



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2002 01522**

(22) Data de depozit: **02.12.2002**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2011** BOPI nr. **2/2011**

(41) Data publicării cererii:
28.05.2004 BOPI nr. **5/2004**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI "**,
ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ,
NR. 41A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• **BĂRBOIU VIRGIL,**
STR. LASCĂR CATARGI, NR. 46, IAȘI, IS,
RO;
• **RUSU ELENA, ȘOSEAUA ARCU, NR. 9,**
BL. F5, SC. B, ET. 3, AP. 14, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
DE 3542368; EP 1201425; RO 90598;
RO 97245; RO 120506 B1

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNEI PLĂCI
FOTOSENSIBILE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei plăci fotosensibile, care cuprinde următoarele etape: a. omogenizarea și încălzirea la 100°C a unui amestec constituit dintr-un polimer având 20...25 părți stiren și 5...30 părți esteri acrilici ai alcoolilor poli-hidroxicilici, b. malaxarea compoziției, c. calandrarea

compoziției, d. fixarea stratului fotosensibil pe suport metalic, e. acoperirea stratului fotosensibil cu folie poliesterică.

Revendicări: 5



RO 123208 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a plăcilor fotosensibile pe
2 bază de rășini organice, destinate confecționării, prin procedee fotolitografice, a matrițelor
3 de imprimare pentru mașini de tip "tipar înalt". O astfel de placă este formată dintr-un strat
4 fotoinsolubilizabil, lipit pe un suport de folie poliesterică sau metalică, și protejat pe cealaltă
5 față cu o folie poliesterică, detașabilă.

6 Este de menționat faptul că matrițele pe bază de rășini fotosensibile au înlocuit
7 matrițele tradiționale din plumb, atât datorită performanțelor superioare de imprimare, cât și
8 gradului mult mai redus de toxicitate, din timpul operațiilor de formare și utilizare.

9 Realizarea matrițelor de imprimare pe bază de plăci fotosensibile comportă
10 următoarele operații: insolubilizarea selectivă a stratului fotoactiv, prin expunerea plăcii la
11 radiații UV, printr-o mască aplicată pe folia de protecție a acesteia și dezvoltarea plăcii
12 expuse, adică dizolvarea stratului fotoactiv din zonele neexpuse. Rezultă matrița de im-
13 primare sub formă de relief fixat pe suport, care trebuie să reproducă cu fidelitate masca de
14 expunere și să întrunească niște calități corespunzătoare de stabilitate pe suport, flexibilitate,
15 rezistență la abraziune și transfer al cernelurilor de tipar. Întrucât straturile cu compoziții
16 fotoinsolubilizabile conduc la imaginea inversă a măștii de expunere, se mai spune că
17 acestea, împreună cu placa în componența căreia intră, sunt de tip negativ. Funcționalitatea
18 plăcii fotosensibile și performanțele matriței de imprimare rezultate din aceasta sunt
19 determinate de compoziția stratului fotosensibil și de calitatea îmbinării acestuia cu suportul.

20 Se cunosc, din literatura de brevete, compoziții pentru plăci fotosensibile de tip
21 negativ, dar de regulă variantele prezentate conduc la matrițe care nu asigură imprimări de
22 calitate corespunzătoare, datorită faptului că sunt prea dure sau nu sunt stabile la cernelurile
23 tipografice, sau unele componente exudează, și/sau fotoinsolubilizarea depășește zona
24 iluminată.

25 În brevetele **JP 8048744/1980**, **JP 8073044/1980**, **DE 2834768/1987** sunt menționate
26 plăci de imprimare în relief, care includ, în compoziția stratului fotosensibil, copolimeri tribloc
27 ce conțin un bloc elastomeric între două blocuri termoplastice, de exemplu, stiren-butadienă-
28 stiren sau stiren-izopren-stiren. Aceste variante de compoziții prezintă dezavantajul că
29 relieful matriței rezultat în urma dezvoltării stratului iradiat nu este bine conturat, datorită
30 propagării neuniforme a polimerizării în stratul fotosensibil, ceea ce reduce calitatea
31 imprimării, iar copolimerul indicat, cu un conținut de stiren sub 20%, nu este adecvat obținerii
32 consistenței necesare a stratului fotoinsolubilizabil.

33 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei plăci foto-
34 sensibile, constituită dintr-un strat fotoinsolubilizabil realizat dintr-o compoziție ce rezultă ca
35 urmare a amestecării într-o proporție optimă a componentelor, și care se îmbină cu suportul
36 de folie poliesterică, conform invenției, în vederea realizării scopului propus.

