

Nº 361.025

361.025

30 ABR



SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE B-41

SUBCLASE D

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: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION

DE UN PORTADOR DE CAPA APROPIADO PARA

LA CONFECCION DE CLISES DE IMPRESION

PLANA".

Prioridad: Patente alemana K. 64098.
n.º V.Ib/48d1 del 4.12.67
(ahora P 16 21 478.1)



1
5
10
15
20
25
30

El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de un portador de capa para material fotosensitivo apropiado para la confección de un clisé de impresión plana. Esta clase de material posee, como es sabido, una capa copiativa fotosensitiva, con cuya ayuda se genera la imagen impresora por via fotomecánica, y un portador de capa que a partir de la fabricación del material, hasta el momento de ser tratado para convertirlo en el clisé de impresión, lleva la capa copiativa, siendo almacenado con ella hasta la utilización del material y llevando, después de la confección de la imagen impresora, los puntos de imagen de impresión, al mismo tiempo que forma el fondo de la imagen en los lugares exentos de imagen. Por consiguiente se exige de un material fotosensitivo que deba ser apropiado para la confección de un clisé de impresión, por un lado el que los puntos de imagen impresores, revelados a partir de la capa copiativa del material, queden fijamente adheridos a él y, por otra parte, que presente un fondo de imagen hidrófilo y que su acción repelente respecto a las tintas oleófilas de imprenta no pierda eficacia en las múltiples exigencias del proceso de impresión. El portador de la capa tiene por lo tanto que presentar también siempre una estructura de superficie porosa en cierto grado, para que su superficie pueda retener agua suficiente, para que actue de manera repelente en grado suficiente de las tintas de imprenta utilizadas en la impresión.

Es sabido tambien que las capas de óxido de aluminio confeccionadas sobre hojas ó chapas de aluminio mediante oxidación anódica y que tienen un espesor de al menos 0,0002 mm. son extraordinariamente resistentes a la abrasión, y que las hojas de aluminio provistas de una de estas



30 ABR 1970

1 capas de óxido de aluminio, han demostrado ser bien aprove-
chables, entre otras cosas, para la confección de clisés de
impresión, en tanto que con ellas se pueden confeccionar un
5 gran número de copias. Cuando las imágenes de impresión habían
de ser confeccionadas sobre uno de estos clisés de impresión
por vía fotomecánica, representaba en cambio un inconvenien-
te; el que las capas fotosensitivas aplicadas podían pene-
trar demasiado profundamente en la capa porosa de óxido de
10 aluminio, lo que tiene ciertos inconvenientes conocidos. Es-
tos inconvenientes han llegado a ser vencidos entretanto. Pa-
ra este fin la capa de óxido de aluminio ha sido puesta en
contacto con una solución de silicato sódico, con lo que pro-
bablemente se forma una capa de silicato de aluminio. De
cualquier modo se impedía mediante este tratamiento el que
15 las capas copiativas fotosensitivas se hundieran profunda-
mente en la superficie, en medida indeseable. Para el mismo
fin, y conforme a un procedimiento similar, se ha tratado la
superficie de óxido de aluminio con una solución acuosa de
20 cromato amónico o alcalino, oxalato ferriamónico o un colo-
rante, que pueda entrar en una reacción química con las su-
perficie de óxido de aluminio. Ahora bien, estos procedi-
mientos tienen sus inconvenientes. Así, por ejemplo, es ne-
cesario lavar concienzudamente con agua después del trata-
25 miento con silicato alcalino, si la base obtenida ha de ser
provista de una capa fotosensitiva apta para el almacenaje
y almacenada durante largo tiempo en el estado fotosensitivo
así conseguido, sin que pierda sustancialmente en utilidad.
Pero también después del lavado concienzudo con agua, o in-
cluso después de una neutralización con ácidos diluidos, pro-
30 voca la capa de silicato, o quizás los residuos alcalinos



1 que restan de la solución de silicato a pesar del lavado, un
cierto empeoramiento de la propiedad para el almacenamiento.
Si se emplean las soluciones acuosas de cromatos citadas, en-
tonces se ha obtenido una capa intermedia poco hidrófila, cu-
5 yo contenido de cromo repercute perjudicialmente en la capa
fotosensitiva a aplicar, presumiblemente como consecuencia de
su poder oxidante, cambiando la capa de color, lo que empeo-
ra su transparencia a la luz, de modo que la fotosensibili-
dad de la capa es menor. Lo mismo ocurre también en el tra-
10 tamiento de la superficie de óxido de aluminio con una solu-
ción de oxalato ferriamónico, en la que el contenido de hie-
rro puede ser responsable de una coloración oscura. Al em-
plearse soluciones acuosas de colorantes, que reaccionen quí-
micamente con la superficie de óxido de aluminio, se pierde
15 hasta cierto grado la hidrofilia de la capa de óxido de alu-
minio, lo que tiene como consecuencia el que un material pa-
ra clisés de impresión que haya sido confeccionado con un
portador de capa tratado previamente de este modo, tienda más
fácilmente a virar, que un clisé de impresión, cuyo fondo de
20 óxido de aluminio no haya sido tratado con una solución de
colorante de este tipo. También resultan menos fácil de co-
rregir los fondos de óxido de aluminio modificados química-
mente con colorantes.

