

342356



PATENTE DE INVENCION

FMC No. 5269

342356

Memoria Descriptiva

sobre:

"Método de producción de una placa de imprimir litográfica presensibilizada".

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE. - UU. de A.

Esta solicitud se relaciona con -
el arte de imprimir y está dirigida particularmente
a placas para uso de impresión litográfica, caracteri-
zándose porque las placas en bruto pueden almacenarse
5. durante largos períodos de tiempo conservando su fo-



tosensibilidad, pudiéndose convertir no obstante mediante simples técnicas, similares a las actualmente usadas para la preparación de placas de imprimir litográficas, en tales placas, que se caracterizan por una marcada definición y por una vida muy prolongada en servicio, del orden de 100.000 a 500.000 impresiones y más.

De acuerdo con la presente invención, se aplican revestimientos fotosensibles que comprenden un prepolímero de un éster aril-alilo dotado de más de un grupo alilo, que es soluble en disolventes y sólido a temperaturas ambientes y que, debido a su bajo contenido en monómero, experimenta muy poca contracción al enlazarse transversalmente de modo adicional por radiación actínica, y un agente sensibilizador que, tras absorber radiación actínica a temperatura ambiente, acelera la polimerización de dicho prepolímero, a placas básicas cuya superficie puede tratarse por técnicas ordinarias para producir una superficie hidrofílica, siendo las resultantes estructuras muy útiles como placas de imprimir litográficas presensibilizadas.

El polímero totalmente curado es altamente organofílico, y receptivo a las tintas y sorprendentemente, y de manera completamente inesperada, muestra excelente resistencia a la abrasión, siendo capaz de resistir centenares de miles de impresiones en una típica operación de impresión en offset. Además, estas composiciones prepolímeras ésteres aril-alilos son sorprendentemente resistentes a la polime-

342356

27 JUN 1957



- rización en almacenamiento, a pesar del hecho de que pueden convertirse rápidamente al estado insoluble - por radiación actínica, de manera que hay muy poca tendencia a que los revestimientos se endurezcan y se -
5. insolubilicen durante prolongados períodos de almacenamiento. Esto permite la producción de placas de - imprimir litográficas presensibilizadas, que sean estables en almacenamiento durante largos períodos de tiempo y al mismo tiempo capaces de producir placas
10. con muy larga vida en la prensa, generalmente equi-valentes en su rendimiento a las mejoras placas lito-gráficas de profundo ataque químico corrientemente - disponibles, que requieren unos métodos de producción mucho más difíciles y costosos.
15. El constitutivo básico del reves-timiento fotosensible es un propolímero de un éster aril-alilo dotado de dos o más grupos alilos, en combinación con un agente iniciador o sensibilizador. El grupo arilo puede ser un anillo simple (por ejem-
20. plo, fenilo, cianurato) o un anillo condensado (por ejemplo, naftilo). Típicos de los monómeros que pueden usarse para producir los deseados prepolímeros son, por ejemplo, el isoftalato de dialilo, el tereftalato de dialilo, cianurato de trialilo, melitato de tria-
25. lilo, piromelitato de tetraalilo y compuestos simila-res.
30. En la fabricación de prepolímeros, los materiales monómeros son polimerizados en forma convencional para producir en el monómero una solu-ción de un polímero soluble, hasta un punto próximo

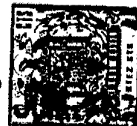


- a la gelación, que ocurre cuando el peso molecular - del polímero llega a un punto en el que resulta insoluble en el monómero. Estas soluciones polímeras - (denominadas "dopes") son luego separadas en una fracción prepolímera soluble en disolventes y monómero.
5. Esto puede hacerse por tratamiento con un disolvente que disuelva al monómero mientras precipita el polímero o por otros medios que dejen un prepolímero soluble sustancialmente libre de monómero. Un método
10. típico de separación de tales polímeros se describe en la patente estadounidense nº 3.030.341, de Willard, publicada el 17 de abril de 1.962. Estos prepolímeros son sólidos que contienen poco o ningún monómero; pueden almacenarse indefinidamente en esta forma, puesto que requieren catalizadores y calor o luz actínica para convertirlos al estado insoluble.
- 15.