37 Prin aplicarea invenției se înlătură dezavantajele menționate prin aceea că această
38 aplicare cuprinde următoarele etape:

39 a) omogenizarea și încălzirea la o temperatură de 100°C a unui amestec constituit
40 dintr-un polimer având 20...25 părți în greutate stiren, 5...30 părți în greutate amestec de
41 esteri (meta)acrilici ai alcoolilor polihidroxicilici, un fotoinițiator de polimerizare de tip cetonă
42 cu o extincție slabă la 360 nm, parametoxifenol ca inhibitor de polimerizare termică,
43 4,4'-tio-bis (6-terț-butil-3 metil fenol) ca antioxidant, și periodat de potasiu drept captor
44 fotoinactivabil de oxigen;

45 b) malaxarea compoziției rezultate în etapa a), într-un plastograf de tip Branbender,
46 timp de 10 min, la o viteză de rotație de 30 rot/min;

RO 123208 B1

c) calandrarea compoziției rezultate în etapa b), sub formă de start fotosensibil și transparent, cu o grosime de 0,5...5 mm, la o temperatură de 100...105°C;	1
d) fixarea stratului fotosensibil pe un suport metalic sau poliesteric pretratată prin presare la o temperatură de 90...105°C, cu o forță de 10 tf, timp de 10 min; și	3
e) acoperirea stratului fotosensibil cu o folie poliesterică de protecție, având o grosime de 0,05...0,1 mm.	5
Componenta majoritară a compoziției fotoinsolubilizabile este polimerul de consistență. Acesta conferă integritate fizică și asigură flexibilitatea stratului fotosensibil realizat din compoziția obținută conform invenției, și este un elastomer termoplastic de tip copolimer tribloc, stiren-dienă-stiren, în care blocul dienic poate fi poliizopren sau poli-butadienă. Copolimerul conține 20...25% stiren, are greutatea moleculară cuprinsă între 20000 și 30000, și se poate topi la temperatură cuprinsă în intervalul 135...160°C. Cantitatea de copolimer inclusă în compoziția fotoinsolubilizabilă trebuie să fie de cel puțin 40%. Cantitatea de polimer de consistență, ca și conținutul de stiren din copolimer sunt foarte importante, întrucât, dacă acestea sunt sub limitele menționate, rezultă compoziții lipicioase, greu de prelucrat.	7 9 11 13 15
Compoziția fotoinsolubilizabilă, conform invenției, include în componența sa și unul sau mai mulți compuși, compatibili cu polimerul de consistență, care conțin cel puțin două grupe etilenice finale, capabile să polimerizeze/reticuleze prin inițiere radicalică fotoactivată. De asemenea, componenta nesaturată are rol de plastifiant în compoziția fotoinsolubilizabilă neiradiată. Compușii care corespund acestui scop sunt în general esteri ai alcoolilor polihidroxicili cu acidul acrilic sau metacrilic, cum ar fi: diacrilatul sau dimetacrilatul de etilenglicol, diacrilatul sau dimetacrilatul de dietilenglicol, diacrilatul sau dimetacrilatul de trietilenglicol, triacrilatul sau trimetacrilatul de trimetilolpropan. Componenta esterică este de fapt un amestec constituit, în greutate, din 60...65% diester, 20...25% monoester și 10...20% triester. Cantitatea de componentă nesaturată se încadrează în limitele 5...30%, preferabil 5...15%.	17 19 21 23 25 27
Altă componentă importantă a compoziției fotoinsolubilizabile, conform invenției, o constituie sistemul de generare al radicalilor liberi, activabili la expunere la radiații UV, capabil să inițieze polimerizarea componentei cu grupe vinilice, dar inactiv termic sub 110°C. Exemple reprezentative de inițiatori sunt: benzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona Michler), benzil dimetil cetatul, benzoina, eterul metilic sau etilic al benzoinei, 2-etil antrachinona, care se pot utiliza singuri sau în sistem de câte doi (de preferat cu cetona Michler), în cantitate de 0,1...10%, preferabil 1...5%.	29 31 33
Compoziția fotoinsolubilizabilă conține cantități mici de inhibitor termic de polimerizare, respectiv, 0,01...1%, preferabil 0,1...0,5%, care acționează ca un captor de radicali, precum: hidrochinonă, <i>p</i> -metoxifenol, <i>beta</i> -naftol, fenotiazină.	35 37
În compoziția fotoinsolubilizabilă, conform invenției se încorporează 0,01...1% antioxidant de tip alchil fenol, preferabil 4,4'- <i>tio-bis</i> (6- <i>terț</i> -butil-3-metil fenol), care are rolul de a diminua oxidarea componentei elastomerice, respectiv, a polimerului de consistență.	39
Compoziția fotoinsolubilizabilă, conform invenției, conține 0,1...1% dintr-un alt ingredient, și anume, periodatul de sodiu sau de potasiu, activabil la iradiere, ce are rolul de a capta oxigenul din stratul fotosensibil. Prezența periodatului de sodiu sau potasiu crește viteza procesului de fotopolimerizare a componentei nesaturate, pe care se știe că oxigenul îl inhibă. Prin aceasta se îmbunătățește atât fotosensibilitatea, cât și rezoluția reliefului rezultat după iradiere și dezvoltare.	41 43 45

