

ФОТОПОЛІМЕРНІ ОФСЕТНІ ФОРМИ

Різні способи виготовлення форм високого друку, основані на фотополімеризації речовин, які входять до складу товстого копіювального шару, описані в багатьох патентах та статтях, а деякі з них знайшли практичне застосування. Короткий огляд цих способів опублікований в [1, 2]. В деяких патентах та статтях описані також різні способи виготовлення фотополімерних офсетних форм.

Як основа копіювальних шарів для виготовлення офсетних форм запропоновані головним чином полімери, які мають в бічному ланцюгу ненасичені ланки і тому здатні до фотополімеризації у відповідних умовах з утворенням шару нерозчинного полімера.

Переважна більшість полімерів, запропонованих для виготовлення фотополімерних офсетних форм, являє собою різні похідні коричної кислоти — ефіри, аміди, їх похідні і т. д.

Найбільш відомий полівінілцинамат — складний ефір полівінілового спирту і коричної кислоти. Одержання і застосування полівінілцинамату для виготовлення копіювальних розчинів описано в статтях і патентах [3—6]. Як сенсibilізатори для полівінілцинамату можна вживати ароматичні нітросполуки, наприклад тринітроанілін, різні хінони, кетон Міхлера та різні похідні тіазоліну. Як розчинники застосовуються: суміш толуолу з хлорбензолом, метилцелозольв, діоксан, метилетилкетон та інші. Шари з полівінілцинамату мають добру адгезію до металів та інших підкладок, велику стійкість до дії різних кислот, високу міцність.

Копіювальний шар з полівінілцинамату для виготовлення офсетних форм описав М. М. Полянський [7].

Замість полівінілцинамату запропоновані також змішані ефіри полівінілового спирту з коричнею та фталевою або янтарною кислотами та їх похідними [8], цинамат целюлози або ацеточинамат целюлози [9].

Описані також способи виготовлення офсетних форм з використанням ацеталів полівінілового спирту і ненасичених альдегідів, які мають у своєму складі залишки коричної кислоти [10], поліефірів, що містять залишки коричної кислоти [11], ефірів епоксидних смол і коричної кислоти [12].

Є кілька патентів, у яких описані копіювальні шари з різних похідних полістиролу, що мають у бензольних ядрах замісники з радикалами коричної кислоти [13].

Запропоновані також різні поліаміди, які містять у бічних ланцюгах радикали коричної кислоти — динамоїльні групи [14].

Способи виготовлення та властивості офсетних форм з поліамідних смол вивчав Б. І. Березін [15].

Як основа копіювальних шарів запатентовані також лінійні полімери з цинамоїльними групами в ланцюгу [16]. Деякі патенти описують використання для виготовлення офсетних форм суміші полімерів з мономерами, наприклад поліакриламідом з акриламідом [17], і навіть мономерів, наприклад цинамоїлаценафтену [18].

Всі ці полімери, а також напівпродукти для їх синтезу є труднодоступними і дорогими. Складні у виготовленні й інші сполуки, що входять до складу копіювальних розчинів.

Для виготовлення копіювальних розчинів та для проявлення копій у більшості випадків використовуються різні органічні розчинники.

Все це значно обмежує можливість практичного застосування описаних вище способів. Тому розробка нових композицій для офсетних форм, які не мають цих недоліків, становить актуальне завдання.

Ми вирішили вивчити можливість використання недорогих і легкодоступних розчинних у водних лугах композицій, що застосовувалися нами для виготовлення фотополімерних форм високого друку [1] як копіювальні шари для офсетних форм. Фотополімеризуючі композиції такого типу для виготовлення офсетних форм не були запропоновані і не вивчалися.

При проведенні досліджень фотополімерні композиції для поливання формних пластин високого друку розводили етиловим спиртом до концентрації 3—5% (за сухим залишком). Одержаним копіювальним розчином поливали на центрифугі зернену алюмінієву фольгу, висушували, експонували через негатив лампою ПРК-7 на протязі 5—10 хвилин, проявляли 2-процентним розчином бікарбонату натрію в кюветі, після чого обробляли звичайним гідрофілізуючим розчином на основі крохмалю.

Таким шляхом були одержані офсетні форми, друкарські елементи яких мали високу механічну міцність, добре сприймали та віддавали друкарську фарбу, а пробільні елементи не «тінили» і мали достатню стійкість. Роздільна здатність форм була високою.

ВПЛИВ НАЯВНОСТІ ГІДРОФІЛЬНИХ ГРУП

Композиція для виготовлення фотополімерних офсетних форм, крім властивостей, необхідних при виготовленні форм високого друку, повинна відповідати таким вимогам: полімер, що утворюється внаслідок фотополімеризації, мусить мати стійкі олеофільні та гідрофільні властивості, а копіювальний шар повинен наноситися на підложку звичайним способом і давати при цьому рівну, однорідну за товщиною плівку.

