



29

No. 357.653

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Rheingaustrasse 190-196 - 6202 WIES-

BADEN-BIEBRICH - ALEMANIA

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDI-
MIENTO DE FABRICACION DE CLISES".

Prioridad: Patente alemana K 63 250 IXa/57d del 31-8-67.

MJ/S



1 El invento se refiere a un clisé con una capa fotoacti-
va, que contiene un compuesto halogenado orgánico de acción
fotolítica y que, al ser expuesta fotográficamente, varía su
solubilidad en los lugares afectados por la luz, de modo que
5 mediante un tratamiento con un disolvente apropiado, se pue-
den eliminar las zonas no expuestas, y el clisé puede ser
transformado, según la clase del portador y el grueso de la
capa, en una plancha para impresión offset o en una plancha
de relieve.

10 Son conocidos clisés con capas copiativas fotopolimeri-
zables, que contienen compuestos polimerizables con doble en-
lace olefínico, así como componentes que desencadenan su po-
limerización al ser expuestos a la luz.

15 La fotosensibilidad de estas capas no siempre es sufi-
ciente, de manera que ha sido propuesto llevar a cabo la po-
limerización fotográfica de la capa copiativa bajo exclusión
de oxígeno. Este método, no obstante, es oneroso y complicado,
por lo que es aplicado a disgusto.

20 Son conocidos asimismo sistemas fotosensitivos, que tan-
sólo son afectados poco, o incluso nada, en su fotosensibili-
dad por el oxígeno del aire. A este particular son de señalar
los sistemas con compuestos halogenados fotoactivos que, co-
mo sustancias polimerizables, contienen N-vinilaminas, N-vi-
nilamidas y N-vinilimidias. Como sustancia empleada preferen-
25 temente, se puede citar el N-vinilcarbazol. Para después de
la exposición obtener una imagen visible del modelo, es pre-
ciso en estas capas conocidas, bien sea calentar, o bien agre-
gar colorantes leucotriarilméticos o bisheteroarilmeta-
nos, o bien bases colorantes cianfínicas o merocianfínicas. Me-
30 diante estas adiciones se eleva por lo general considerable-

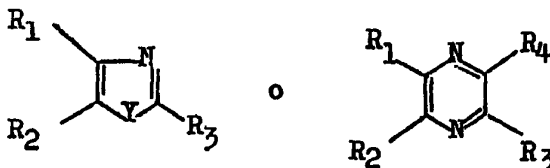


1 mente la fotosensibilidad. El inconveniente de estos siste-
mas estriba en su escasa capacidad de almacenaje en la oscu-
ridad. Las capas polimerizan lentamente a temperatura ambien-
te, mas rápidamente a temperatura elevada, y ya al cabo de
5 un tiempo muy breve no pueden ser reveladas totalmente.

La capa impresora conforme al invento consiste en un
compuesto C-vinílico y compuestos halogenados fotoactivos,
y aporta una mejora de las deficiencias señaladas anterior-
mente.

10 El objeto del invento es un clisé con capa fotopolime-
rizable, que está caracterizado por el hecho de que la capa
contiene un compuesto halogenado orgánico excitable por via
fotoquímica, y un compuesto de las fórmulas generales si-
guientes:

15



en las que

R_1 y R_2 son iguales o distintos y significan arilo o heteroi-

20

lo, que eventualmente están sustituidos, o bien son
eslabones de un anillo aromático o pirídínico, mien-
tras que

R_3

es $-CH=CH_2$ ó $-RCH=CH_2$ con R = arileno, naftileno o
heteroileno, y

25

R_4

es igual a R_3 , o bien arilo o heteroilo, que even-
tualmente pueden estar sustituidos, y

Y

significa NH, S, Se, O.

30

En las tablas I y II se han indicado algunos posibles
compuestos fotosensitivos, heterocíclicos y con contenido -
de grupos vinílicos, que proporcionan resultados especialmente

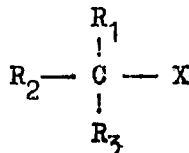


1

buenos conforme al invento.

