



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37060 (13) A

(51) 6 G03G5/022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СКЛАД ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШАРУ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО МАТЕРІАЛУ

(21) 2000031490

(22) 15.03.2000

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Блажко Олена Василівна, Найдюнов Віталій Петрович, Філіпченко Світлана Олексіївна, Сиромятніков Володимир Георгійович

(73) Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(57) Склад термопластичного шару термопластичного матеріалу, який містить кополімер стиролу, нонілметакрилату і комономеру-модифікатора, який відрізняється тим, що як комономер-модифікатор застосовується 4(1'-адамантилкарбоксамідо)-феніл-2-метилакрилат або 4(1'-адамантилметилкарбоксамідо)-феніл-2-метилакрилат при такому мольному співвідношенні мономерів - 4:1:(0,08-0,20) і молекулярної маси кополімерів $\overline{M}_n = 20000-30000$.

Винахід відноситься до галузі безсрібних фотографічних матеріалів, а саме - до складу термопластичного шару рулонних термопластичних (ТП) матеріалів, які застосовуються для растрового запису інформації на тонких плівках електроночутливих полімерів і оперативної обробки цієї інформації.

Відомий термопластичний шар ТП-матеріалу, виконаний із полііогліцидилового ефіру диспропорційованої каніфолі (див.: А.с. СССР № 1024462, кл. G08G75/06, G03G5/022, 1983). Цей шар має достатню електронну чутливість і хорошу адгезію до підложки. Недоліком його є невисока радіаційна стійкість в процесі запису інформації електронним пучком.

Для збільшення електронної чутливості термопластичного шару останній може бути виготовлений із кополімеру стиролу, октилметакрилату і галогенстиролу (див.: А.с. СССР № 1059614, кл. G11B7/24, 1984).

Відомий термопластичний шар, виготовлений із суміші термопластичних полікарбонатів і кополімерів стиролу, акрилонітрилу (див.: В.з. ФРГ № 3807098, кл. G11B7/24, 1988).

Також відомий термопластичний шар, який складається із кополімеру стиролу, нонілметакрилату і п- або м-фталімідінофеніл(мет)акрилату (див.: А.с. СССР № 1678150, кл. G03G5/022, 1991).

Недоліком всіх наведених вище термопластичних шарів є холодотекучість, яка приводить до поступового запливання механічного рельєфу поверхні шару та зменшення строку зберігання інформації.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого є склад термопластичного матеріалу, який містить кополімер стиролу, нонілметак-

рилату і комономеру-модифікатора, а саме - 3'- або 4'-заміщеного бензилиден-4-метакрилоїлоксіаніліну, при такому мольному співвідношенні мономерів 3,5:1:(0,06-0,12) і молекулярною масою 11300-33000 (див.: Патент України № 22878 А, МПК 5 G03G5/022, заявл. 12.03.96, опубл. 05.05.98). Ці кополімери утворюють прозорі, еластичні шари з низькою холодотекучістю. Недоліком прототипу і всіх наведених вище складів термопластичних шарів є їх недостатня механічна міцність.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення механічної міцності термопластичного шару ТП-матеріалу шляхом використання нового складу термопластичного шару.

Поставлена задача досягається тим, що склад термопластичного шару ТП-матеріалу, згідно з винаходом, містить кополімер стиролу (Ст), нонілметакрилату (НОМА) і комономеру-модифікатора - 4(1'-адамантилкарбоксамідо)-феніл-2-метилакрилату (Ад-1) або 4(1'-адамантилметилкарбоксамідо)-феніл-2-метилакрилату (Ад-2) при такому мольному співвідношенні мономерів 4:1:(0,08-0,20). Молекулярна маса кополімерів $\overline{M}_n = 20000-30000$.

Зазначений склад кополімерів оптимальний. Зменшення або збільшення вмісту Ад-1 і Ад-2 приводить до зменшення механічної міцності шару або електронної чутливості плівок.

Відмінною ознакою запропонованого складу термопластичного шару ТП-матеріалу є включення в структуру електроночутливого кополімеру фрагментів Ад-1 та Ад-2, що дозволило підвищити механічну міцність плівок кополімеру, зменшити імовірність випадкового знищення поверхневого мікрорельєфу.

(19) UA (11) 37060 (13) A

Використання зазначеної відмінної ознаки в складах термопластичних шарів ТП-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".

Стирол (кваліфікація "ч", МРТУ 6-09-4055-57) і нонілметакрилат (кваліфікація "ч", ТУ 6-09-13-208-72) перед синтезом кополімеру очищали від інгібітору і переганяли в вакуумі.