- A fin de obtener revestimientos - que polimericen con la suficiente rapidez en presencia de luz actínica para resultar comercialmente útiles,
20. es necesario añadir al prepolímero un agente sensibilizador que absorba radiación actínica de modo - que se disocie en radicales libres que aceleren una completa polimerización del prepolímero. El agente sensibilizador puede consistir en éteres de benzoína,
25. tales como éter metílico de benzoína; benzofenonas - p,p'-sustituídas, tales como 4,4'-bis(dimetilamino) benzofenona y 4,4'-bis-(dietilamino)benzofenona; ó - bis(1-antraquinonil-amino)antraquinonas, tales como 1,4-bis(1-antraquinonil-amino)antraquinona y 1,5-bis
30. (1-antraquinonil-amino)antraquinona, y combinaciones

342356

27



- de ellos. Otros agentes sensibilizadores útiles incluyen quinonas polinucleares, tales como 1,2-benzantraquinona y 2-metil-antraquinona; quinonas mononucleares, tales como 2,5-difenil-p-quinona; alfa-dicetonas aromáticas, tales como bencilo; compuestos aril-metilenodioxilos sustituidos, tales como piperonal, piperofina, 3,4-metileno-dioxicalcona y 5,6-metileno-dioxihidrindona-1; beta-naftoselenazolinias sustituidas, tales como 1-metil-2-acetil-metileno-beta-naftoselenazolina; beta-benzotiazolinias sustituidas, tales como 3-metil-2-benzoil-metileno-benzo-tiazolina; beta-naftotiazolinias sustituidas, tales como 1-metil-2-benzoil-metileno-beta-naftotiazolina; antronas, tales como la antrona; benzantronas, tales como benzo-2-etilbenzantrona y 7-H-benzo(de)antracen-7-ona; y azabenzantronas, tales como 2-ceto-3-metil-1,3-diazabenzantrona.

- La concentración de sensibilizador en la composición fotosensible depende del compuesto polímero sensible, es decir el prepolímero aril-poliálilo presente. En el caso del prepolímero de isoftalato dialílico, puede usarse del 1 al 20%, y preferiblemente el 1,5% en peso, respecto al prepolímero, de 1,4-bis(1-antraquinonil-amino)antraquinona. Algunos sensibilizadores, tales como las benzofenonas p,p'-sustituidas, por ejemplo la 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, en una cantidad inferior al 1,5%, causan un considerable incremento en la sensibilidad respecto a la luz actínica. El sensibilizador es excitado por la radiación actínica y, a su vez, inicia la polimerización. El mecanismo de la reacción se -

342356

27



supone consiste en que el sensibilizador es disociado en radicales libres mediante la radiación actínica o energía que absorbe y los resultantes radicales libres inician el enlace transversal del pre-polímero para hacerlo insoluble.

5.

La adición del sensibilizador a los prepolímeros alilos incrementa su reactividad a los rayos actínicos hasta 100 a 200 veces. Al exponerse, las películas polimerizan con la suficiente rapidez para que puedan usarse en procedimientos convencionales de producción de placas.

10.

El uso del prepolímero sustancialmente libre de monómero asegura que el revestimiento sensible a la luz, una vez libre del disolvente usado para extenderlo como una película, produzca un revestimiento no adherente, que no se contraiga durante el enlace transversal e insolubilización del prepolímero cuando se expone a los rayos actínicos. Como resultado, puede asegurarse una fiel reproducción de la obra de arte usada en la preparación de una placa.

15.

20.

25.

30.

Los adjuntos dibujos son útiles - pasa seguir los procedimientos usados en la producción de placas de imprimir litográficas a partir de los materiales básicos. En estos dibujos, la figura 1 muestra la placa al comienzo de la operación de producción de la misma, con un negativo fotográfico por encima de ella. La figura 2 muestra la placa después de la exposición y antes de la retirada de la película prepolímera soluble y no endurecida. La



342356

27 JUN

figura 3 muestra la placa después de que ha sido desguarnecida, lista para entintar. La figura 4 muestra la placa lista para la prensa.