Como compuestos halogenados orgánicos excitables por vía fotoquímica, en sí conocidos, deben entenderse los de la fórmula general siguiente:

5



10

pudiendo X representar cloro, bromo o yodo, y pudiendo R₁, R₂, R₃ ser iguales o distintos, y significar cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alcoholilo que eventualmente puede estar sustituido por cloro, bromo o yodo, arilo, aralcoholilo, alqueni-
lo o un grupo heterocíclico.

15

Dentro de esta clase designada en general de compuestos halogenados que desprenden halógeno al ser expuestos a la luz, deben destacarse en especial el tetrabromometano, el pentabromoetano, el yodoformo, la tribromometil-fenilsulfona y la w,w,w-tribromoacetofenona que, en el anillo aromático, está sustituida una o varias veces por halógeno, grupos al-

20

coxi, alcoholilo o nitro, tal como, por ejemplo, la 3-nitro-w,w,w-tribromoacetofenona o la 2,5-dimetil-w,w,w-tribromoacetofenona. Son apropiados asimismo el tetrabromo y el tetrayodopirrol, el tetrayodotiofeno y el tetrabromotiofeno, así como el hexacloroetano y el tetrayodometano. Estos compuestos, que pueden estar contenidos individualmente o mezclados entre sí en la capa fotosensitiva del material copiativo conforme al invento, provocan un aumento de la fotosensibilidad de los compuestos C-vinílicos, ya de por sí fotosensitivos, y proporcionan una imagen visible después de la exposición. En contraposición a las capas con compuestos N-vinílicos, las
25
30
capas con los compuestos C-vinílicos conforme al invento y



1 con los compuestos halogenados son aptas para su almacenaje en la oscuridad.

5 La capa copiativa puede estar compuesta exclusivamente por los compuestos vinílicos heterocíclicos conforme al invento o por sus mezclas, lo que tiene la ventaja de que, mediante revelado con ácidos acuosos diluidos, por ejemplo, ácido fosfórico, se puede conseguir una buena diferenciación entre lugares expuestos y sin exponer. En algunos casos es conveniente incorporar adicionalmente aglutinantes a la capa
10 copiativa. Estos provocan, además de una buena adherencia sobre el portador, el que la capa pueda ser bien revelada. De los aglutinantes se exige que se disuelvan fácilmente en reveladores que no ataquen a la capa expuesta. Como por razones técnicas de impresión se trabaja gustosamente con soluciones
15 de revelado alcalinas, son aglutinantes apropiados los que contienen grupos solubilizantes en álcalis. Tales grupos son, por ejemplo, grupos de anhídridos de ácidos, carboxilos, sulfónicos, sulfonamídicos o sulfonimídicos. Suelen preferirse resinas con índices elevados de acidez, ya que éstas son especialmente fáciles de disolver en soluciones alcalinas. Es
20 pecialmente apropiados han demostrado ser polimerizados mixtos a base de estírol y de anhídrido del ácido maléico.

La proporción de aglutinante puede variar dentro de amplios márgenes; por lo general se consiguen buenos resultados con 0,1 - 2 partes por cada parte de sustancia fotosensitiva.
25

Asimismo se les puede agregar a las capas conforme al invento, a efectos de aumentar su fotosensibilidad, sensibilizadores en sí conocidos, tales como colorantes o mezclas de ellos. Un colorante sensibilizador excelente es la tioflavi-
30



1 na. Pero también el amarillo dianilo 3G y la eosina amarilla
ta pueden ser utilizados perfectamente.

5 A las capas fotopolimerizables conocidas por la biblio-
grafia se les suele agregar frecuentemente humectantes, por
ejem. compuestos no saturados, que contienen al menos dos gru-
pos vinílicos. Tales compuestos han sido descritos, por ejem. en
"Industrial and Engineering Chemistry", tomo 31, nº 12/1949.

10 La adición de semejantes humectantes a la capa copiadora
según invento influye favorablemente sobre su dureza defini-
tiva, de suerte que pueden conseguirse tiradas mas uniformes y mas eleva-
das. La fotosensibilidad de la capa no es afectada por dicha adición.

