

332941

P - 33.519

Cg-16.045'

"Case F/186 b"



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 31 de Octubre de 1966, con el nº 332.941

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIETA' PER AZIONI FERRANIA, entidad italiana,
establecida en 12, Corso Matteotti, Milan, Italia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MATRICES PRESENSIBILIZADAS POSITIVAS DE IMPRESION OFFSET"

5 La presente invención de los Sres. Dr. Umberto Di Blas y Dr. Simone Franco se refiere a un procedimiento para preparar matrices presensibilizadas diazo positivas, para impresión en offset, de propiedades perfeccionadas, y al producto así obtenido.

10 Las matrices presensibilizadas positivas para offset comprenden generalmente un soporte de diferente naturaleza (aluminio, cinc, poliéster, etc.) que se hace hidrófilo mediante diferentes tratamientos, y una capa fotosensible que comprende solo un material fotosensible, o un



material fotosensible y un aglutinante que tiene la misión de hacer que esta capa fotosensible sea mecánicamente más resistente.

5 De entre los materiales fotosensibles, se ha hallado gran aplicación para los derivados de ácido sulfónico, o carboxílico que contienen un grupo de o-quinonadiazida en un anillo aromático, preferiblemente un anillo de naf taleno. Entre los materiales más usados se incluyen los ésteres y amidas sustituidas, derivados de los ácidos naftoquinona-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico, naftoquinona-(1,2)-diazido-(1)-5-sulfónico, y benzoquinonadiazido-(2)-p-sulfónico.

10 Es sabido que estos compuestos, por exposición a la luz, originan, debido a reacción fotoquímica, productos que, a diferencia de los materiales de partida, son solubles en soluciones alcalinas acuosas. Como resultado de ello sucede que una capa que comprende uno o más materiales fotosensibles del tipo anterior, que es capaz por sí mismas de recibir las tintas grasas de impresión usuales, extendida sobre un soporte hidrófilo adecuado, y expuesta a la luz bajo un original transparente, se hace soluble en las áreas expuestas, y por tanto puede ser eliminada por soluciones alcalinas acuosas.

15 Es sabido que estos compuestos, por exposición a la luz, originan, debido a reacción fotoquímica, productos que, a diferencia de los materiales de partida, son solubles en soluciones alcalinas acuosas. Como resultado de ello sucede que una capa que comprende uno o más materiales fotosensibles del tipo anterior, que es capaz por sí mismas de recibir las tintas grasas de impresión usuales, extendida sobre un soporte hidrófilo adecuado, y expuesta a la luz bajo un original transparente, se hace soluble en las áreas expuestas, y por tanto puede ser eliminada por soluciones alcalinas acuosas.

20 Así se obtiene una imagen resultante de las áreas no expuestas, en las que la capa no ha sido disuelta por la solución alcalina, y de las áreas expuestas, en las que la capa ha sido eliminada durante el tratamiento de revelado, en las que aparece el soporte hidrófilo.

25 Así se obtiene una imagen resultante de las áreas no expuestas, en las que la capa no ha sido disuelta por la solución alcalina, y de las áreas expuestas, en las que la capa ha sido eliminada durante el tratamiento de revelado, en las que aparece el soporte hidrófilo.

Las áreas no expuestas se pueden entintar con tintas grasas de imprimir, dado que comprenden un material oleófilo, mientras que las áreas expuestas, que comprenden el so-

30

porte hidrófilo, no son entintadas.



Un material de este tipo se puede usar de forma adecuada como matriz de impresión, en las máquinas de impresión en offset.

5 En general, los materiales fotosensibles, usados solos, producen capas poco resistentes a la acción mecánica de abrasión en el procedimiento de impresión.

10 Por tanto, se ha sugerido el uso de una capa fotosensible que comprende una mezcla del material sensible y una resina soluble en álcalis, preferiblemente del tipo de fenol-formaldehído, para aumentar su resistencia mecánica y, en consecuencia, la capacidad de impresión de la matriz.

15 Las relaciones entre material fotosensible y aglutinante pueden variar entre límites bastante amplios, dependiendo de la naturaleza del material fotosensible y de las propiedades deseadas para la capa, tales como, por ejemplo, resistencia mecánica, aptitud de revelado, y sensibilidad.