- En la práctica de esta invención,
5. se usa un material básico, cuya superficie puede sensibilizarse para aceptar las soluciones acuosas usadas para mantener limpias las áreas no activas de las placas litográficas convencionales durante la operación de litografiado. Los materiales preferidos son
 10. superficies metálicas muy delgadas, en particular de aluminio y zinc, que son generalmente granuladas químicamente o mecánicamente, de manera que retengan el fluido acuoso de una manera más satisfactoria. Es esencial, para prolongadas operaciones, el uso de una
 15. placa metálica. Cuando no se desean operaciones largas, se han usado papel revestido y varios plásticos y láminas. Aunque las composiciones fotosensibles de la invención pueden aplicarse directamente al material básico, puede conseguirse una más firme adherencia
 20. al mismo del revestimiento fotosensible interponiendo una capa aglutinante o intermedia entre la superficie del material básico y el revestimiento fotosensible. Tales capas han de exhibir una fuerte afinidad respecto a la superficie del material básico y al revestimiento fotosensible. Al mismo tiempo, han de ser capaces
 25. de aceptar las soluciones acuosas comúnmente usadas para mantener limpias las áreas inactivas de las placas litográficas convencionales durante la operación de litografiado. Los materiales que hemos
 30. observado poseen las características antes señaladas



342356 27 JUN. 1967

en un grado notable, son capas intermedias formadas de polímeros de úrea-formaldehído, la capa anodizada sobre placas de aluminio anodizado y revestimientos diazo del tipo descrito en la patente estadounidense nº 2.714.066.

5.

La placa, con o sin una capa intermedia, es luego revestida con una delgada película del deseado prepolímero en un adecuado disolvente orgánico usando cualquier técnica que produzca una película uniforme. Estos prepolímeros son solubles

10.

en tolueno y otros hidrocarburos halogenados aromáticos, cetonas y determinados disolventes ésteres. Puede usarse cualquier disolvente que disuelva los ingredientes y pueda separarse fácilmente. Una vez separado el disolvente de la película, queda una placa

15.

presensibilizada que puede almacenarse indefinidamente bajo condiciones normales de almacenamiento y convertirse mediante tratamiento en placas de imprimir terminadas, a conveniencia del usuario. Estas placas

20.

comprenden una delgada lámina de material cuya superficie está adaptada para su tratamiento a fin de tomar una solución neutralizadora litográfica y una película del prepolímero de ésteres aril-alilos que tengan dos o más grupos alilos, y contengan un agente

25.

fotosensibilizador en concentración suficiente para hacer rápidamente a la película fotosensible.

30.

Como se muestra en la figura 1, se coloca en posición un negativo 10 del tema a imprimir con la placa, que comprende una base 12, una capa intermedia óptica 14 y la capa prepolímera sensibiliza

342356



5. da 16. Se expone la placa a luz actínica a través del negativo durante tiempo suficiente para endurecer la película prepolímera, en cuyo punto la placa se encuentra tal como se muestra en la figura 2, con porciones 18 endurecidas por la luz en las que el negativo era transparente, y con porciones solubles por disolventes, donde el negativo era opaco.

10. A veces es deseable poner una pequeña cantidad de colorante en el revestimiento para su uso al seguir el ulterior tratamiento. Este colorante puede ser sensible a la luz si se desea, de manera que tras la exposición las porciones del revestimiento endurecidas por la luz sea visibles y puedan compararse con el negativo.

15. La siguiente operación del proceso es el desguarnecido de la película prepolímera soluble y sin endurecer. Esto puede hacerse con cualquiera de los disolventes usados para producir la solución prepolímera en primer lugar. Si se usa una película intermedia insoluble en agua, es buena práctica usar un disolvente que disuelva igualmente a esta película.

20. La elección de disolvente depende de la preferencia del operador. Es ventajoso, en algunos talleres litográficos, usar disolventes orgánicos que hiervan a temperaturas relativamente elevadas y que sean solubles en agua. Como variante, se usa un tanque de revelado con un disolvente volátil no inflamable. Un disolvente preferido para la primera técnica es el fosfato de tetrahidrofurfurilo.

25. 30.



Otros excelentes disolventes para revelado incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, cetonas, los ésteres de éteres glicólicos, tales como los ésteres "Cellosolves" y "Carbitol"; y emulsiones de disolventes hidrocarburos en agua.

