



20 AE

336736

336736

Nº 336.736

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Postfach 9165 -- D-6202 WIESBADEN-BIEBRICH,

ALEMANIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN MATERIAL

COPIATIVO PARA LA PRODUCCION FOTOMECANICA

DE CLISES".

Prioridad: Patente Alemana n.º K. 58.406 del 12-2-1966  
IXa/57 d

336736

26



1 Es conocido el empleo de cuerpos de la clase de las quinon-(1,4)-diazidas o iminoquinon-(1,4)-diazidas, conocidas también -  
por el nombre de p-quinondiazidas o p-iminoquinondiazidas, en calidad  
5 de sustancias fotosensitivas en capas copiativas que, adheridas a -  
portadores de capa, por ejemplo, sobre planchas o láminas de metal o  
material sintético, o bien sobre papel, son utilizadas para la confección  
fotomecánica de clisés. Estos cuerpos formados por las quinon o  
iminoquinon-(1,4)-diazidas, difícilmente solubles en agua, son aplicados  
10 en forma disuelta sobre los correspondiente portadores de capas, o bien se mezcla la solución con un formador de película soluble en el disolvente en cuestión, por ejemplo, una resina natural o sintética. La solución fotosensitiva, una vez aplicada sobre el portador de capa, se deja secar y se expone fotográficamente, convenientemente por el procedimiento de contacto, debajo de un modelo transparente;  
15 una vez efectuado el revelado de la capa expuesta, al que puede seguir eventualmente un tratamiento con un mordiente, queda listo el clisé para ser entintado con una tinta grasa de imprenta y para la impresión.

20 En la exposición fotográfica de las capas copiativas a base de p-quinondiazidas o p-iminoquinondiazidas, se producen en los lugares afectados por la luz productos de transformación de las p-quinondiazidas o p-iminoquinondiazidas, que se diferencian poco en cuanto a color de las quinondiazidas que no han reaccionado. Debido a la falta de una variación de color claramente perceptible, se dificulta  
25 grandemente el reconocimiento de defectos de la reproducción de la imagen, que hagan precisas correcciones. Asimismo resulta difícil distinguir un material ya expuesto de otro sin exponer, lo que al existir una gran acumulación de trabajo, puede originar errores con una pérdida considerable de tiempo y eventualmente un aumento notable de  
30 los costes. De lo expuesto se desprende la necesidad de disponer de

336736

20



1 una masa copiativa que, sin más ni más, deje apreciar inmediatamente  
si ha tenido lugar una exposición, es decir, sin que para ello sean  
necesarios tratamientos engorrosos o ensayos con aparatos, pudiendo  
verse también en un material copiativo fabricado con dicha masa co-  
5 piativa, si ha sido expuesto ya fotográficamente o no.

El objeto del invento es un procedimiento para obtener un  
material copiativo para la confección fotomecánica de olisés, en es-  
pecial los destinados a la impresión en relieve, la impresión en hue-  
cograbado o la impresión plana, aplicándose a un soporte de capa una  
10 solución que contiene uno o más cuerpos de la clase de las benzoqui-  
non-(1,4)-diazidas o iminobenzoquinon-(1,4)-diazidas en calidad de  
capa que contiene la sustancia fotosensitiva, secándose la solución  
aplicada caracterizándose el procedimiento por el hecho de  
que en la solución aplicada está contenida además una sustancia or-  
15 gánica, preferentemente de color, que varía su color al actuar rayos  
de luz actínicos sobre la solución secada.

La exposición fotográfica del material copiativo obteni-  
do conforme al invento permite, sin necesidad de ningún otro trata-  
miento, obtener una reproducción bien perceptible del modelo, en la  
20 que los posibles defectos son bien visibles, pudiendo hacerse oportu-  
namente los retoques necesarios.

Las explicaciones siguientes para una mejor comprensión  
del invento, se refieren tanto a p-quinondiazidas, como también a -  
p-iminoquinondiazidas de la serie benzólica, a pesar de que ya no se  
25 mencionan en ellas expresamente las p-iminoquinondiazidas (imonoqui-  
non-(1,4)-diazidas.