20 Así, es posible usar hasta 10 partes en peso de aglutinante por 1 parte de compuesto diazo, estando las relaciones preferidas comprendidas entre 6 y 3 partes de aglutinante por 1 parte de compuesto diazo.

25 Se ha descubierto ahora que se pueden preparar matrices presensibilizadas positivas, para impresión en offset, que tienen una capa fotosensible de resistencia mecánica extremadamente grande, usando como aglutinante, junto con uno o más materiales fotosensibles de la clase de las quinonadiazidas, una resina o mezcla de resinas insolubles en las soluciones alcalinas usualmente empleadas en
30 los procedimientos de diazotipia, en los tratamientos de



revelado, pero que, sin embargo, sea permeable para dichas soluciones. La aptitud de dichas matrices para el revelado con las soluciones reveladoras usuales está asegurada por el compuesto diazo descompuesto.

5 En particular, las resinas insolubles en álcali, pero permeables al álcali, adecuadas para la presente invención, comprenden uno o más polímeros que contienen en su molécula grupos carboxílicos repetidos, y reticuladas en la
10 capa por acción de uno o más agentes de reticulación. Dichos agentes de reticulación son compuestos químicos capaces de reaccionar con los grupos carboxílicos del polímero.

Para su uso en la preparación de las matrices de la presente invención son adecuados diversos polímeros que
15 contienen agrupaciones carboxílicas.

Por ejemplo, los polímeros obtenidos por copolimerización de un ácido carboxílico con insaturación vinílica, tal como ácidos acrílico y metacrílico, crotonico, maleico, y similares, con uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tales como ésteres acrilato y metacrilato (acrilato de
20 etilo, metacrilato de butilo, etc.), éteres vinílicos (éter etilvinílico, éter butilvinílico, éter fenilvinílico, etc.), ésteres vinílicos (acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo, etc.), monómeros vinilaromáticos (estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, indeno, etc.),
25 nitrilos acrílicos (acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etc.), copolímeros de acetato de vinilo monoftalato de vinilo, acetato de vinilo monosuccinato de vinilo, etc.

El fin de esta lista de polímeros es solo el de
30 ilustrar mejor cuales de los muchos compuestos se pueden utilizar con utilidad, entendiéndose, sin embargo, que no tiene



cárcater limitativo, ya que puede ser adecuado para el fin cualquiera polímero que tenga un contenido suficiente de carboxilos libres capaces de reaccionar con agentes de reticulación adecuados.

5 El contenido de carboxilo en los polímeros adecuados para su uso puede estar comprendido entre límites bastante amplios, dependiendo del peso molecular, naturaleza química del polímero, tipo y contenido del resto oleófilo, tipo de agente de reticulación que se pretenda usar,
10 y velocidad de reticulación que se desee alcanzar. El peso molecular de los polímeros de partida puede variar también entre límites bastante amplios.

Como agentes de reticulación, se puede hacer uso de todos aquellos compuestos capaces de reaccionar con grupos carboxílicos originando la formación de enlaces de reticulación. Son particularmente adecuados aquellos compuestos
15 que contienen en su molécula dos o más grupos isocianato, dos o más grupos 1,2-epóxido, dos o más grupos etilénamina, o derivados de ellos, etc.

20 Por ejemplo, entre los agentes de reticulación más adecuados se pueden mencionar el 2,4-toliléndiisocianato, 2,6-toliléndiisocianato, o mezclas de ellos, hexametiléndiisocianato, p,p'-difenilmetanodiisocianato, 1,5-naftaléndiisocianato, el producto de condensación de 1,1,1-trimetilolpropano con 2,4-toliléndiisocianato, p,p',p"-trifenilmetanotriisocianato, polivinilisocianato, etc., polimetacrilato de glicidilo, copolímeros de metacrilato de glicidilo con acrilato o ésteres vinílicos o con monómeros vinilaromáticos,
25 etc., óxido de trietiléniminofosfina, óxido de trimetiletiléniminofosfina, sim-trietiléniminotriazina, homopolímeros
30



y copolímeros de acrilóiletilénimina, o mezclas de uno o más de ellos.

5 El agente de reticulación no se usa necesariamente en relaciones estequiométricas respecto a los carboxilos disponibles. Usualmente, el contrario, no todos los grupos carboxilo participan en la reacción de reticulación, sino que se deja libre una porción de ellos, para reforzar la permeabilidad de la capa respecto al revelador alcalino.

