

PATENTE DE INVENCION
=====

Order Letter No. 5315.

358/62



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar una placa
impresora planográfica"

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

=====

Este invento se refiere a la producción de
imágenes de resina termoendurecida útiles como super
ficies impresoras por medio de radiación láser modu-
lada.

5. En el arte fotomecánico es bien conocido el



- procedimiento de formar superficies impresoras por la acción de la radiación actínica sobre materiales fotosensibles. El procedimiento normal consiste en exponer a la acción de la luz a través de una plantilla una capa del material fotosensible que se vuelve duro e insoluble cuando recibe la irradiación. Después de quitar la capa inalterada de las áreas sin exponer, queda un área endurecida correspondiente a la plantilla ó imagen luminosa.
5. El material fotosensible es comúnmente una sustancia resinosa que experimenta degradación en presencia de radiación actínica volviéndose de este modo dura e insoluble. Entre los materiales fotosensibles primitivos de este tipo, que todavía siguen utilizando, se encuentran los coloides bicromados ejemplificados por la goma arábica, gelatina, albumina y similares.
10. En los últimos años se ha prestado una gran atención al uso de composiciones fotopolimerizables. Estas consisten en una mezcla de un compuesto etilénicamente insaturado y un fotosensibilizador que se polimeriza cuando se expone a la luz en presencia del sensibilizador. Las imágenes fotopolimerizadas resultantes se emplean entonces como superficies impresoras.
15. 20.

25. El compuesto etilénicamente insaturado puede ser un monómero ó un material parcialmente polimerizado capaz de experimentar una polimerización complementaria en presencia de luz actínica.

30. El presente invento es un perfeccionamiento en el arte fotolitográfico, que proporciona una nueva técnica para la producción de placas impresoras caracterizado porque se forman superficies impresas polímeras ó resino-



5. sas enfocando un rayo láser modulado ó imagen sobre un material termoendurecible aplicado como recubrimiento sobre una placa de base. El calor generado por el láser en el lugar en que incide sobre el recubrimiento produce un endurecimiento e insolubilización locales. Aplicando un disolvente al recubrimiento irradiado, aquellas porciones del mismo que han quedado muy poco ó nada expuestas a la acción del láser se disuelven dejando una imagen resinosa endurecida donde tuvo lugar la exposición.
10. Después se desensibiliza la placa resultante por un procedimiento normal pudiéndose entintarse ulteriormente y utilizarse para tirar copias impresas. Una prensa de impresión offset es un aparato conveniente para producir copias impresas.
15. Se pueden utilizar diversos tipos de señales para modular el rayo láser para ulterior conversión en un registro visible según el invento. Por ejemplo, se pueden explorar caracteres impresos y convertirse en impulsos eléctricos que sirven como señal para superimposición
20. en el portador láser. De hecho, el presente invento hace posible que la producción de placas impresoras directamente sin necesidad de composición de tipo. Los caracteres y letras manuscritos se exploran electrónicamente y la señal resultante se impresiona en el rayo láser que a su vez se dirige contra un recubrimiento termoendurecible de la manera que se describe en la presente memoria formándose por lo tanto caracteres manuscritos de polímero endurecido que después se convierten en una placa impresora de la que se sacan copias correspondientes del manuscrito
25. original explorado. Otras fuentes de señales, como son
- 30.



las corrientes de salida de computadores y transmisores de televisión, se pueden convertir en superficies impresoras para hacer registros visibles por el procedimiento del invento.

5. Los generadores láser son bien conocidos en el arte de la electrónica y su descripción y construcción se detallan en la literatura técnica. Con el fin de que las imágenes conocidas por el procedimiento del presente invento tengan un grado elevado de resolución, el rayo láser deberá tener un área de corte transversal relativamente pequeña; del orden de unas cuantas micras.

10. Los recubrimientos termoendurecibles utilizados en el invento pueden elegirse entre diversos materiales, tanto naturales como artificiales. Típicamente los recubrimientos termoendurecibles son resinas de ésteres alifáticos termodegradables por la polimerización de un éster alil carboxílico polimerizable de adición que tiene una pluralidad de enlaces alifáticos etilénicamente insaturados, al menos uno de los cuales es un grupo de éster alifático, teniendo la resina una insaturación residual y siendo un material soluble con disolvente sólido a la temperatura ambiente y que experimente muy poco encogimiento cuando se polimerice ulteriormente por medio de calor a la temperatura ambiente.