5.

Después del revelado de la imagen por desguarnecido, la placa se encuentra en la condición mostrada en la figura 3. Debe observarse en todas las figuras que el grosor de las películas está muy amplificado, usándose preferiblemente películas muy delgadas del orden de unas cienmilésimas a unas diezmilésimas de pulgada.

10.

Después de que la placa ha sido desguarnecida, está generalmente húmeda, con un agua fuerte standard, así denominado, para placa, que comprende agua con productos químicos que atacan muy ligeramente el metal de la placa, produciendo una superficie 20 químicamente atacada que retiene agua. Esta placa puede ser entintada y la película de tinta 22 se adherirá fácilmente a la superficie del polímero endurecido, permitiendo la protección de la placa. En este punto, éste se halla lista para su colocación en la prensa y utilización.

15.

20.

25.

Los siguientes ejemplos típicos de la invención se ofrecen a modo de ilustración y no con carácter limitativo.

EJEMPLO 1

Se prepara como sigue una formulación típica para solución de revestimiento fotosensibilizada, empleada para la producción de placas de -

30.

imprimir: **342356** 27 JUN. 1957

12 g de prepolímero de isoftalato dialílico
(Dapon M)

55 g de xileno

33 g de Pentoxone (4-metoxi-4-metil-pentano
na-2)

0,1 g de bencilo

0,1 g de cetona de Michler

0,4 g de xantona.

- El prepolímero se disuelve en el xileno y se refina la solución para separar fracciones insolubles por filtración o centrifugación. Se disuelven en el Pentoxone los fotosensibilizadores, bencilo, cetona de Michler y xantona. Entonces queda lista para su uso la solución de revestimiento.
- 5.

- Esta solución es aplicada a una lámina de aluminio mediante técnica de revestimiento - por rotación, para producir un revestimiento uniforme de 0,1 milésima de pulgada de grosor. Tras la evaporación de parte del disolvente, la placa es calentada a 51.7°C durante 5 minutos para separar la mayor parte del disolvente residual. Después de enfriar, se observa el revestimiento fotosensible como película seca e incolora sobre la superficie metálica.
- 10.
- 15.

- La placa revestida es manipulada bajo iluminación de reducida intensidad, convencionalmente usada en los talleres de producción de placas.
- 20.

Se cubre la placa con una máscara negativa o transparencia en forma de película y se expone a través de la máscara a un arco de carbono,



342356 27 JUN 1957

- vapor de mercurio u otra fuente de luz ultravioleta. Después de la exposición, se revela la placa para separar el polímero no endurecido cubriendo la placa con xileno, 1,1,1-tricloroetano, cetona metil-etílica, tricloroetileno o mezcla de disolventes similares.
5. Se deja un tiempo de contacto de un minuto aproximadamente, antes de que elimine el disolvente de revelado con agua. En este momento es visible la imágen, compuesta de la resina endurecida por la luz. La imágen de polímero endurecido es hidrofóbica y exuda agua, mientras que la placa metálica de la que ha sido separado el polímero fotosensible y soluble está totalmente humedecida con agua. Después del enjuagado, se retira el sobrante de agua y se cubre luego la placa con una solución convencional de goma arábica y ácido fosfórico diluido. Luego puede frotarse sobre la placa una tinta de revelado a base de aceite que humedezca o tenga afinidad respecto al polímero endurecido, para mostrar la imágen a efectos de corrección de pruebas. El resultado es una placa limpia, definida y libre de sedimentos, que puede usarse para realizar múltiples impresiones por el procedimiento de impresión litográfica.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Una placa construída como queda - descrito, con una imágen compuesta de líneas, semitonos y áreas de tinta tamizadas, se utilizó para imprmir en una prensa litográfica en offset. Al término de la operación, después de haberse obtenido 250.000
30. impresiones claras y definidas, el único desgaste -

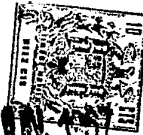
342356



observado fué cierto aguzamiento de la estructura del punto, sin desconchamiento ni desprendimientos de la estructura de la imágen.