10 El tanto por ciento de carboxilos que no participan en la reacción con el agente de reticulación puede variar según el tipo de polímero, particularmente según el contenido y naturaleza del comonomero (que sea más o menos oleófilo), tipo de óxido, diazo empleado, relación óxido diazo/aglutinante, tipo de agente de reticulación, etc.

15 O bien, todos los carboxilos presentes en la resina aglutinante pueden participar en la reacción de reticulación; esto sucede, por ejemplo, cuando el polímero contiene en su molécula otras agrupaciones que aseguran su permeabilidad requerida respecto al revelador (tal como, por ejemplo, agrupaciones lactama, etc.), o cuando el propio agente de reticulación introduce agrupaciones que comunican a la capa la permeabilidad requerida respecto al revelador (por ejemplo grupos hidrófilos formados como resultado de la reacción de reticulación, etc.). Además, la velocidad de reticulación puede variar también según el tipo de solución reveladora em
20 pleada, particularmente según el pH de dicha solución.

25 Las matrices de la presente invención se preparan preferiblemente disolviendo en un disolvente orgánico uno o más materiales fotosensibles de la clase de las o-quinonadi-
20 zidas, uno o más polímeros que contienen en su molécula un



número adecuado de grupos carboxilos libres, uno o más agentes de reticulación, y extendiendo luego dicha solución por alguno de los métodos conocidos, usualmente empleados para extender capas delgadas.

5 Preferiblemente, el agente de reticulación se añade al compuesto diazo y solución aglutinante justamente antes de extender, pero se puede añadir en cualquier otro momento.

10 A veces la reacción de reticulación tiene lugar en la capa a temperatura ambiente. Sin embargo, es preferible mantener el material extendido a valores de temperatura mayores que la temperatura ambiente, y, como norma, a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del compuesto diazo que se haya empleado, para acelerar la
15 reticulación del aglutinante. Este hecho tiene, además, la ventaja de estabilizar el material, permitiendo que se alcance fácilmente la terminación de la reacción de reticulación, lo que evita así una elaboración en el tiempo del material. En este sentido, puede ser aconsejable usar temperaturas más altas que la temperatura ambiente, ya en la etapa de secado de la capa.

20 La propiedad de mayor resistencia mecánica de la capa que comprende un derivado fotosensible de la clase de las quinonadiazidas, y empleando como aglutinante resinas
25 insolubles en álcali, pero permeables al álcali en estado reticulado, del tipo antes descrito, se refleja en la mayor capacidad de impresión de estas matrices, en comparación con aquellas en las que se emplean como aglutinantes las resinas usuales solubles en álcali.

30 Para ilustrar mejor la esencia de la invención, a



5 continuación se exponen esquemas generales de preparación de algunas clases de polímeros, y sus propiedades, y algunos ejemplos de preparación de las matrices, entendiéndose, sin embargo, que no se habrán de considerar como limitación del ámbito de la invención.

Preparación y propiedades de algunos polímeros

A) Copolímero de acetato de vinilo/monoftalato de vinilo

10 Se suspendieron 50 g de polialcohol vinílico comercial (saponificación, 88 %) en 250 ml de ácido acético glacial, y se añadieron 108 ml de anhídrido acético y 1 g de acetato sódico. Luego se calentó todo a 120°C durante de 3 a 4 horas, tras lo cual se enfrió a 80°C la solución resultante, se añadieron 54 g de anhídrido ftálico, y se mantuvo a 80°C durante 30 horas. Se enfrió la solución así
15 obtenida, y el polímero se precipitó en agua, se separó por filtración, y se secó bajo vacío. El producto así obtenido se volvió a disolver en 300 ml de metanol, y se volvió a precipitar en agua. Después de secar bajo vacío, se recuperaron aproximadamente 70 g de un producto que contenía 3,9%
20 de grupos COOH libres.

Viscosidad: 1,33 cp a 25° C, para una solución al 2 % en DMF (N,N-dimetilformamida).

25 Solubilidad: Fácilmente soluble en dioxano y DMF y alcohol, insoluble en agua, soluble en una solución acuosa de NaOH.