Олеофільність полімерів пов'язана з наявністю в їх ланцюгах неполярних радикалів. Полярні групи, особливо гідроксильні та кислотні, знижують олеофільність, а при достатньому нагромадженні надають гідрофільності. Проте, щоб можна було проявляти копії водними розчинами лугів, композиція повинна розчинятися в цих розчинах, а тому необхідно, щоб вона мала кислотні групи.

У зв'язку з цим потрібно встановити оптимальну кількість кислотних груп, яка найкраще забезпечить виконання вимог до фотополімерних офсетних форм. З цією метою нами було одержано п'ять сополімерів, у яких кількість кислотних груп дорівнювала 15,8; 19,7; 22,9; 25,4; 27,6%. Перший з полімерів розчиняється в розведених лугах лише при

нагріванні, останній легко розчиняється при кімнатній температурі¹.

На основі цих сополімерів було виготовлено п'ять композицій (I—V) з однаковою кількістю здатного до полімеризації олігомера, ініціатора фотополімеризації та розчинника на 100 г сополімера. З цих композицій приготували копіювальні розчини з концентрацією 5%.

Пластини зерненої алюмінієвої фольги поливали виготовленими копіювальними розчинами на центрифусі при обертанні ротора з швидкістю 80—90 об/хв і температурі 30—35°. Після висушування одержували копіювальний шар товщиною 3—5 мк (визначалась оптиметром ИКВ).

Фольгу з шаром опромінювали лампою ПРК-7 на протязі 10 хвилин, проявляли в кюветі теплим розчином бікарбонату натрію та добре промивали водою. Тоді зразки обробляли гідрофілізуючим розчином такого складу:

крохмаль — 30 г,
фосфорна кислота 85% — 35 мл,
вода — до 1 л.

Після цього форму промивали водою, висушували і визначали за допомогою інструментального мікроскопа БИМ кут змочування на границі шар фотополімера—вазелинове масло—крапля води. Визначення робили по три рази в двох точках. Для порівняння визначали також кут змочування на необробленому гідрофілізатором шарі. Одержані середні дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кути змочування фотополімерних шарів з різних композицій

Умови вимірювання кутів	Кількість кислотних груп у сополімері (в %)				
	15,8	19,7	22,9	25,4	27,6
	Кути змочування (в град.)				
До гідрофілізації	80	38	33	31	22
Після гідрофілізації	90	84,5	75	74	73

З даних таблиці можна зробити такі висновки:

1. Із збільшенням кількості кислотних груп олеофільність фотополімерного шару швидко зменшується, особливо при переході від композиції I до композиції II.

2. Обробка гідрофілізуючим розчином різко підвищує гідрофільність фотополімерного шару, особливо для композицій на основі сополімерів із збільшеною кількістю кислотних груп. Це підвищення пов'язане з характером явищ, які мають місце на поверхні фотополімерного шару в процесах проявлення та гідрофілізації. При обробці шару бікарбонатом натрію в процесі проявлення кислотні групи на поверхні шару утворюють натрієві солі, які надають шарам II—V гідрофільність.

При обробці гідрофілізуючим розчином фосфорна кислота, що знаходиться в ньому, переводить натрієві солі у вільні кислоти, які мають гідрофобні властивості.

¹ Спосіб одержання та властивості цих сополімерів будуть описані окремо.

Таким чином, для фотополімерних копювальних шарів розробленого нами типу розчин, що гідрофілізує пробільні ділянки, є одночасно гідрофобілізуючим для друкарських елементів.

З досліджених композицій кращими можна вважати I і II.

Остаточний вибір можна буде зробити в результаті дослідження світлочутливості, роздільної здатності та інших властивостей шарів.

ВІДБІР ГІДРОФІЛІЗУЮЧОГО РОЗЧИНУ

Звичайно використовують гідрофілізуючий розчин на основі крохмалю. З метою відбору гідрофілізуючого розчину, який найбільш відповідає фотополімерним друкарським елементам на алюмінієвій фользі, ми, крім крохмалю, вивчили також розчини на основі синтетичних колоїдів — полівінілового спирту (ПВС) і поліметакрилової кислоти. Були виготовлені розчини крохмалю, ПВС і поліметакрилової кислоти з однаковим рН, які містять 1, 2 і 3 г колоїду в 100 мл розчину. На 100 мл розчинів крохмалю додавали по 0,8 мл фосфорної кислоти питомою вагою 1,75, на 100 мл розчинів ПВС — по 0,72 мл та на 100 мл розчинів поліметакрилової кислоти — по 0,6 мл фосфорної кислоти. рН всіх розчинів дорівнює 1,3.