15 Como portadores para la capa copiativa pueden ser em-
pleados todos los materiales conocidos para este fin, por
ejemplo, los consistentes en metales, papel o láminas de re-
sinas sintéticas. No obstante es posible también emplear la
capa copiativa directamente como clisé, siempre que esté he-
cha como hoja autosustentadora.

20 La confección de los clisés conforme al invento tiene lu-
gar de la manera conocida. Sobre el portador se aplica una so-
lución de los componentes, siendo un disolvente preferente una
mezcla de toluol y de glicol metílico. No obstante, también re-
sultan apropiados otros disolventes usuales para estos fines.

25 La aplicación de la capa se realiza asimismo de la ma-
nera conocida, mediante proyección o aplicación a pincel en
máquinas de recubrimiento con capas.

Las capas copiativas autosustentadoras pueden ser obte-
nidas por el procedimiento de colada o de extrusión.

30 El tratamiento de los clisés conforme al invento tiene
lugar de la manera conocida. Se expone casi siempre en contac-
to, si bien es posible también una exposición epi y diascópica.

El tramado con ayuda de un retículo de contacto o de



28 AB

1 grabado de vidrio, proporciona resultados excelentes. Con preferencia son tratados modelos negativos, puesto que el material copiativo invierte los valores de los tonos y proporciona copias positivas.

5 La gama de radiación del foco luminoso empleado debe estar adaptada a la gama en que la capa presenta el máximo de fotosensibilidad. Como muchos de los compuestos conforme al invento son fotosensitivos especialmente en la gama ultravioleta, se emplean convenientemente focos luminosos tales como
10 lámparas de arco voltaico, lámparas de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes con masas fluorescentes que emitan en especial luz ultravioleta, o también lámparas de efluvios de argón.

15 Después de la exposición, es necesario un revelado, ya que las zonas no expuestas siguen siendo todavía fotosensitivas. Ello se lleva a cabo usualmente de tal modo, que el clisé es frotado con una mezcla de disolventes apropiada, que disuelve las partes no expuestas, pero que no ataca las zonas expuestas. Han demostrado ser ventajosas mezclas de disolventes a base de agua, metanol, glicol etilénico y glicerina,
20 en las que está disuelto metasilicato sódico, o bien reveladores ácidos, tal como ácido fosfórico acuoso.

El uso de reveladores alcalinos o ácidos depende de la composición de la capa.

25 Las zonas de imagen de la capa son hidrófobas después del revelado, y aceptan la tinta de imprenta.

Mediante mordido en uno o dos escalones, pueden confeccionarse clisés de impresión en relieve. Si se espera únicamente una tirada de impresión pequeña, entonces no es preciso exponer la capa copiativa hasta que esté terminada de exponer totalmente.

30 Mediante barnizado con un barniz que prenda únicamente



1 sobre los lugares expuestos, pero no sobre los lugares exen-
tos de imagen, se puede mejorar todavía más el clisé, y con-
seguirse tiradas de impresión más elevadas todavía. Barnices
5 usuales de este tipo han sido descritos, por ejemplo, en la
DAS 1.143.710 y en la patente belga nº 625.787.

El clisé de acuerdo con el invento presenta, además de
las ventajas resultantes de sus compuestos C-vinílicos, de
por sí ya fotosensitivos - tal como ya ha sido mencionado más
arriba poseen éstos una buena fotosensibilidad y en realidad
10 no precisan catalizadores de la fotopolimerización - una fo-
tosensibilidad todavía más aumentada, y proporciona, una vez
expuesto, una imagen visible, lo que es ventajoso especial-
mente al ser empleado en máquinas copiadoras de repetición.
Otra ventaja de la capa fotosensitiva conforme al invento es
15 su buena aptitud de almacenaje en la oscuridad.