Experiencias de reticulación

a) con epóxidos

Se disolvieron 0,5 g de un polímero en 10 ml. de



dioxano, se añadieron 0,2 g de polimetacrilato de glicídilo (obtenido según las enseñanzas expuestas en la Patente inglesa del solicitante, nº 1.022.206, Ejemplo 2) disueltos en 5 ml de acetona. La solución resultante se vertió luego en un vidrio de reloj, y se evaporó a sequedad. La película así obtenida se calentó luego en una estufa a 60°C, durante 8 horas, para facilitar la reacción de reticulación. De esta forma se obtuvo una película que se hinchó sin disolverse ya en NaOH acuoso, ni siquiera con ebullición.

5
10

b) con etilénimina como agente de reticulación

Se disolvieron 0,5 g de polímero en 10 ml de dioxano, se añadieron 0,1 g de óxido de trietiléniminofosfina, y se evaporó a sequedad sobre un vidrio de reloj. La película obtenida tras calentar a 50°C durante 5 horas, se hinchó, sin disolverse, en NaOH y en DMF, tanto en frío como en caliente.

15

c) con isocianatos

Se disolvieron 0,5 g de polímeros en 10 ml. de dioxano, se añadieron 0,2 g de una mezcla de 2,4- y 2,6-toliléndiisocianato, disueltos en 5 ml. de metiletilcetona. Después de evaporar a sequedad, la película se mantuvo a 55°C durante 4 horas, tras lo cual se hizo completamente insoluble en álcalis y disolventes orgánicos.

20

B) Copolímero de acrilato de etilo/ácido acrílico

Se calentaron a reflujo 20 ml. de acrilato de etilo recientemente destilado, y 3 ml. de ácido acrílico destilado, durante 5 min, en 80 ml. de acetona, se añadió 1 g de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo, y se mantuvo a reflujo durante 5 horas.

25



La solución resultante se enfrió y vertió en agua, con agitación energética. El polímero así obtenido se recuperó por decantación, se lavó repetidamente con agua, y luego se secó bajo vacío a 50°C.

- 5 Rendimiento: 19,5 g.
- % de COOH : 7,6 %
- Viscosidad: 2,25 cp a 25°C, para una solución al 2% en DMF.
- 10 Solubilidad: soluble en acetona, metiletilcetona, dioxano, NaOH 0,5 N; insoluble en H₂O

Experiencias de reticulación

a) con epóxidos

Se añadieron a 1 g de polímero, disuelto en 15 ml. de acetona, 0,3 g de un copolímero de metacrilato de glicidilo que contenía 70 % de metacrilato de glicidilo (obtenido por polimerización por radicales libres, mediante alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo en solución en acetona, a reflujo, bajo las condiciones usuales). La solución resultante se evaporó a sequedad en un vidrio de reloj, y la película así obtenida se calentó a 60°C durante 10 horas, tras lo cual tendió a hincharse, sin disolverse, en una solución de hidróxido sódico al 5 %, o en disolventes orgánicos.

b) Se efectuó una experiencia similar usando como agente de reticulación hexametiléndiisocianato, con resultados que tuvieron éxito.

c) Se efectuó una experiencia similar de reticulación, con resultados que tuvieron éxito, usando una etilénimina como agente de reticulación.

30 c) Copolímeros de acrilonitrilo/ácido metacrílico



Se calentaron a reflujo 30 ml de acrilonitrilo destilado y 5 ml de ácido metacrílico, durante 5 min., en 100 ml de acetona, y se añadieron 3 g de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo, y se calentó a reflujo durante 20 horas.

5 Una vez terminada esta etapa, la totalidad de la masa se enfrió y vertió en éter etílico, con buena agitación; el producto que se separó se lavó con éter y se secó bajo vacío.

Rendimiento: 31 g

COOH: 10,1%

10 Solubilidad: soluble en DMF, hidróxido sódico al 2%, insoluble en H₂O

Viscosidad: 1,75 cp a 25°C, para una solución al 2% en -
DMF

Experiencias de reticulación

15 a) con epóxidos

Se disolvieron 0,5 g de polímeros en 10 ml de DMF y se añadieron 0,2 g de un copolímero de metacrilato de glicidilo/acrilato de butilo, que contenía 59% de metacrilato de glicidilo (obtenido por polimerización por radicales libres, mediante alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo en solución en acetona, a ebullición, y recuperación del polímero bajo las condiciones usuales), disueltos en acetona. Luego se evaporó la solución a sequedad en un vidrio de reloj, y la película así obtenida se calentó en una estufa a 55°C durante 6 horas.

