із водного етанолу. Вихід 23,4 г (87% від теоретичного). $T_{\text{top}} > 200^{\circ}\text{C}$. Знайдено: N, 4,87, 4,89, для $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ виходу: N, 4,91.

ФТП-матеріал складається з поліетилентерефталатної підложки (стрічки, товщиною 100 мкм) із електропровідним, напиленим у вакуумі, шаром нікелю, на який наносять світлочутливий фототермопластичний шар. Його поливають із толуольного розчину, який містить полі-N-епоксипропилкарбазол і сенсibilізатор 2,4,7-тринітро-9-флуоренон (95 і 5 мас. % відповідно). Товщина шару $5 \pm 0,5$ мкм. На ФТП-матеріалі одержують запис голограми плоского хвильового фронту з просторовою частотою 250 ліній/мм. Глибина мікрореформацій приблизно 0,2 мкм. Для збільшення ефективності відтворюваного голографічного зображення у відбитому світлі на поверхню ФТП-шару напиляють покриття з нікелю, завтовшки 800 А. На ФТП-шар поливають захисний шар. Для дослідження експлуатаційних характеристик захисних шарів вони поливалися на поліетилентерефталатні підложки-стрічки.

Приклад 1 (за прототипом)

В 100 мл етилового спирту розчинили 1,56 г ПВА, 0,25 г ПМАК і 3,19 г ПВБ. Наступного дня поливальний розчин фільтрували через фільтр Шотта № 4 і нанесли на поліетилентерефталатну стрічку на поливальній машині методом ролика, що купається. Шар сушили у поливальній камері 0,5 години та у вакуум-сушильній шафі 6 годин при кімнатній температурі. Товщина шару - $1 \pm 0,2$ мкм.

Приклади 2-10

В 100 мл етилового спирту розчинили розраховані наважки полімерів та АдМКФ. Далі як у прикладі 1. Товщина шару - $1 \pm 0,2$ мкм. Склади захисних шарів, виготовлених за прикладами 1-10 і їх характеристики наведені в таблиці.

Захисні шари характеризують механічною міцністю, стійкістю до стирання, еластичністю та стійкістю до старіння при опромінюванні світлом.

Механічну міцність шарів Р визначили за допомогою приладу ПИЭС-3 за ГОСТ 25895-83. Як міру механічної міцності шару застосували мінімальне навантаження Р (г), при якому починає спостерігатися на поверхні шару видимий слід від шарика діаметром 1 мм.

Стійкість до стирання визначили на лабораторному приладі за ОСТ 29.123-90 методом механічного стирання захисного шару під навантаженням 500 г при контакті шару з поверхнею абразивного матеріалу (паперу, ГОСТ 6656-76), який здійснює поступальні рухи протягом 40 с. Подряпини, які з'являються на поверхні захисного шару, розсіюють світло, яке проходить через шар. Мірою стійкості захисного шару до стирання служить величина $B = T_0 / (T_0 - T_1)$, де T_0 - процент пропускання світла шаром до стирання, T_1 - після стирання. T_0 і T_1 визначали на спектрофотометрі СФ-26.

Еластичність оцінювали за ГОСТ 6806-73 (зі зміненням № 1 від 01.05.82) методом згину ФТП-матеріалу з захисним шаром навколо металевих стержнів різного діаметру (от 1 до 50 мм) і визначення мінімального діаметру стержня, згин навколо якого не викликає руйнування захисного шару.

Стійкість до старіння визначили за експрес-методикою за МСІСО 2835-74: вимірювали Т (процент пропускання світла) зразків захисних шарів за прикладами 1-10, потім опромінювали їх 24 годин світлом ксенонової лампи ДКсШ-500, потужністю 500 Вт, на відстані 10 см при кімнатній температурі і знову вимірювали Т. Мірою стійкості захисного шару до старіння служить величина

$Z = (T_1/T_0) \cdot 100$, де T_0 - процент пропускання світла зразком до опромінювання, T_1 - після опромінювання.

Результати, наведені в таблиці, свідчать, що запропоновані захисні шари мають високі механічну міцність, стійкість до стирання, еластичність, а їх стійкість до старіння при опромінюванні в 1,3 раза більша, ніж у прототипу.

Таблиця

Приклад	Склад захисного шару, мас. %				Механічна міцність, Р, г	Стійкість до стирання, В, відн. од.	Еластичність, Ø стержня, мм	Стійкість до старіння, Z, відн. од.
	ПВА	ПМАК	АдМКФ	ПВБ				
1	31,2	5,0	0,0	63,8	46	27	5	64
2	27,0	5,0	2,0	66,0	44	29	6	66
3	24,0	5,0	3,1	67,9	48	26	5	69
4	27,0	5,0	4,5	63,5	45	26	5	73
5	27,0	7,0	5,5	60,5	53	24	8	77
6	30,0	4,7	6,2	59,1	47	28	6	79
7	28,8	4,2	7,3	59,7	47	29	6	80
8	24,0	3,3	7,9	64,8	43	27	5	82
9	30,0	5,0	8,7	56,3	52	25	5	82
10	22,2	5,0	9,4	63,4	45	25	5	83

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