RO 123208 B1

1 Compoziția fotoinsolubilizabilă, conform invenției, se obține ca amestec omogen, prin
2 malaxarea componentelor într-un plastograf de tip Branbender, și apoi se prelucrează prin
3 calandrare și presare sub formă de strat fotosensibil, cu grosimea de 0,5...5 mm, care se
4 lipește pe un suport poliesteric sau metalic, printr-un strat intermediar, cu grosimea de
5 0,05...0,1 mm, de copolimer dibloc co(polistiren-poliizopren), în care blocul de poliizopren
6 este epoxidat în proporție de 40...60%. Un astfel de copolimer este perfect aderent la stratul
7 de compoziție fotoinsolubilizabilă, datorită similitudinii de structură cu polimerul de
8 consistență și, de asemenea, aderă puternic pe suportul poliesteric sau metalic, datorită
9 grupelor epoxidice. Stratul intermediar de aderență se depune, în prealabil, pe suportul
10 poliesteric sau metalic din soluție cu concentrația de 30...35% în cloroform. Îmbinarea
11 definitivă dintre stratul fotosensibil și suport se face prin presare la cald, la o temperatură de
12 100...105°C, odată cu formarea plăcii fotosensibile.

13 Realizarea plăcii fotosensibile, conform invenției, se face prin presare la temperatura
14 de 100...105°C, timp de 10...20 min, a componentelor acesteia, și anume: suportul pe care
15 s-a depus stratul de aderență, stratul fotosensibil rezultat de la malaxarea într-un plastograf
16 de tip Branbender și calandrarea compoziției fotoinsolubilizabile, și folia poliesterică de
17 protecție. Presarea se face la o presiune de minimum 200 N/cm².

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

19 - copolimerul ternar stiren-dienă-stiren, cu un conținut de stiren de 20...25%, asigură
20 consistența fizică, dar și elasticitatea necesară reliefului realizat din compoziția conform
21 invenției;

22 - periodatul de sodiu sau potasiu, prezent în compoziția stratului fotosensibil,
23 captează, sub acțiunea radiațiilor UV, oxigenul înglobat, asigurând astfel propagarea
24 uniformă a fotopolimerizării în zona expusă la iradiere și, prin aceasta, reduce durata de
25 iradiere necesară fotoinsolubilizării, și face ca relieful rezultat să reproducă fidel masca de
26 expunere;

27 - stratul intermediar de copolimer dibloc stiren-izopren cu blocul de poliizopren parțial
28 epoxidat realizează o aderență puternică între stratul fotosensibil și suportul poliesteric sau
29 metalic, asigurând prin acesta rezistența mecanică necesară matriței de imprimare;

30 - placa fotosensibilă, constituită din stratul fotoinsolubilizabil lipit pe suport și protejat
31 cu o folie poliesterică, se realizează prin operații de malaxare într-un plastograf de tip
32 Branbender, calandrare și presare, deci pe utilaje specifice prelucrării maselor plastice.

33 În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.

34 **Exemplu.** 9,8 g trimetilolpropan triacrilat, 1,1 g benzofenonă, 0,5 g cetona Michler,
35 0,25 g *p*-metoxi-fenol, 0,2 g 4,4'-*tio-bis*(6-*terț*-butil-3-metil fenol) și 0,15 g periodat de potasiu
36 se dizolvă în 8 ml cloroform. Soluția rezultată se introduce, împreună cu 88 g copolimer
37 tribloc stiren-izopren-stiren, cu un conținut de 25% stiren, într-un plastograf Brabender și se
38 malaxează timp de 10 min, la o viteză de 30 rot/min. Amestecul rezultat, ce reprezintă
39 compoziția fotoinsolubilizabilă, se prelucrează apoi sub formă de strat cu grosimea de
40 1,5 mm, pe valțuri de calandrare, cu temperatura de 100...105°C. Rezultă un strat foto-
41 sensibil flexibil și transparent. Cloroformul introdus inițial este îndepărtat pe durata operațiilor
42 de malaxare și de calandrare. Pentru formarea plăcii fotoinsolubilizabile, se realizează
43 următoarea stratificare: folie poliesterică (polietilen tereftalat), cu grosimea de 0,2...0,4 mm,
44 ca suport, pe care s-a depus în prealabil un strat de 0,05...0,1 mm de copolimer dibloc
45 stiren-izopren parțial epoxidat, stratul fotoinsolubilizabil rezultat de la calandrare și o folie
46 poliesterică având grosimea de 0,05...0,1 mm, O porțiune de formă pătrată, cu latura de
47 20 cm, din acest produs stratificat, se introduce într-o ramă pătrată, cu suprafață internă de