15. En la lista expuesta a continuación se ilustran materiales de éster alifático que sirven de ejemplo:

- (a) Prepolímeros derivados de ésteres alifáticos de ácidos monobásicos insaturados que tienen ó bien la fórmula general $C_nH_{2n-1}COOR$ ó $C_nH_{2n-1-y}XCOOR$ como son el acrilato de alilo, cloroacrilato de alilo, metacrilato

20.

25.

30.



de alilo, crotonato de alilo, cinamato de alilo, cinamalacetato de alilo, furoato de alilo, y furfurilacrilato de alilo. Se comprenderá que en todas las fórmulas empleadas en la presente Memoria, R es un grupo alilo, n puede ser un número entero de 1 a 17 inclusive, a excepción del caso en que el ácido sea insaturado, en cuyo caso n es 2 a 17, y es 1 ó 2, y X es un grupo halógeno, hidroxilo, fenilo, fenil sustituido ó furfurilo ó un grupo alquilo ó alcoxi que tenga de 1 a 4 átomos de carbono.

- 5.
10. (b) Precopolímeros de ésteres alílicos de ácidos monobásicos no saturados; como son el metacrilato de alilo con butadieno, metacrilato de alilo con metacrilato de metilo, metacrilato de alilo con estireno, metacrilato de alilo con cloruro de vinilideno, crotonato de alilo con metacrilato de metilo, crotonato de alilo con estireno, crotonato de alilo con cloruro de vinilo, crotonato de alilo con acetato de vinilo, crotonato de alilo con cloruro de vinilideno, crotonato de alilo con maleato dietilenglicol, cinamato de alilo con cloruro de vinilideno,
- 15.
20. cinamato de alilo con estireno, cinamato de alilo con cinamato de cinamilo, furoato de alilo con estireno y furoato de alilo con cloruro de vinilideno.

- (c) Prepolímeros derivados de ésteres alílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen dos ó más grupos alilos y que pertenecen a una de las fórmulas generales que siguen: $C_nH_{2n}(COOR)_2$, $C_nH_{2n-1}(COOR)_3$, $C_nH_{2n-y}X_y(COOR)_2$, $C_nH_{2n-1-y}X_y(COOR)_3$, $C_nH_{2n-2}(COOR)_2$; $C_nH_{2n-2-y}X_y(COOR)_2$, y tales como oxalato de dialilo, malonato de dialilo, succinato de dialilo, sebacato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo, tar
- 25.
- 30.



trato de dialilo, carbonato de dialilo, z de dialilo, citrato de trialilo, carbalilato de trialilo, malato de dialilo y citraconato de dialilo.

- (d) Precopolímeros de ésteres alilícos de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen dos ó más grupos alilos, como son el oxalato de dialilo con cloruro de vinilideno, oxalato de dialilo con estireno, malonato de dialilo con cloruro de vinilideno, succinato de dialilo con acetato de vinilo, succinato de dialilo con cloruro de vinilideno, su
5. cinato de dialilo con acetato de polivinilo, adipato de dialilo con cloruro de vinilideno, sebacato de dialilo con cloruro de vinilideno, lameato de dialilo con metacrilato de metilo, maleato de dialilo con estireno, maleato de dialilo con cloruro de vinilideno, y carbonato de dialilo con metacrilato de metilo.
10. 15.

En las series aromáticas se encuentran aquellas resinas de polímero mixto degradable derivadas de ésteres alilícos en las que el ácido es normalmente de la serie de benceno y naftaleno, siendo monómeros típicos el isoftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, cianurato de trialilo, melitato de trialilo, piromelitato de tetralilo, y otros.

20.

En la manufactura de resinas de ésteres alilícos degradables, conocidos también como prepolímeros, los materiales monómeros se polimerizan de un modo normal para producir una solución de un polímero soluble en el monómero hasta un punto próximo a la gelación que tiene lugar cuando el peso molecular del polímero se aproxima al punto en que se vuelve insoluble en el monómero. Estas soluciones de polímero, ó adyuvantes, se separan entonces en una frac

25. 30.

ción de monómero. Esto se efectúa mediante tratamiento con un disolvente que disuelva el monómero al par que precipita la parte polimerizada ó mediante otros medios que dejen un prepolímero soluble virtualmente libre de monómeros. En la Patente estadounidense 3.030.341 se describe un método típico para la separación de dichos prepolímeros degradables.