Ejemplo 1º

1 g de 2-vinilo-4-(4'-diethylaminofenil)-5-(2"-clorofe-
nil)-oxazol (denominado a continuación abreviadamente "vi-
niloxazol) conforme a la fórmula 3, y 1 g de un polimerizado
20 mixto a base de anhídrido del ácido maléico y estírol (pro-
ducto comercial Lytron 820[®] de la casa Monsanto), fueron
disueltos en 10 ml de toluol y 10 ml de glicol metílico, y
la solución se aplicó, mediante una centrífuga de placas, a
120 revoluciones por minuto, sobre un portador de capa a ba-
25 se de aluminio cepillado, expulsándose el disolvente con un
chorro de aire caliente. Se expuso con una lámpara de arco
voltaico, y seguidamente se eliminó la capa con un revelador
alcalino. El revelador consistió en una solución de metasi-
licato sódico (5 partes en peso) en agua (20 partes en peso),
30 metanol (20 partes en peso), glicerina (20 partes en peso) y

29 ABL



1 glicol etilénico (30 partes en peso). Después de hidrofilar con ácido fosfórico diluido, se entintó con tinta de imprenta. El tiempo de exposición ascendió a 1 - 7 minutos, en intervalos de a 1 minuto. Los clisés que obtenían adicionalmente cada uno de ellos 1 g de los compuestos halogenados indicados en la tabla siguiente, fueron tratados de manera análoga. También en este caso ascendió el tiempo de exposición a 1 - 7 minutos.

10 En la tabla siguiente se indica la aptitud de revelado de las capas, significando una raya (-) que la capa es eliminada totalmente por el revelador del clisé. El signo de interrogación (?) indica que quedan adheridas algunas partes de imagen, mientras que otras son atacadas por el revelador. El signo positivo (+) indica que los lugares de imagen quedan adheridos al clisé, mientras que las zonas exentas de imagen son eliminadas totalmente.

Componentes de la capa	Exposición en minutos						
	1	2	3	4	5	6	7
Viniloxazol Lytron 820 ^(a)	-	-	-	?	?	+	+
20 " " Tetrabromometano	?	?	+	+	+	+	+
" " Tribromometilfenilsulfona	+	+	+	+	+	+	+
" " Yodoformo	?	+	+	+	+	+	+
" " Pentabrometano	?	?	?	+	+	+	+
25 " " 3-nitro-tribromoacetofenona	-	?	+	+	+	+	+
" " 2,5-dimetil-tribromoacetofenona	+	+	+	+	+	+	+

30 La tabla muestra claramente que las capas con compuesto halogenado precisan tiempos de exposición sustancialmente más cortos que las capas sin compuesto halogenado. En los



1 olisés de la fila 1ª no se vé después de la exposición ima-
gen alguna, o bien tan sólo una imagen extremadamente débil.
5 Las capas con compuesto halogenado, por el contrario, pre-
sentan después de la exposición una imagen parda amarillen-
ta hasta pardo rojiza.

Un resultado similar se obtiene suprimiendo el agluti-
nante Lytron^(R) 820, si bien entonces hay que revelar con
ácido fosfórico diluido.

10 Asimismo se obtienen resultados similares al sustituir
el Lytron 820 por otros aglutinantes, por ejemplo, por los^(R)
del tipo ésteres poliacrílicos (nombre comercial Plexigum^(R)
15 MB 319, resinas epoxídicas (nombre comercial Epikotas^(R)
1001, 1007, 1009) o fenolplastos del tipo de las novolacas
(nombre comercial Alnovol^(R) 424).

15 Ejemplo 2º:

0,5 g de 2,3-di-(4-vinilfenil)-quinoxalina (conforme a
la fórmula 17) y 1 g de Lytron 820^(R) fueron diluidos en 25
ml de toluol y 25 ml de glicol metílico; con la solución se
20 recubrió con una capa un clisé de aluminio cepillado, el
clisé fué secado y expuesto con una lámpara de arco voltaico
baj una cuña óptica Kodak de 20 escalones, durante 10 segun-
dos. Después del revelado con el revelador indicado en el
ejemplo 1º y de entintado con tinta de imprenta, acepta el
primer escalón de la cuña débilmente la tinta de imprenta.
25 Si se le agregan a la capa 0,5 g de 2,5-dimetiltribromo-
acetofenona, entonces se distingue en cambio todavía clara-
mente el 4º escalón de la cuña, o sea, que la fotosensibili-
dad de la capa con el compuesto halogenado es considerable-
mente más elevada. También se distingue en este clisé, des-
30 pués de expuesto, una imagen amarilla vigorosa. Las capas