20 Así se obtuvo una película que se hinchó, pero que era insoluble, en NaOH al 2% en agua, incluso en caliente.

25 b) Análogamente a lo que se ha indicado antes, se efectuó una experiencia de reticulación usando como agente de reticulación difenilmetano-4,4'-diisocianato.

30 c) Análogamente a lo que se ha indicado antes en el



punto a), se efectuó una experiencia de reticulación usando como agente de reticulación óxido de trietiléniminofosfina, con resultados que tuvieron éxito.

D) Copolímero de acetato de vinilo/ácido acrílico

5 Se calentaron a reflujo 30 ml de acetato de vinilo y 7 ml de ácido acrílico recientemente destilado, durante 5 min, en 100 ml de acetona. Luego se añadieron 3 g de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo, y se continuó el calentamiento durante 20 horas. Al cabo de este tiempo, la totalidad de ver-
10 tió en agua, y el producto se lavó repetidamente con agua, y luego se secó bajo vacío.

Rendimiento: 21,5 g

% de COOH: 7,2%

Viscosidad: 1,12 cp a 25°C, para una solución al 2% en

15 DMF

Solubilidad: soluble en DMF, dioxano, NaOH al 3%; insoluble en H₂O

Experiencias de reticulación

a) con isocianatos:

20 Se disolvieron 0,5 g de polímero en 10 ml de DMF, y se añadieron 0,2 g de 2,4-toliléndiisocianato. Luego se evaporó a sequedad la solución resultante, en un vidrio de reloj, y la película así obtenida se calentó a 55°C durante 10 horas. Se obtuvo una película insoluble en NaOH al 5%, incluso
25 a ebullición.

b) con epóxidos:

Se efectuó una experiencia similar de reticulación, con resultados que tuvieron éxito, usando como agente de reticulación un copolímero de metacrilato de glicídilo.

30 c) Con etilénimina como agente de reticulación



15

Se efectuó una experiencia similar usando como agente de reticulación óxido de trimetiletiléniminofosfina.

E) Copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico

Producto comercial

5
Contenido de COOH: 3,8%
Viscosidad: 1,88 cp a 25°C, para una solución al 2% en dioxano
Solubilidad: fácilmente soluble en acetona, metiletilcetona, dioxano, DMF, hidróxido sódico al 2%, insoluble en H₂O

10

Experiencias de reticulación

a) con epóxidos

Se disolvieron 0,5 g de polímero en 10 ml de dioxano, se añadieron 0,2 g de polimetacrilato, de glicidilo disuelto en acetona, y se evaporó a sequedad en un vidrio de reloj. La película así obtenida se calentó en una estufa a 55,0°C durante 10, horas, tras lo cual es hinchable en NaOH al 2% en agua, pero es insoluble.

15

b) Análogamente a lo que se ha indicado antes, se efectuó una experiencia de reticulación usando como agente de reticulación un triisocianato.

20

c) Análogamente a lo que se ha indicado en el punto a), se efectuó una experiencia de reticulación, con resultados que tuvieron éxito, usando una de las anteriores etiléniminas como agente de reticulación.

25

F) Copolímero de acetato de vinilo/ácido metacrílico

Producto comercial

Contenido de COOH: 3%
Viscosidad: 2,26 cp a 25°C, para una solución al 2% en dioxano.

30



Solubilidad: soluble en acetona, metiletilcetona, dioxano, dicloruro, NaOH al 2% en agua; insoluble en H₂O.

Experiencias de reticulación

5 a) con epóxidos como agente de reticulación

A 1 g de polímero, disuelto en acetona (15 ml) se añadieron 0,2 g de copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de glicidilo, disueltos en 10 ml de acetona.

10 Luego se evaporó la solución a sequedad, en un vidrio de reloj, y la película así obtenida se calentó a 65,0^oC durante 5 horas, tras lo cual se ensayó un solubilidad. La película era hinchable, pero completamente insoluble, en NaOH al 3% y en dioxano, incluso a ebullición.

b) con diisocianatos

15 Análogamente a lo que se ha indicado antes, se efectuó una experiencia de reticulación usando como agente de reticulación difenil-4,4'-diisocianato.

c) con etilénimina como agente de reticulación

20 Bajo condiciones similares a las indicadas, antes, se efectuó una experiencia de reticulación mediante sim-trie tiléniminotriazina.