Підготовлені звичайним способом дев'ять пластинок алюмінієвої фольги обробляли кожним з цих розчинів на протязі 1, 3 і 5 хвилин. Після цього пластини добре промивали водою, висушували та визначали кут змочування на границі метал—вода—крапля масла. Одержані дані зведені в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив природи колоїду на активність гідрофілізуючих розчинів

Колоїд	Концентрація розчину								
	1%			2%			3%		
	Час обробки (в хв.)								
	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Кути змочування (в град.)									
Крохмаль	130	136	133	152	144	160	156	166	164
ПВС	147	159	163	157	162	162	150	158	160
Поліметакрилова кислота	156	160	160	168			Не змочує		

Таким чином, найкращі результати дають гідрофілізуючі розчини поліметакрилової кислоти з концентрацією 2—3% при часі обробки 3—5 хвилин.

На досліджуваних нами фотополімерних офсетних формах пробільні елементи утворені поверхнею алюмінієвої фольги, і тому можна вважати, що гідрофілізуючий розчин з поліметакрилової кислоти буде найкращим для всіх офсетних форм з алюмінієвими пробільними елементами.

Підсумовуючи, можна зробити такі висновки:

1. Розроблено спосіб виготовлення фотополімерних офсетних форм з лугорозчинних фотополімерних композицій.

2. Гідрофобні властивості фотополімерних шарів із збільшенням кількості кислотних груп слабшають.

3. Кислі гідрофілізуючі розчини є одночасно гідрофобілізуючими розчинами для друкарських елементів фотополімерної офсетної форми з досліджених композицій.

4. Порівняно гідрофілізуючі розчини з крохмалю, полівінілового спирту та поліметакрилової кислоти. Найкращим з них є гідрофілізуючий розчин з поліметакрилової кислоти.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Ю. Гординский. Фотополімерные печатные формы. «Полиграфическое производство», № 12, 1963.
2. Ю. Б. Радужанская. Гибкие формы высокой печати. М., 1964.
3. Л. М. Минск и соавторы. Светочувствительные полимеры. «Химия и технология полимеров», № 11, 1960.
4. Англ. пат. № 713 947.
5. Пат. США № 2 610 120, 2 670 285-7, 2 690 966, 2 732 301, 2 739 892, 2 756 143.
6. Франц. пат. № 1 141 465, 1 143 067.
7. Н. Н. Полянский. Копировальный слой без солей хромовой кислоты. «Полиграфическое производство», № 6, 1962.
8. Пат. США № 2 861 057-8, пат. ФРН № 1 080 403.
9. Пат. США № 2 751 296.
10. Пат. США № 2 787 546.
11. Пат. США № 2 835 656, франц. пат. № 1 137 056.
12. Англ. пат. № 794 572, 913 764, 921 530.
13. Пат. США № 2 566 302, 2 716 097, 2 716 102-3, 2 816 091, 2 824 084.
14. Пат. США № 2 751 373, 2 811 509, 3 023 100.
15. Б. И. Березин. Полиамиды — новый класс синтетических фотополімеров. «Полиграфическое производство», № 11, 1960.
16. Пат. ФРН № 1 086 045.
17. Пат. США № 2 875 047, 3 101 270.
18. Пат. ФРН № 884 152, 885 198.

Е. Г. АКОЕВА, Б. Ю. ГОРДИНСКИЙ, С. И. БЕЛИЦКАЯ

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ ОФСЕТНЫЕ ФОРМЫ

Резюме

Авторами разработан способ изготовления фотополімерных офсетных форм из фотополімеризующихся композиций, состоящих из кислотного сополимера, полимеризационноспособного олигомера и инициатора фотополімеризации. В отличие от описанных в литературе слоев этот слой проявляется разбавленными растворами бикарбоната натрия. Установлено, что олеофильные свойства исследованных копировальных слоев с увеличением содержания кислотных групп ослабевают. Сравнены между собой гидрофилизующие растворы из крахмала, поливинилового спирта и полиметакриловой кислоты. Активным из них для алюминиевой подложки является гидрофилизующий раствор из полиметакриловой кислоты. Установлено, что кислые гидрофилизующие растворы одновременно гидрофилизуют печатающие элементы исследованных слоев.

E. G. AKOYEVA, B. Ju. HORDINSKY, S. I. BYELITSKAYA

PHOTOPOLYMER OFFSET FORMS

Summary

The authors developed a method of making photopolymer offset forms of photopolymerizable compositions, containing an acidic copolymer, a polymerization-capable oligomer and a polymerization initiator. In contrast to the resists described in the literature, the proposed resist may be developed by means of diluted sodium bicarbonate solutions. It is established that oleophilic properties of the investigated resists become feebly marked, when the amount of acidic groups is diminished. The hydrophilizing solution of starch, polyvinyl alcohol and polymethacrylic acid are compared. Among them the most active in regard to aluminum is the hydrophilizing solution of polymethacrylic acid. It is ascertained, that hydrophilizing solutions simultaneously hydrophobize the printing areas of the investigated resists.