Como sustancias orgánicas de color a agregar conforme al  
invento a las soluciones de base de p-quinondiazidas, son apropiados  
los cuerpos capaces de variar de color al pasar de una forma no po-  
30 lar a una forma polar. A manera de ejemplo se citan, y se emplean -



336736

2

1 también preferentemente, azocompuestos, colorantes de estireno, co-  
lorantes de trifenilmetano, ftaleinas, por ejemplo, aminoazobenzol,  
4'-aminodifenil- <4 azo 4 >-naftilamina-(1); 2-[4'-N, N-dimetila-  
minoestireno]-quinolina; la sal ácida simple de la base 4,4',4''-  
5 trisdimetilaminotrifenilcarbinólica (violeta cristal); el ácido 3,3'-  
dibromo-4,4'- $\alpha$ -trioxi-2,2',5,5'-tetrametil-trifenilmetanosulfónico-  
(2'') (azul de xileno); el cloruro 3,7-bis-dimetilaminofenotiónico  
(azul de metileno). El técnico en la materia no tendrá dificultad en  
determinar la composición más ventajosa en cada caso para la capa.

10 También los colorantes conocidos como indicadores acidimétricos reaccionan en las masas copiativas a base de p-benzoquinon-  
diazida, cambiando de color al ser expuestos fotográficamente. A es-  
te respecto no parece tener importancia la zona de virado del indica-  
dor, puesto que resultan efectivos conforme al invento, tanto los in-  
dicadores que viran en la gama muy ácida, tal como el amarillo meta-  
15 nílico (véase Schultz, "Farbstofftabellen", edición 7ª, tomo 1 nº169)  
(pH = 1,2 - 2,3) como también los indicadores actuantes en la gama  
fuertemente básica tal como la timolftaleína (véase Schultz, "Farbs-  
toff-tabellen" edición 7ª, tomo 1, nº 879) (pH = 9,3 - 10,5) y la -  
20 fenolftaleína (véase Schultz, "Farbstofftabellen", edición 7ª, tomo  
1 nº 879) (pH = 8,3 - 10), y asimismo los representantes de las ga-  
mas intermedias.

25 Por lo general se emplean en la solución aplicable con-  
centraciones de colorantes de entre 0,01 y 5%, preferentemente de en-  
tre 0,05 y 2%. En la capa copiativa pueden ya cantidades muy peque-  
ñas de colorantes producir el efecto conforme al invento. Así, por -  
ejemplo, se produjo dicho efecto ya en un material, que en la capa -  
copiativa únicamente contenía 0,5% en peso con relación a la cantidad  
de p-quinondiazida. En la práctica se emplean normalmente 1 a 100% en  
30 peso del colorante con relación a la p-quinondiazida, si bien pueden

336736



1 utilizarse también con éxito cantidades sustancialmente mayores de -  
colorante. Así, por ejemplo, se obtuvo un clisé utilizable con un ma-  
terial que contenía 400% en peso de colorante y se produjo en efecto  
conforme al invento.

5 Mediante la exposición de un material copiativo de p-ben-  
zoquinondiazida débilmente coloreado y producido conforme al invento  
debajo de un modelo, se obtiene una imagen clara del modelo. Sin la  
adición de acuerdo con el invento, no es perceptible, o bien tan solo  
dificilmente, la reproducción del modelo de modo que el invento repre-  
senta un progreso notable.

10 Las soluciones a aplicar conforme al invento pueden con-  
tener además de la manera en sí conocida, resinas, plastificantes y  
otras adiciones y medios auxiliares usuales para capas fotosensitivas.  
Como portadores de capa se utilizan las planchas de un solo metal co-  
nocidas en la técnica de la reproducción, incluso con superficies tra-  
tadas previamente de manera oportuna, tales como planchas de aluminio  
15 o de cinc, así como también placas de varios metales, tales como de  
aluminio y cobre, de aluminio, cobre y cromo, de acero, cobre y cromo,  
y también láminas de papel, láminas de material sintético o láminas -  
recubiertas.

20 La aplicación al soporte de capas se realiza de la manera  
en sí conocida, por ejemplo, mediante aplicación con rodillo, por in-  
mersión o pulverización.