Синтез адамантилметилакрилатів. Ці мономері були одержані з хлорангідридів 1-адамантилкарбонової та 1-адамантилоцтової кислот (кваліфікація "ч", продукти фірми Aldrich), які на першому етапі були конденсовані з амінофенолом за методикою, аналогічній (див.: Паскаль Л.П., Сиромятников В.Г., Починок В.Я. Синтез акрилових мономерів - похідних оксидів аліфатичних карбонових кислот // Вісник Київського університету. Сер. Хім. - 1975. - № 16. - С.65-69).

Одержані 4(1'-адамантилкарбоксамідо)фенол та 4(1'-адамантилметилкарбоксамідо)фенол були метакрильовані метакрилхлоридом (кваліфікація "ч", ТУ 14П-512-67).

Методика синтезу 4(1'-адамантилкарбоксамідо)феніл-2-метилакрилату (Ад-1). В реакторі зі зворотним холодильником, термометром, мішалкою і хлоркальцієвою трубкою розчинили 59,2 г (0,23 моля) 4(1'-адамантилкарбоксамідо)фенолу в 2 л сухого ацетону.

До розчину додали 23,6 г (0,23 моля) триетиламіну, охолодили до 0°C і при перемішуванні прикапали 24,3 мл (0,23 моля) метакрилхлориду. Перемішували при кімнатній температурі протягом 2 годин, добавили на кінчику скальпеля гідрокінон, нагрівали реакційну суміш на водяній бані до 55°C і витримували 1 годину при перемішуванні. Після охолодження розчин вилили в холодну воду з льодом, випав осад, який відфільтрували і перекристалізували з водного метанолу. Вихід 70 г (84% від теоретичного). $T_{\text{пл}}=255^{\circ}\text{C}$. Знайдено: N, 4,27, 4,28, для $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ вираховано: N, 4,30. 4(1'-адамантилметилкарбоксамідо)феніл-2-метилакрилат (Ад-2) був синтезований за аналогічними методиками. Вихід 80% від теоретичного. $T_{\text{пл}}=136^{\circ}\text{C}$. Знайдено: N, 3,88, 3,89, для $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$ вираховано: N, 3,96.

Будову Ад-1 та Ад-2 підтверджено ІЧ та ЯМР спектрами. В ІЧ спектрах знайдені смуги заміщеного 2-метилакрилату: 1730 см^{-1} - валентні коливання складноєфірної групи, $1610\text{-}1645\text{ см}^{-1}$ - валентні коливання $\text{C}=\text{C}$ зв'язку. В ЯМР спектрах сигнал метакрильного метилу виявляється в вигляді синглету при 2,10 м.д., а метиленових протонів залишку метакрилової кислоти в вигляді синглету при 5,75 м.д. і 6,36 м.д.

Методика синтезу кополімеру I

В реактор зі зворотним холодильником, термометром і мішалкою завантажили 38,1 г (42 мл, 0,366 моля) стиролу, 19,4 г (22 мл, 0,0915 моля) нонілметакрилату, 0,0605 г (0,000186 моля) 4(1'-адамантилкарбоксамідо)феніл-2-метилакрилату і 1,15 г (0,0047 моля) пероксиду бензоїлу. Компоненти розчинили в 110 мл етилацетату, нагрівали на водяній бані і проводили полімеризацію при температурі кипіння розчину протягом 10 годин. Потім кополімер висадили в 1 л ізопропилового спирту і

переосадили із етилацетату в ізопропанол. Сушили в сушильній шафі при 50°C 48 годин та досушували в вакуум-сушильній шафі добу при тій же температурі. Кополімери II-XI одержали із відповідних мономерів за аналогічною методикою. Склад кополімерів визначили методом ІЧ спектроскопії. Як аналітична була взята смуга валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ в амідах (3440 см^{-1}). В синтезованих нами кополімерах приблизно 80% стиролу, тому для визначення молекулярної маси віскозиметричним методом було застосовано рівняння Марка-Куна-Хаувінка з параметрами K і a для полістиролу. В'язкість толуольних розчинів вимірювали віскозиметром Уббелюде з "підвішеним" рівнем при 25°C. Температури розм'якшення кополімерів ($T_{\text{розм.}}$) вимірювали капілярним методом. $T_{\text{розм.}}$ характеризували температурним діапазоном, в якому проходить початок і кінець топлення кополімеру.

Склад та інші характеристики кополімерів наведені в табл. 1.

Рулонний термопластичний матеріал складається з поліетилентерефталатної підложки-стрічки (товщиною 100 мкм) з електропровідним, напильним у вакуумі, шаром нікелю, на який наносять термопластичний шар.

Приклад 1 (за прототипом)

У 100 мл толуолу розчинили 10 г кополімеру стиролу, нонілметакрилату і 3',4'-диметоксibenзиліден-4-метакрилоїл-оксиданіліну (ДБМА) (мольне співвідношення мономерів 3,5:1:0,08). Поливальний розчин через добу 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 плівок - $5\pm 0,25\text{ мкм}$.