- Las resinas de éster alílico degradable del invento se utilizan convenientemente con un catalizador de peróxido, y a éste respecto se pueden citar el peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos alifáticos tales como el hidroperóxido de metilo, hidroperóxido de etilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de hexilo, hidroperóxido de octilo, hidroperóxido de transdecalin, hidroperóxido de 1-metilciclopentilo, hidroperóxido de 1,1-dimetil-2-propenilo, hidroperóxido de 2-ciclohexano-1-ilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de tetralin é hidroperóxido de trifetilmetilo; peróxido de la forma ROOR' en la que R y R', que pueden ser iguales ó diferentes, pueden ser un alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo y undecilo; aralquilo tal como bencilo, fenetilo, fenilpropilo, naftiletilo, naftilmetilo y naftilpropilo; arilo tal como fenilo, y naftilo; ácido alifático, tal como acetilo, propionilo, butirilo y valerilo; acilo aromático, tal como benzoilo y naftoilo; ácidos peroxi, incluyendo los ácidos peroxi alifáticos tales como el ácido peracético, ácido perpropionico y ácido perbutírico y ácidos peroxi aromáticos tales como el ácido perbenzoico y ácido perftálico; ésteres de los citados ácidos peroxi; sales de perácido tales como el persulfato de



5. amonio. Tales compuestos son bien conocidos y su descripción y preparación puede hallarse en la literatura dedicada a la química. Un tratado especialmente informativo es el bien conocido "Organic Peroxides" (Peróxidos orgánicos), por Arthur V. Tobolaky y Robert B. Mesrobian, publicado por la Interscience Publishers, Inc. Nueva York, y Interscience Publishers, Ltd. London (1954).

10. Se puede utilizar cualquier cantidad de catalizador pero, en general, se emplea en una cantidad comprendida entre los límites de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6,0% del peso del total; los catalizadores preferidos son el peróxido de dicumilo, perbenzoato de butilo terciario é hidroperóxido de butilo terciario.

15. La mezcla de catalizador de peróxido y resina de éster alílico degradable se aplica convenientemente sobre una placa de base mecánica que puede ser de aluminio ó acero cromado ú otro metal oleóforo. Es preferible emplear chapa de aluminio porque resulta relativamente barata, tiene la rigidez estructural necesaria y se desensibiliza fácilmente para presentar una superficie oleófoba ó que
20. no retiene la tinta. Los expertos en la materia elegirán la combinación particular de materiales base que se ajuste mejor a sus necesidades particulares.

25. Los líquidos utilizados para separar ó disolver la película de resina de éster alílico no endurecida en las áreas sin exponer son con ventaja los disolventes orgánicos de una temperatura de ebullición relativamente elevada del tipo comunmente empleado en la mayoría de los talleres litográficos. Un disolvente de nuestra preferen-
30. cia es el fosfato de tritretahidrofurfurilo aún cuando



1968

5. son disolventes excelentes los hidrocarburos aromáticos y sus derivados clorados tales como el tolueno, xileno, xileno clorado y tolueno clorado, hidrocarburos alifáticos y los derivados clorados de los mismos, por ejemplo, tricloroetileno y tricloroetano; asimismo, las cetonas de temperatura elevada de ebullición y los glicoletelésteres tales como los ésteres de éter monoetílico de etilenglicol (Cellosove) y ésteres de éter monoetílico de dietilenglicol (Carbitol). Tales disolventes pueden utilizarse por sí solos ó en combinaciones mezcladas ó como emulsiones en agua.

10. A continuación se ilustra el invento mediante los ejemplos que siguen que no suponen limitación alguna importante.

15. EJEMPLO 1.-

Se preparó una solución de recubrimiento degradable apropiada para placas impresoras del invento del modo que sigue:

20. 12,0 gramos de prepolímero de isoftalato de dialilo
88,0 " de pentoxona (4-metoxi-4-metilpentanona-2)
0,5 " de peróxido de dicumilo.