25 Hasta ahora únicamente se conocen capas copiativas nega-  
tivas que cambien de color al ser expuestas fotográficamente, que con-  
tienen compuestos de diazonio de acción curtiende sobre coloides, los  
denominados diazos de curtido. Ahora bien, las capas de diazos de cur-  
tido adolecen del inconveniente de conservarse mal sobre metales, en  
especial sobre aluminio, y de que son poco adhesivas. Este inconvenien-  
te tiene que ser salvado de manera complicada, aplicando una capa in-  
30

336736



1       termedia entre el aluminio y la capa de diazo de curtido. Las p-ben-  
zoquinondiazidas se adhieren bien, incluso sin esta capa intermedia,  
y pueden almacenarse sin inconveniente. Por consiguiente ofrecen una  
ventaja técnica con relación a las capas de diazos de curtido.

5               También parece ser que en el material copiativo a base de  
p-benzoquinondiazida, producido según el invento, el cambio de color  
de la sustancia orgánica adicional, originado por los rayos de luz,  
está basado en una reacción química desconocida. En las capas de dia-  
zos de curtido se basa la variación de color en un desplazamiento del  
10       valor pH, que tiene lugar debido a la liberación de ácido durante la  
reacción a la luz de la sal de diazonio (compárese "Liebigs Annalen  
der Chemie", tomo 557, página 241. En presencia de ácidos o agua se  
adiciona el anión u OH<sup>-</sup> al núcleo, en lugar del nitrógeno saliente;  
con ello quedan libres iones H<sup>+</sup>). Este desplazamiento del valor pH ha  
15       cia una gama más ácida puede ser comprobado también midiendo el va-  
lor pH de una solución acuosa de sal de diazonio antes y después de  
la exposición.

      En el material copiativo obtenido de acuerdo con el in-  
vento, que contiene p-benzoquinondiazida, no se ha podido explicar -  
20       todavía la reacción que tiene lugar a la luz con la materia orgánica  
adicional coloreada. A base del mecanismo de la reacción no puede -  
apreciarse un desplazamiento del valor pH, tal como creen posible  
sus y colaboradores en su publicación en "Liebigs Annalen der Chemie",  
tomo 598, página 123.

25       Ejemplo 1º:

      Una hoja de aluminio asperizada por vía mecánica, se re-  
cubre con una solución de glicolmonometiléter, que contiene disueltos  
1% de 2-[2'-etoxinaftil-(1')] -aminosulfonil-benzoquinon-(1,4)-diazida-  
da-(4), y 0,1% de 4'-aminodifenil- < 4 azo 4 > -naftilamina-(1), se-  
30       cándose la solución aplicada de la manera conocida. Una vez seca, se

336736

20 A30



1 expone la hoja así recubierta, debajo de un modelo.

La capa que contiene la p-quinondiazida, muestra en los lugares afectados por la luz una imagen de tono azul, con valores de color invertidos respecto a la imagen del modelo.

5 Para obtener un clisé destinado a la impresión plana, se revela la capa expuesta con una solución al 30% de trifosfato sódico y se entinta con tinta grasa.

Ejemplo 2º:

10 Una solución de glicolmonometiléter que contiene 1,3% de 1-[4'-metilfenilsulfonil]-imino]-2-[2'',5''-dimetilfenil]-amino-sulfonil]-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4), 0,3% de una resina novolaca con un grupo carboxilo (resina novolaca modificada de la manera conocida mediante condensación con ácido cloroacético) y 0,3% de ácido 3,3'-dibromo-4,4'- $\int$ -trioxi-2,2',5,5'-tetrametil-trifenilmetano sulfónico-(2'') (= azul de xileno), se aplica sobre una hoja de aluminio asperizada por vía mecánica. Una vez seca la solución aplicada, se expone la capa fotosensitiva debajo de un modelo. Los lugares de la capa no afectados por la luz permanecen de un color rojo violeta, mientras que el fondo de la imagen queda aclarado.

20 Si después se elimina la capa de la hoja de aluminio en los lugares no afectados por la luz, tratando para ello la cara cubierta con la capa con un revelador alcalino acuoso, preferentemente un revelador acuoso conforme a la patente nº 1.193.366 que contenga 1% en peso de metasilicato sódico en combinación con 0,01 a 0,05% en peso de hidróxido de estroncio, entonces se obtiene un clisé para la impresión plana.

25 En lugar del azul de xileno, pueden emplearse con buen resultado en la solución sensibilizadora anterior amarillo metanflíco (véase Schultz, "Farbstofftabellen", edición 7ª, tomo 1, nº 169), N-N-dimetilamino-azobenzol. 4'-aminodifenil- < 4 azo 4 > -naftalina-

30



336736

1 mina-(1) o 3; 5', 3", 5" -tetrabromo-fenolsulfonftaleina (0,2%) (- azul de bromofenol).