RO 123208 B1

400 cm² și înălțimea de 1 mm, și se presează între două platane încălzite la 100...105°C, cu o forță de 10 tf, timp de 10 min. În final rezultă placa fotosensibilă de imprimare, cu o grosime a stratului fotosensibil de aproximativ 1,3 mm. Stratul de copolimer cu unități de izopren epoxidat asigură o aderență puternică între suportul de folie poliestică și stratul fotosensibil.

Pentru obținerea matriței de imprimare, se procedează după cum urmează:

Placa fotosensibilă se expune radiației unei lămpi cu vapori de mercur de 500 W, printr-o mască așezată în contact cu folia poliestică de protecție a stratului foto-insolubilizabil. Stratul devine suficient de insolubil după o expunere de minimum 110 s la distanța de 30 cm. Apoi folia de protecție se îndepărtează, iar stratul fotosensibil se dezvoltă, adică se dizolvă zonele neexpuse, utilizând solvenți organici, cel mai bine un amestec de percloretilenă:butanol (3:1 v/v). Rezultă imaginea negativă, în relief, a măștii de expunere. Înălțimea reliefului este aproximativ egală cu grosimea stratului fotosensibil. Pentru consolidare, matrița-relief se expune suplimentar atât direct, cât și prin suport, dacă acesta este transparent, la aceeași sursă de radiații, un timp total de 5 min, la o distanță de 30 cm.

1

Revendicări

3

1 Procedeu de obținere a unei plăci fotosensibile, prin omogenizare, malaxare, calandrare și fixare a stratului fotosensibil, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:

5

7

a) omogenizarea și încălzirea la o temperatură de 100°C a unui amestec constituit dintr-un polimer având 20...25 părți în greutate stiren, 5...30 părți în greutate amestec de esteri (meta)acrilici ai alcoolilor polihidroxicilici, un fotoinițiator de polimerizare de tip cetona cu o extincție slabă la 360 nm, parametoxifenol, ca inhibitor de polimerizare termică, 4,4'-tio-bis (6-terț-butil-3 metil fenol), ca antioxidant, și periodat de potasiu, drept captor fotoactivabil de oxigen;

11

13

b) malaxarea compoziției rezultate în etapa a) într-un plastograf de tip Branbender, timp de 10 min, la o viteză de rotație de 30 rot/min;

15

c) calandrarea compoziției rezultate în etapa b), sub formă de strat fotosensibil și transparent, cu o grosime de 0,5...5 mm, la o temperatură de 100...105°C;

17

d) fixarea stratului fotosensibil pe un suport metalic sau poliesteric pretratată prin presare, la o temperatură de 90...105°C, cu o forță de 10 tf, timp de 10 min; și

19

e) acoperirea stratului fotosensibil cu o folie poliesterică de protecție, având o grosime de 0,05...0,1 mm.

21

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul care se supune omogenizării și încălzirii la 100°C este constituit din 50...95 părți polimer, 5...30 părți amestec de esteri (meta)acrilici ai alcoolilor polihidroxicilici, 0,1...10 părți fotoinițiator de polimerizare de tip cetona, cu o extincție slabă la 360 nm, 0,1...1 părți parametoxifenol, ca inhibitor de polimerizare termică, 0,1...1 părți 4,4'-tio-bis(6-terț-butil-3 metil fenol), ca antioxidant, și 0,1...1 părți periodat de potasiu, drept captor fotoactivabil de oxigen, părțile fiind exprimate în greutate.

27

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** esterii (meta)acrilici ai alcoolilor polihidroxicilici au cel puțin două grupe vinilice terminale, de tip ester acrilic sau metacrilic.

31

4. Procedeu conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** esterii (meta)acrilici ai alcoolilor polihidroxicilici sunt un amestec constituit din 60...65 părți diester, 20...25 părți monoester și 10...20 părți triester, părțile fiind exprimate în greutate.

33

35

5. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4, **caracterizat prin aceea că** fixarea stratului fotosensibil pe suportul poliesteric sau metalic se realizează prin utilizarea unui strat intermediar de copolimer dibloc stiren-izopren, în care blocul de poliizopren este epoxidat în proporție de 40...60% în greutate.