Ejemplos de preparación de matrices

Ejemplo 1

25 Se disolvieron 20 g de un copolímero de acetato de vinilo/ácido crotónico, descrito en el punto E), en 150 ml de dioxano; se añadieron 5 g de un material fotosensible, tal como, por ejemplo, el éster de ácido de naftoquinona-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico con p-terc-butylfenol, y 150 ml de una solución en acetona que contenía 10 g de polimetacrilato de glicidilo (obtenido según las enseñanzas expuestas en la Pa-

30



tente inglesa de la solicitante, nº 1.022.206, Ejemplo 2).

Luego se extendió la solución, por cualquiera de los métodos conocidos, sobre un soporte de aluminio, desengrasado de forma adecuada y graneado por cepillado mecánico, y después se secó en una cámara con ventilación, a de 60 a 90°C, para obtener una capa seca que tenía un recubrimiento de aproximadamente 2,5 g/m²,

El material sensible así obtenido se mantuvo luego en una estufa a 55,0°C durante 8 días, para completar la reacción de reticulación. Después se expuso una muestra, poniéndola detrás de un original transparente, y luego se reveló con una solución acuosa de fosfato trisódico al 6%.

Así se obtuvo una matriz que tenía una imagen en relieve de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

Ejemplo 2

A 25 g de copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico, del punto E), disueltos en 350 ml de dioxano, se añadieron 5 g del material fotosensible, de la clase de las naftoquinonadiazidas, del Ejemplo 1, y luego 5 g de óxido de trimetiletiléniminofosfina.

La solución resultante se extendió luego sobre un soporte de aluminio tratado de forma adecuada, y luego se secó a de 80 a 90°C, para obtener una película seca que tenía un recubrimiento de 2,3 g/m². Después de mantener durante 3 días a 55°C, una muestra de este material se expuso detrás de un original transparentes, y luego se reveló con una solución acuosa de fosfato trisódico al 3%. Se obtuvo una imagen en relieve de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.



Ejemplo 3

Se disolvieron 25 g de copolímero de acetato de vinilo/monoftalato de vinilo, del punto A), en 350 ml de dioxano al que se habían añadido 5 g del anterior material fotosensible y 5 g de una solución al 75% de un triisocianato obtenido por condensación de 1,1-trimetilolpropano con 2,4-toliléndiisocianato. La solución así obtenida se extendió sobre un soporte de aluminio, y luego se secó a 80 a 90°C , para obtener una capa seca que tenía un recubrimiento de $2,2$ a $2,4 \text{ g/m}^2$,

Después de secar en una estufa a 55°C durante 6 días, para completar la reacción de reticulación, el material se expuso de la forma usual, y se reveló con una de las soluciones reveladoras usuales de que se dispone en el comercio, que comprende silicato y fosfato sódico.

Se obtuvo una imagen en relieve de excelentes propiedades y gran aptitud de recepción de tinta.

Ejemplo 4

Se disolvieron 29 g de un copolímero de acetato de vinilo/monoftalato de vinilo, obtenido por un procedimiento similar al descrito en el punto A), pero que tenía un contenido de COOH igual a 5,6% en 300 ml de dioxano al que se habían añadido 5 g del anterior material fotosensible y 0,6 g de óxido de trimetiléniminofosfina.

La solución así obtenida se extendió sobre un soporte de aluminio tratado de forma adecuada, y secado, para obtener una capa seca a $55,0^{\circ}\text{C}$ durante 10 días, el material se expuso de la forma usual, y se reveló con una de las soluciones reveladoras de que se dispone en el comercio, que comprende silicato y fosfato sódico. Se obtuvo una imagen en relieve de



excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

Ejemplo 5

5 Se disolvieron 20 g de copolímero de acetato de vinilo/monoftalato de vinilo, del punto A), en 250 ml de dioxano, se añadieron 5 g del anterior material fotosensible y 0,6 g de un copolímero de metacrilato de glicidilo que contenía aproximadamente 75% de metacrilato de glicidilo. La solución así obtenida se extendió sobre un soporte adecuado de aluminio, y se secó de la forma usual. El recubrimiento obtenido fué de aproximadamente 2,5 g/m².