Приклади 2-12

У 100 мл толуолу розчинили 10 г кополімеру стиролу, нонілметакрилату і Ад-1 або Ад-2. Далі - як у прикладі 1. Товщина плівок - $5\pm 0,25\text{ мкм}$.

Термопластичні шари характеризують термостабільністю, електронною чутливістю, холодотекучістю та механічною міцністю.

За критерій термостабільності прийнята температура, при якій полімер в вакуумі позбувається 10% вихідної маси ($T_{10\%}$, °C). Визначення термостабільності проводили методом динамічного термогравіметричного аналізу на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердеї (Угорщина).

Електронну чутливість визначили на спеціально реконструйованому приладі ПР ЕСЛ. На поверхню зразка ТП-матеріалу модульованим електронним пучком з рядковою розгорткою наносили смуги зарядів різної густини. При цьому в електропровідному шарі підложки індуються заряди тієї ж величини, але протилежного знаку. Потім термопластичний шар нагрівали до температури його розм'якшення. Нагрівання шару здійснювали за рахунок виділення джоулевого тепла при пропусканні через електропровідний шар підложки імпульсу струму. Кількість тепла регулювали зміною тривалості імпульсу і сили струму. При розм'якшенні термопластичного шару різнойменні заряди на поверхні і в підложці, намагаючись зблизитись, деформують поверхню шару. При швидкому охо-

лодженні на поверхні шару залишається механічний рельєф - канавки. Глибина канавки пропорційна густині поверхневого заряду. Електронна чутливість термопластичного шару Q (Кл/см²) - величина густини мінімального поверхневого заряду, який утворює при розм'якшенні термопластика канавку глибиною 0,1 мкм. Глибину канавки вимірювали мікроінтерферометром МІІ-4.

Для порівняльної оцінки холодотекучості термопластичних шарів використовували експрес-метод: на зразках різних ТП-матеріалів одержували канавки однакової глибини (2 мкм). Потім матеріали вміщували в термостат з температурою 50°C, витримували 10 діб і вимірювали глибини канавок. На матеріалах з малою холодотекучістю глибина канавок залишається такою ж, як була. На матеріалах з більшою холодотекучістю канавки запливають різною мірою. Холодотекучість оцінюють параметром $Z=h_1/h_2$, де h_1 - вихідна глибина

канавки, h_2 - глибина канавки після термостатування.

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

Експлуатаційні характеристики шару прототипу і запропонованих термопластичних шарів наведені в табл. 2.

Ці результати свідчать, що запропоновані термопластичні шари (кополімери II-V, VII-XI) мають високі термостабільність і електронну чутливість, низьку холодотекучість, а їх механічна міцність у 1,5-2 рази більша, ніж у прототипу, що зменшує імовірність втрати інформації внаслідок механічного пошкодження шару.

Таблиця 1

Характеристики кополімерів

№ кополімеру	Склад кополімеру (мольне співвідношення мономерів)				Вихід кополімеру, %	$T_{розм.}, ^\circ C$	Молекул. маса, \overline{M}_n
	Ст	НОМА	Ад-1	Ад-2			
I	4	1	0,05	-	68	69-75	24000
II	4	1	0,08	-	70	70-79	22100
III	4	1	0,11	-	78	72-85	18000
IV	4	1	0,13	-	72	75-90	24600
V	4	1	0,16	-	77	77-92	28000
VI	4	1	0,22	-	70	79-95	28000
VII	4	1	-	0,07	74	68-76	25300
VIII	4	1	-	0,09	81	72-82	28700
IX	4	1	-	0,14	72	74-79	30300
X	4	1	-	0,17	77	75-91	29700
XI	4	1	-	0,20	75	77-92	26900

Таблиця 2

Характеристики термопластичних шарів

№ прикладу	№ кополімеру	Термостабільність $T_{10\%}, ^\circ C$	Електронна чутливість $Q \cdot 10^9$, Кл/см ²	Холодотекучість Z , від.од.	Механічна міцність P , г
1	Кополімер за прототипом Ст-НОМА-ДМБА* (3,5:1:0,08)	330	2,0	1,05	18
2	I	320	2,0	1,21	22
3	II	335	2,1	1,14	31
4	III	330	2,1	1,09	36
5	IV	330	2,4	1,10	32
6	V	345	2,6	1,02	36
7	VI	-	4,2	-	44
8	VII	325	2,0	1,07	28
9	VIII	330	2,2	1,04	37
10	IX	330	2,1	1,02	27
11	X	335	2,2	1,02	34
12	XI	330	2,3	1,02	35

ДМБА* - 3',4'-диметоксibenзиліден-4-метакрилоїлоксанілін

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