EJEMPLO 2

5. Un segundo tipo de placa consiste en una intercalación de aluminio, un revestimiento "substrato", un revestimiento diazo fotosensible y finalmente un revestimiento de prepolímero fotosensible de isoftalato dialfílico.
10. Se preparó una plâca básica, como en la patente estadounidense nº 2.714.066, limpiando una placa de aluminio de superficie lisa con solución de fosfato trisódico, que fué luego neutralizada con ácido nítrico diluído y enjuagada con agua. Luego -
15. se trató la lámina con silicato sódico acuoso y se lavó de nuevo, recubriéndose luego con una resina diazo (p-diazodifenil-amina-formaldehído) inicialmente soluble en agua y sensible a la luz. Seguidamente se recubrió la placa con la solución de xileno del ejemplo 1 de igual modo que en este ejemplo.
20. Los revestimientos alilos y diazos son fotosensibles. Tras su exposición a la luz bajo un negativo tamizado, ambas capas se endurecen. El compuesto diazo sin endurecer permanece soluble en -
25. agua. Para revelar la placa expuesta, se vierte sobre ella una emulsión de la siguiente composición y se aplica sobre su superficie con una esponja:



342356 27 JUN 1957

- Disolvente hidrocarburo aromático
(B.R. 250-35-2F. K.B. No. 80-90) 25 partes
- Agua 75 partes
- Triton N-100
(nonil-fenil-poliétoxi-etanol) 3 partes

Unos minutos de revelado de esta manera es suficiente para retirar los materiales foto sensibles no endurecidos. Después de un breve enjuagado con agua, se aplica una solución de goma acidificada sobre la placa. Luego se aplica tinta para -

5. mostrar la imagen de imprimir.

En este ejemplo, se observa un medio para proporcionar el revelado, que resulta tan -

10. fácil y convencional como el usado para una placa de diazo presensibilizada de manera normal. Sin embargo, esta placa presenta todas las ventajas de la resistencia química y a la abrasión, debido a su capa superficial de prepolímero alilo endurecido. Aunque el

15. revestimiento diazo es sensible al vapor de agua durante su almacenamiento, la nueva placa no experimenta esta desventaja porque la capa diazo está protegida contra condiciones húmedas por una capa de revestimiento alilo.

EJEMPLO 3

20. Se preparó una solución presensibilizada de prepolímero de melitato trialílico de la manera indicada para el isoftalato dialílico en el -

25. ejemplo 1. Después de aplicar este revestimiento a un sustrato de aluminio, se expuso a través de una cuña inclinada y la placa expuesta fué tratada median



342356^{27 JUN 1962}

- te revelado como se describe en el ejemplo 1 y frota da con tinta negra de pre-impresión. Se obtuvo un número de guía de sensibilidad de 8 en un minuto de exposición en un confeccionador de placas Nu-Arc Modelo FT18A.
- 5.

EJEMPLO 4

- Se utilizó el mismo procedimiento con prepolímero de cianurato de tri-alilo. La solución de revestimiento sensibilizada se preparó como en el ejemplo 1. La exposición de la placa, el revelado y el tratamiento siguieron el procedimiento del ejemplo 1.
- 10.

- Se obtuvo un número de guía de sensibilidad de 11, al exponerse bajo las condiciones del ejemplo 3, indicando que este revestimiento es algo más sensible a la luz que el usado en el citado ejemplo.
- 15.

EJEMPLO 5

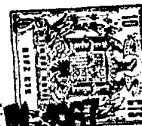
- Se preparó una solución prepolímera fotosensibilizada, con los siguientes materiales:
- 20.

12,00 g de prepolímero de tereftalato dialílico
40,00 g de xileno
12,00 g de Pentoxone
0,08 g de 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona
0,40 g de benzofenona
0,30 g de bencilo.

El prepolímero de tereftalato de dialilo fué disuelto en el xileno y la pentoxona y se filtró la solución a través de un embudo Buchner con un medio filtrante de dicalita, hasta aclararse.