10 Después de secar durante 5 días a 55,0°C, para completar la reticulación, el material se expuso de la forma usual, y se reveló con una solución acuosa de fosfato trisódico al 3%. Se obtuvo una imagen de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

Ejemplo 6

20 Se disolvieron 20 g del copolímero de acetato de vinilo/ácido crotónico del punto E), y 5 g del anterior material fotosensible en 300 ml de dioxano, y se añadieron 10 g de óxido de trietiléniminofosfina. La solución así obtenida se extendió sobre un soporte de aluminio adecuado, por uno de los métodos usuales. Después de secar durante 7 días a 55,0°C, una muestra del material así obtenido se expuso de la forma usual, y se reveló con el revelador de la composición indicada en el Ejemplo 1.

25 Se obtuvo una imagen de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

Ejemplo 7

30 A 25 g del copolímero de acetato de vinilo/ácido metacrílico del punto F), disueltos en 300 ml de dioxano, se añá-



dieron 5 g del anterior material fotosensible y 5 g de poli-
metacrilato de glicidilo. La solución resultante se extendió
después sobre un soporte adecuado de aluminio, por uno de los
métodos usuales.

5 Después de secar durante 5 días a 60,0°C, una mues-
tra del material así obtenido se expuso de la forma usual, y
se reveló con una solución acuosa de fosfato trisódico al -
3%.

10 Se obtuvo una imagen de excelentes propiedades y
buena aptitud de recepción de tinta.

Ejemplo 8

15 Siguiendo el método descrito en el ejemplo preceden-
te, se preparó una matriz, pero usando como agente reticulador
5 g de un metacrilato de glicidilo/acrilato de butilo que con-
tenía 73% de metacrilato de glicidilo.

Ejemplo 9

20 Se disolvieron 25 g del copolímero de acetato de
vinilo/ácido crotónico del punt E), y 5 g del material foto-
sensible usual, en 300 ml de dioxano, y se añadieron 10 g de
copolímero de metacrilato de glicidilo/acrilato de butilo,
que contenía 59% de monómero epoxídico.

25 La solución así obtenida se extendió luego sobre un
soporte adecuado de aluminio, por uno de los métodos conoci-
dos. Después de secar y exponer, una muestra del material se
reveló con uno de los reveladores conocidos, obteniendo una
imagen de excelentes propiedades.

Ejemplo 10

30 A 12,5 g del copolímero de acrilonitrilo/ácido me-
tacrílico del punto C), disueltos en 300 ml de DMF, se aña-
dieron 5 g del compuesto diazo fotosensible usual, y 2,5 g de



un copolímero de metacrilato de glicidilo/acrilato de butilo que contenía 73% de monómero epoxídico. La solución así obtenida se extendió sobre un soporte adecuado de aluminio, y se secó de la forma usual. El recubrimiento obtenido fué de aproximadamente 2,5 g/m². Después de secar a 55,0°C durante 5 días, para completar la reticulación, el material se expuso de la forma usual y se reveló con una solución acuosa de fosfato trisódico al 3%. Se obtuvo una imagen de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

10

Ejemplo 11

Siguiendo el método del ejemplo anterior, se preparó una matriz, pero usando como resina un copolímero de acrilato de etilo/ácido acrílico preparado por un procedimiento similar al indicado en el punto B), pero con un contenido de COOH igual a 12,46%.

15

Se obtuvo una imagen de buenas propiedades.

Ejemplo 12

Se disolvieron 12,5 g del copolímero de acrilato de etilo/ácido acrílico del punto B), y 5 g del material fotosensible usual, en 300 ml de DMF, y se añadieron 3,5 g de copolímero de metacrilato de glicidilo/acrilato de butilo que contenía 59% de metacrilato de glicidilo. La solución resultante se extendió sobre un soporte de aluminio adecuado, por el método conocido, para obtener una capa seca con un cubrimiento de 2,4 g/m².

25

Después de secar durante 1 semana a 55,0°C, una muestra del material se expuso y reveló con una solución de fosfato trisódico, de la forma usual.

Se obtuvo una imagen de buenas propiedades.

30

Ejemplo 13



Se disolvieron 56 g del copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico del punto E), junto con lo g del compuesto diazo fotosensible usual, en 400 ml de dioxano, y se añadieron 4,3 g de naftaleno-1,5-diisocianato.