Ejemplo 3º:

5 Una solución de glicolmonometiléter que contiene 1,8% de 2-[N-naftil-(2')-aminosulfonil]-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4), 1,0% de una novolaca con un punto de ablandamiento de 100 - 200° C según Krämer, Sarnow, Nagel, por ejemplo, el producto obtenible en el comercio bajo la denominación de Liacin O, y 0,5% de ácido 1-naftilamino-  
10 < 2 azo 1 > -benzol-4,4'-disulfónico, se aplica de la manera conocida sobre una hoja de aluminio asperizada por vía electrolítica, y se deja secar la solución aplicada. De la placa seca, y mediante exposición de un modelo negativo, se obtiene una imagen positiva de color pardo rojizo.

15 Revelando a continuación la capa expuesta con un revelador alcalino acuoso, por ejemplo, el explicado detalladamente en el ejemplo 2º, se obtiene una plancha para impresión offset, con la que se puede imprimir una vez entintada con tinta grasa.

Ejemplo 4º:

20 Una solución que contiene 1% de N-etil-N-fenilaminosulfonilbenzoquinon-(1,4)-diazida-(4), 1% de un copolimerizado de estiroil y ácido maleico con un peso específico de 1,14 a 1,16, y 0,3% de 4'-metoxi-dimetilaminoazobenzol en glicolmonoetiléter, se aplica sobre una hoja de papel apropiada para su empleo como clisé, a saber, por ejemplo una hoja provista conforme a las indicaciones de la patente  
25 americana nº 2.534.588 con un revestimiento de un aglutinante coloidal hidrófilo, en el que está disperso un pigmento inorgánico finamente pulverizado, y se deja secar la solución fotosensitiva aplicada. La hoja, una vez expuesta la capa debajo de un modelo negativo, presenta una imagen positiva claramente teñida.

30 Tratando la capa expuesta de la hoja con una solución -



336736

1 al 0,5% de fosfato trisódico y entintándola con una tinta grasa, se obtiene un clisé para impresión offset.

Ejemplo 5º:

5 Sobre una hoja de papel recubierta de aluminio, se aplica una solución de glicolmonometiléter que contiene 1,5% de 1-[4'-metilfenil-1'-sulfonil)-imino]-2-[2"-etil-fenil)-amino-sulfonil]-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4), 0,7% de resina novolaca con un punto de fusión de 75-83°C, y 0,2% de dietilamino-azobenzol. Después se seca la solución aplicada, se expone la cara recubierta del material  
10 fotosensitivo debajo de un modelo negativo, mostrando en los lugares afectados por la luz una imagen positiva clara, de color rojo.

Tratando la hoja expuesta de la manera citada en el ejemplo 2º, se obtiene un clisé para impresión plana.

Ejemplo 6º:

15 Sobre una placa de cinc granulada se aplica una solución de glicolmonometiléter, que contiene 1% de 2-[N-naftil-(2')-amino-sulfonil]-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4), 0,3% de una resina novolaca que contiene un grupo carboxilo, y 0,5% de 2-[4'-N,N-dimetilaminoestiril]-quinolina, y se deja secar la capa aplicada. Al exponerse la  
20 capa debajo de un modelo negativo, se produce una imagen positiva de un color violeta fuerte.

Si se revela la capa expuesta con un revelador alcalino, por ejemplo, con el revelador descrito detalladamente en el ejemplo 2º, entonces se obtiene un clisé positivo para la impresión offset.

25 Ejemplo 7º:

Sobre una placa trimetálica de aluminio, cobre y cromo, se aplica una capa de una solución de glicolmonoetiléter que contiene  
30 1,3% de 1-[4'-metilfenil-1'-sulfonil)-imino]-2-(2",5"-dimetil-fenilaminosulfonil)-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4), 1% de una novolaca con un grupo carboxilo, y 0,1% de 4-dimetilamino-4'-acetaminoazobenzol.



336736

1 La capa aplicada se deja secar y se expone debajo de un modelo positivo. Se produce así sobre la placa una imagen negativa del modelo, de un color violeta azulado.