25. El prepolímero y el peróxido de dicumilo se disolvieron en la pentoxona y se filtró la solución para separar la fracción insoluble. En algunos casos la purificación se efectúa del modo mejor mediante centrifugación.

30. Después se aplicó el recubrimiento utilizando un recubridor giratorio sobre una chapa de aluminio granulado para producir una capa uniforme que tenía un grosor de 25,4 micras. Después de la evaporación de parte del disolvente, se calentó la placa a 51,6°C durante 5



- minutos para eliminar la mayor parte del disolvente residual. Después de enfriar la placa, el recubrimiento aparece como una película seca sobre el substrato de aluminio. Después se expuso la placa a la acción de un rayo láser modulado por lo que el calor generado por el rayo láser produjo la degradación del recubrimiento ó endurecimiento en las áreas expuestas formando por consiguiente superficies insolubles y endurecidas. El revelado de la placa irradiada se efectuó por inmersión en xileno para eliminar la resina no endurecida ó sin polimerizar correspondientes a las partes sin imagen dejando por lo tanto la placa de base de aluminio cubierta en las áreas de imagen pero desnuda en las zonas carentes de imagen. Después, se aplicó un mordentador de goma fosfórica de sensibilizante, del tipo comúnmente utilizado en la profesión con el fin de hacer hidrófilas las zonas del aluminio carente de imagen, y por consiguiente repelente de la tinta de imprimir. Después se puede insertar la placa revelada en una prensa impresora de offset y tirarse copias.

20. Las placas producidas según el ejemplo arriba descrito sirven para una gran tirada, siendo capaces de producir del orden de 100.000 a 300 000 impresiones.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que utilizaron las siguientes soluciones de recubrimiento:

25.

EJEMPLO 2.-

30.

- 1,5 gramos de prepolímero de metacrilato de alilo
- 2,5 gramos de metilisobutilcetona
- 2,5 gramos de acetato de Cellosolve
- ,03 gramos de peróxido de dicumilo



EJEMPLO 3.-

5. 1,5 gramos de prepolímero de un polímero mixto de cinamato de alilo con estireno.
2,0 gramos de metilisobutilcetona
2,0 gramos de xileno
1,0 de acetato de Cellosolve
0,03 gramos de peróxido de butilo terciario

EJEMPLO 4.-

10. 1,5 gramos de prepolímero de succinato de dialilo
5,0 Gramos de metilisoamilcetona
0,04 gramos de peróxido de butilo terciario

EJEMPLO 5.-

15. 1,5 gramos de perpolímero de un polímero mixto de maleato de dialilo con metacrilato de metilo.
5,0 gramos de acetato de Cellosolve
0,04 gramos de peróxido de butilo terciario

EJEMPLO 6.-

20. 1,5 gramos de prepólímero de maleato de dialilo
5,0 gramos de metilisoamilcetona
0,04 gramos de peróxido de butilo terciario

N O T A

25. 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 ha
30. ce constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 14 de Setiembre de 1967, n^o 667.651, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vi



gor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para preparar una placa impresora planográfica"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para preparar una placa impresora planográfica, caracterizado porque comprende: recubrir un material de base con una resina de éste alílico termodegradable, obtenida mediante la polimerización de un éster carboxílico de alilo polimerizable de adición que tiene una pluralidad de enlaces alifáticos etilénicamente insaturados, al menos uno de los cuales es un grupo de éster alílico, teniendo la resina insaturación residual y siendo un material soluble en disolvente que sea sólido a temperaturas ambientes y que experimente muy poco encogimiento cuando se polimerice adicionalmente mediante calor a la temperatura del ambiente; y un catalizador peróxido que acelere la polimerización de dicha resina de éster alílico degradable; exponer el recubrimiento a la acción de un rayo láser modulado que genera calor en los lugares en que se pone en contacto con el recubrimiento formando por consiguiente una imagen polimerizada endurecida; y revelar el recubrimiento para eliminar las partes no endurecidas del mismo, dejando la imagen polimerizada intacta.

10.

15.

20.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de base es aluminio.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la resina de éster alílico es una resina de ftalato de dialilo.

30.

4.- Procedimiento para preparar una placa im-



presora planográfica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 SEP. 1968

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long vertical stroke.

IMC CORPORATION.

GOMEZ ACEBO Y MODEY
B. B. Firmado: F. Hernández Ruiz