5 La solución así obtenida se extendió luego sobre un soporte de aluminio tratado de forma adecuada. Después de secar durante 1 semana a 55,0°C, una muestra del material se expuso de la forma usual, y se reveló con una solución acuosa de fosfato trisódico al 3%. Se obtuvo una imagen de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

10

Ejemplo 14

Se preparó una matriz de impresión en offset, siguiendo el método del ejemplo precedente, pero usando como agente de reticulación difenilmetano-4,4'-diisocianato. Se obtuvo una imagen de buenas propiedades.

15

Ejemplo 15

Siguiendo el método de los ejemplos precedentes, se preparó una matriz usando como aglutinante el copolímero de acetato de vinilo/ácido acrílico del punto D), y como agente de reticulación un copolímero de metacrilato de glicidilo/acrilato de butilo, que contenía 59% de metacrilato de glicidilo.

20

Después del tratamiento usual de secado acelerado, exposición y revelado, se obtuvo una imagen en relieve de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

25

Ejemplo 16

Se disolvieron 67 g del copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico del punto E), en 1000 ml de dioxano seco, y se añadieron 13,5 g del material fotosensible usual y 15,5 g de una solución al 75% de un triisocianato obtenido por conden-

30



sación de 1,1,1-trimetilolpropano con 2,4-toliléndiisocianato.

La solución así obtenida se extendió luego sobre un soporte de aluminio tratado de forma adecuada, y luego se secó a de 80 a 90° C, para obtener una capa que tenía un recubrimiento de 2,2 a 2,4 g/m².

Después de secar a 60,0° C durante 5 días, el material se expuso de la forma usual, y se reveló con las soluciones alcalinas usuales. Se obtuvo una imagen de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

Ejemplo 17

Se disolvieron 76 g del copolímero de acetato de vinilo/ácido crotónico del punto E), en 1000 ml de dioxano seco, y luego se añadieron 27 g del compuesto diazo fotosensible - usual, y 33 g de una solución al 20% de 4,4',4"-trifenilmetano-triisocianato en dicloruro de metileno.

La solución resultante se extendió de la forma usual. Después de secar a 60,0° C durante 5 días, el material se expuso y reveló de la forma usual.

Se obtuvo una imagen de excelentes propiedades y buena aptitud de recepción de tinta.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Italia, los días 2 de noviembre de 1.965, con el nº 25/93 y 18 de octubre de 1.966, con el nº 42242 A/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Procedimiento para preparar matrices presensibilizadas, positivas de impresión offset, según el procedimiento de diazotipia, donde el material o materiales fotosensibles están en presencia de una resina o mezcla de resinas, insoluble en la solución alcalina usualmente empleada en los procedimientos de diazotipia, en los tratamientos de revela-
- 10 do, pero, sin embargo, permeable para dichas soluciones.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dichas resinas insolubles en álcali pero permeables al álcali comprenden uno o más polímeros que contienen en su molécula grupos carboxilo repetidos, reticulados en la capa por acción
- 15 de uno o más agentes de reticulación.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, donde, como agentes de reticulación, se hace uso de compuestos que contienen en su molécula dos o más grupos isocianato.
- 20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde, como agentes de reticulación, se hace uso de compuestos que contienen en su molécula dos o más grupos 1,2-epóxido.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde, como agentes de reticulación, se hace uso de compuestos que contienen en su molécula dos o más grupos etilénimino.
- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde dicho agente de reticulación es el compuesto de condensación de 1,1,1-trimetilolpropano con 2,4-toliléndiisocianato.
- 30 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, donde



dicho agente de reticulación es un homopolímero o copolímero de metacrilato de glicidilo.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, donde dicho agente de reticulación es óxido de trietiléniminofosfina.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, donde la reacción de reticulación tiene lugar in situ, a temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y una menor que la temperatura de descomposición del compuesto diazo empleado.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, donde la relación entre material fotosensible y aglutinante está comprendida entre 1 parte de compuesto diazo y 1 parte de aglutinante, a 1 parte de compuesto diazo y 10 partes de aglutinante.

15 11.- Procedimiento para preparar matrices presensibilizadas positivas de impresión offset.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que sehan especificado.

20 Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu
Pro. Edoe