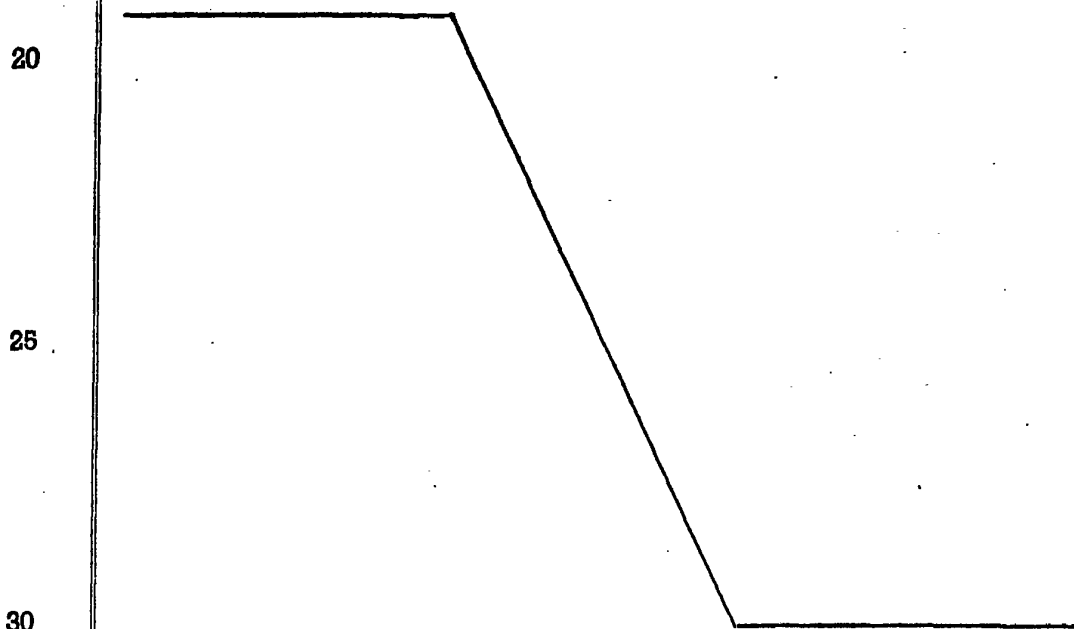


1 exentas de compuesto halogenado no presentan después de la
exposición nada mas que una imagen extremadamente debil.

Ejemplo 3º:

5 Clisés con una capa fotosensitiva consistente en 1
g de viniloxazol (conforme a la fórmula 3) y 0,5 g de 2,5-
dimetil-w,w,w-tribromoacetofenona, fueron almacenados du--
rante 40 dias en una habitación con una temperatura de 40º
y una humedad relativa de 65 %. Al cabo de este tiempo de
10 almacenaje, los clises pudieron ser revelados irreprocha--
blemente y poseían todavía la misma fotosensibilidad en com
paración con clises no almacenados. Resultados similares se
obtuvieron con capas a base de 1 g de un derivado de la qui
noxalina (conforme a la fórmula 17), 2 g de Lytron 820^(R) y
0,5 g de tribromometilfenilsulfona.

15 Por el contrario, los clises con capas a base de
1 g de N-vinilcarbazol, 0,5 g de tribromometilfenilsulfona y
1 g de Lytron 820^(R), ya no pudieron ser revelados limpia-
mente al cabo de aproximadamente 12 horas.