5 La capa expuesta se trata de la manera conocida con un revelador alcalino, con lo que el metal queda al descubierto en los lugares no afectados por la luz. Mediante un mordiente del cromo se elimina la capa metálica superior, llegándose hasta el cobre en los lugares puestos al descubierto. Los lugares de la capa aplicada primitivamente, que fueron teñidos en color violeta azulado al ser expuestos a la luz y que habían permanecido hasta ahora, se eliminan -  
10 con etilacetato, de modo que el cromo puesto ahora aquí al descubier- to representa la superficie acuifera del clisé positivo para la im- presión offset.

Ejemplo 8º:

15 Sobre una placa de cinc se aplica una solución de glicol- monometiléter que contiene 5% de 2-[N-naftil-(2')-aminosulfonil]-ben- zoquinon-(1,4)-diazida-(4), 1,8% de acetato de polivinilo de un peso molecular de 150.000 y una gama de ablandamiento de entre 115-135º C conforme al método de anillo y bola, 0,1% de 2-[4'-N,N-dimetilaminoes-  
20 tiril]-quinolina y 0,1% de N,N-dietilamino-azobenzol. La capa aplica- da se deja secar y se expone debajo de un modelo negativo. La capa - muestra en los lugares afectados por la luz una imagen de color vio- leta rojizo.

25 Se revela la capa expuesta de la manera usual con un re- velador alcalino acuoso, por ejemplo, con el revelador descrito de- talladamente en el ejemplo 2º y conforme a la patente nº 1.193.366, y la placa se calienta entonces durante 5 minutos a 180ºC, y se trata con un mordiente, de la manera usual, para convertida en un clisé po- sitivo para la impresión en relieve.

30 Ejemplo 9º:

336736



1 Con la solución de 4 g de [4'-metilfenil-1<sup>a</sup>-sulfonil)-  
imino]-2-[2''-etilfenil-amino-sulfonil]-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4),  
2 g de resina novolaca y 0,4 g de 4'-metoxi-4-dimetilamino-azobenzol  
5 en 100 c.c. de glicolmonometiléter, se revisten una placa o un cilin-  
dro de cobre, tratados previamente de la manera usual para recibir la  
capa. Una vez seca la capa aplicada, se expone ésta debajo de una -  
diapositiva fotográfica, obteniéndose una imagen negativa del modelo  
claramente perceptible, de un color pardo rojizo.

10 La capa expuesta se revela con un revelador alcalino acuo-  
so, tal como se ha indicado en los ejemplos precedentes, y seguida-  
mente se muerden la placa o el cilindro de cobre con una solución de  
tricloruro de hierro. Después se elimina la capa del portador de capa  
así mordido, empleando para ello un disolvente orgánico, por ejemplo,  
15 acetona, obteniéndose un clisé positivo para huecograbado, con el que  
se puede imprimir después de limpiarse el cobre.

Ejemplo 10<sup>o</sup>:

Una hoja de papel se recubre con una capa como en el ejem-  
plo 4<sup>o</sup> de más arriba, si bien con la diferencia de que la solución -  
aplicada contiene 1,6% de la p-benzoquinondiazida indicada en el ejem-  
20 plo 4<sup>o</sup>, 0,4% de la resina de novolaca modificada indicada en el ejem-  
plo 2<sup>o</sup>, y 0,008% del colorante 4-metoxi-4-dimetilamino-azobenzol. Una  
vez expuesto el material así fabricado, se obtiene sobre él una imagen  
visible. El revelado para la obtención del clisé, se lleva a cabo con  
una solución acuosa al 0,1% de fosfato trisódico.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita debe-  
rá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener un material copiativo  
para la producción fotomecánica de clisés, en especial los destina-  
30 dos a la impresión en relieve, en huecograbado o la impresión plana,



336736

1 aplicándose a un soporte de capas una solución que contiene uno o va-  
rios cuerpos de la clase de las benzoquinon-(1,4)-diazidas o iminoben-  
zoquinon-(1,4)-diazidas como substancia fotosensitiva, y secándose la  
5 solución aplicada, caracterizado por el hecho de que en la solución  
aplicada, está contenida además una substancia orgánica, preferente-  
mente de color, que varia su color al actuar rayos de luz actínicos  
sobre la solución secada.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha  
de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO  
10 PARA OBTENER UN MATERIAL COPIATIVO PARA LA PRODUCCION FOTOMECANICA DE  
CLISES".

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografía-  
das.

15 Madrid, 11 de Febrero de 1.967

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

20

25

30