342356

27 JUN 1967



Luego se sensibilizó la solución

- mediante adición de la 4,4'-bis-dimetil-amino-benzofenona, bencilo y benzofenona. La solución fué aplicada como revestimiento por flujo sobre una lámina de aluminio de 6 x 6 pulgadas, se dejó secar y luego se secó en un horno durante 10 minutos a 43,3-46,1°C. -
5. Una exposición de 3 minutos con una lámpara de vapor de mercurio de 400 watos, G.E. tipo H400 ASA Code H-11S, a 18 pulgadas de distancia y con un reflector -
10. cónico, produjo una imagen satisfactoria.

EJEMPLO 6

- Se reprodujo el ejemplo 5 empleando prepolímero de piromelitato tetra-alílico en lugar del prepolímero de tereftalato dialílico. El prepolímero de piromelitato tetraalílico produjo una imagen satisfactoria con rapidez algo mayor.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 5 de julio de 1.966, bajo el número Ser. No. 562.691, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España so-
- 20.
- 25.
- 30.

342356

- 17 -

27 JUN. 1951



bre: "METODO DE PRODUCCION DE UNA PLACA DE IMPRIMIR LITOGRAFICA PRESENSIBILIZADA"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Método de producción de una placa de imprimir litográfica presensibilizada, caracterizado porque sobre una placa básica capaz de tornarse hidrofílica, al tratarse con solución de aguafuerte convencional para placas litográficas, se aplica una composición de revestimiento fotosensible
10. que comprende un prepolímero de un éster aril-alilo que tiene más de un grupo alilo, siendo dicho, prepolímero un material soluble en disolventes, que es sólido a temperatura ambiente y que experimenta muy poca contracción al enlazarse transversalmente por radiación actínica, y un agente sensibilizador que, al
15. absorber radiación actínica a temperatura ambiente, acelera la polimerización de dicho prepolímero.
20. 2ª.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero es derivado de isoftalato dialílico, tereftalato dialílico, cianurato trialílico, melitato trialílico o piromelitato tetraalílico.
25. 3ª.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente sensibilizador es una mezcla de bencilo, cetona de Michler y xantona, y la base es de aluminio.
30. 4ª.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica una capa de diazo sensibilizada entre la base y la composición de revestimiento prepolímera.

342356

27



5^a.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la producción de una placa de imprimir en offset, una placa de imprimir presensibilizada como arriba se expone a radiación actínica a través de un negativo durante un tiempo suficiente para convertir la porción expuesta de la película a la condición insoluble en disolventes, tratándose la película con un disolvente que separe la porción no endurecida de la película y tratándose luego la placa con aguafuerte para placas litográficas y tinta, a fin de producir una placa de imprimir terminada, que comprende porciones impresoras de polímero insolubilizado y porciones no impresoras constituidas por placa básica atacada al aguafuerte.

15. 6^a.- Método de producción de una placa de imprimir litográfica presensibilizada; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

EMC CORPORATION,

2 JUN. 1967

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

Firma: J. G. Rodríguez Ruiz

342356



FIG. 1.

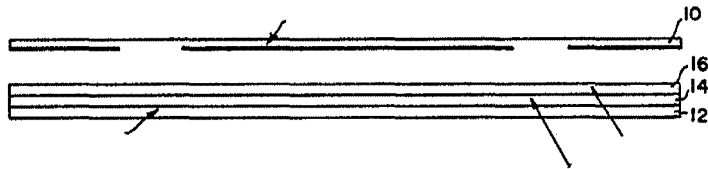


FIG. 2.

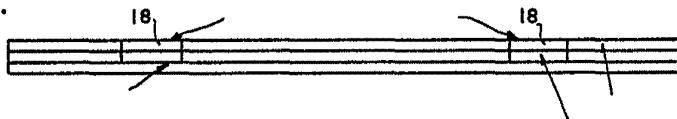


FIG. 3.

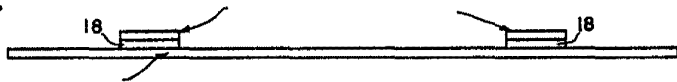
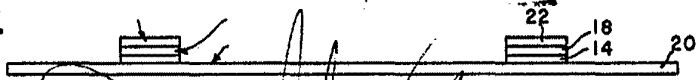


FIG. 4.



ESCALA
1:1

27 JUN 1957

A GOMEZ ACEBO Y MODET
E: p: Firmado: F. Hernández Ruiz