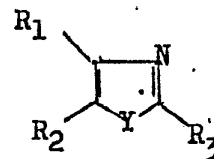


TABLA I

1

5

10

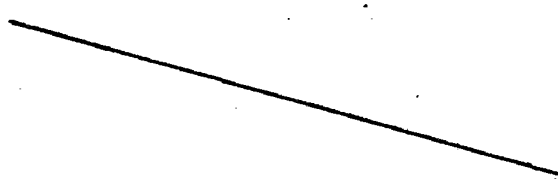
15

20

25

30

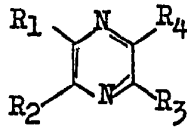
	R ₁	R ₂	R ₃	Y
1			- CH = CH ₂	O
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				S
10				Se
11				NH
12				O
13				
14				
15				



29 AUG 1954
RECEIVED
MAIL ROOM

1

TABLA II



5

	R_1	R_2	R_3	R_4
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				

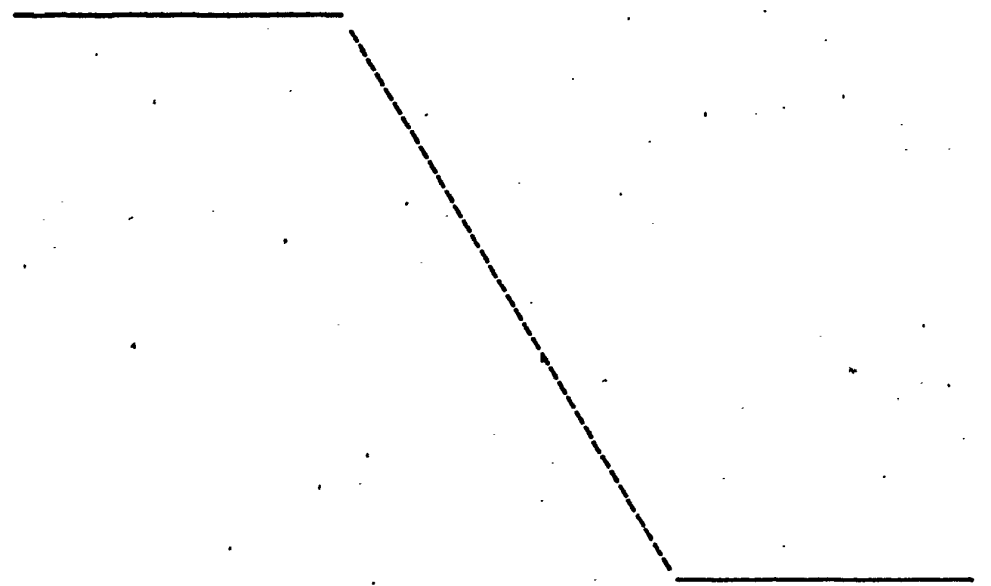
10

15

20

25

30



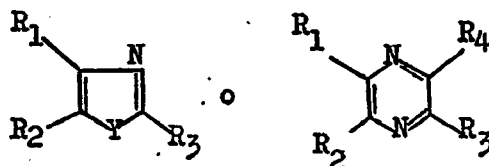


1
5
10
15
20
25
30

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Mejoras introducidas en un procedimiento de fabricación de clisés a partir de una capa fotoactiva aplicada sobre un portador o autoportante, cuya capa contiene un compuesto halogenado orgánico de acción fotolítica, caracterizadas porque se prepara de la manera en sí conocida una capa a partir de una solución mediante secado, cuya capa contiene en calidad de sustancia disuelta uno o varios compuestos de la fórmula general siguiente:



en las que

R₁ y R₂ son iguales o distintos y significan arilo o heteroilo, que eventualmente están sustituidos, o bien son eslabones de un anillo aromático o piridinico, mientras que

R₃ es -CH=CH₂ ó -RCH=CH₂ con R = arileno, naftileno o heteroilenno, y

R₄ es igual a R₃, o bien arilo o heteroilo, que eventualmente pueden estar sustituidos, y

Y significa NH, S, Se, O.

2. Mejoras según reivindicación 1, caracterizadas porque a la solución se añaden aglutinantes y/o humectantes.

3. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE

29 NÚ



1

CLISES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de quince páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 29 Agosto 1968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30