El propósito del invento es el de, a partir de un proce-
25 dimiento conocido para la fabricación de un portador de ca-
pa, en cuyo procedimiento se dota a una hoja o chapa de alu-
minio con una capa superficial generando para ello mediante
oxidación anódica una capa de óxido de aluminio de al menos
0,0002 mm de espesor y sometiendo esta capa a una reacción
30 química, poner a disposición un procedimiento para la fabri-
cación de un portador de capa con propiedades superficiales



1 más mejoradas todavía, que evite los inconvenientes citados
de los portadores de capa conocidos, o que, al menos, las pre-
sente en menor medida. El objeto del invento es un procedi-
5 miento para la fabricación de un portador de capa del tipo
citado, cuyo procedimiento se caracteriza porque para efec-
tuar la reacción química, se deja actuar una solución de áci-
do polivinilfosfónico sobre la capa de aluminio oxidado anó-
dicamente, de al menos 0,0002 mm de espesor. Para la fabri-
cación del portador de capa conforme al invento, se genera
10 sobre una hoja de aluminio, que puede estar presente en for-
ma de banda de hoja o como pliego cortado a la medida; una
capa de óxido relativamente gruesa, de 0,0002 a 0,01 mm de
espesor, mediante oxidación anódica. Esto se realiza de la
manera conocida, por ejemplo, mediante oxidación anódica en
15 un baño al ácido sulfúrico de 25 % en peso de contenido de
ácido sulfúrico, empleando para ello una corriente de 2 a 6
amperios por cm^2 y 10 a 20 voltios de tensión. La formación
de la capa de óxido tiene lugar, en estas condiciones de pro-
cedimiento, aproximadamente al cabo de 5 a 10 minutos. Se-
20 guidamente se trata la superficie de aluminio así oxidada,
con una solución acuosa de ácido polivinilfosfónico, emplean-
do preferentemente soluciones calientes. El tratamiento con
la solución puede realizarse, por ejemplo, mediante la apli-
cación de la solución con un pincel, una esponja, un dispo-
25 sitivo pulverizador o una centrífuga de placas. Lo más con-
veniente es, por lo general, el sumergir el pliego de hoja o
el rollo desenrollado en una solución acuosa de ácido poli-
vinilfosfónico caliente. El ácido polivinilfosfónico emplea-
do tiene, por ejemplo, un grado de polimerización del orden
30 de 100 unidades, lo que corresponde a un peso molecular del



1 orden de 10.000. En lugar de agua, puede hallar también
aplicación agua mezclada con líquidos orgánicos fácilmente
volátiles, solubles en agua, tales como, por ejemplo, alco-
5 hol etílico, tetrahidrofurano, acetona o acetato metilglicó-
lico. Según la temperatura y la concentración del ácido poli-
vinilfosfónico, el tratamiento dura unos segundos, hasta
varios minutos. En general se elige un tiempo de tratamiento
de 2 segundos a 10 minutos, preferentemente de 30 segundos a
10 5 minutos, a temperaturas de 40 a 95 grados Celsio, emplean-
do soluciones de ácido polivinilfosfónico de aproximadamente
al 0,01 a 2 %. Antes o después, o bien tanto antes como tam-
bién después del tratamiento con el ácido polivinilfosfóni-
co, se puede llevar a cabo, de la manera conocida, un deno-
minado tratamiento "sealing" con agua caliente o vapor de
15 agua, con lo que los poros se cierran parcialmente.

Después de la aplicación de la solución de ácido poli-
vinilfosfónico sobre la superficie de óxido de aluminio, es-
tá ésta húmeda y lleva un exceso de ácido polivinilfosfóni-
co, es decir, de ácido polivinilfosfónico libre, no ligado
20 químicamente por reacción química con la superficie de óxido
de aluminio. Si se quiere seguidamente dotar al portador de
capa con una capa fotosensitiva, que sirve para la genera-
ción de la imagen impresora por vía fotomecánica, entonces
es aconsejable lavar previamente con agua la superficie hu-
medecida por el ácido polivinilfosfónico, y después secarla,
25 para lo cual se aplican ventajosamente temperaturas de 50 a
150 grados Celsio. Ahora bien, si la capa fotosensitiva no
ha de ser aplicada hasta más tarde, entonces es mejor dejar
secar el exceso de ácido polivinilfosfónico sobre la super-
ficie, y no liberar del exceso de ácido polivinilfosfónico
30 la superficie así seca, hasta poco antes de la aplicación de



la imagen aceptante de tinta de imprenta, o poco antes de aplicar la capa fotosensitiva, lavándola para ello con agua.

A pesar de no haber sido demostrado, se supone que el ácido polivinilfosfónico reacciona con el óxido de aluminio dentro de la estructura capilar, formando una capa intermedia hidrófila. Sea como sea, la capa intermedia no se desprende de la superficie al ser ésta frotada con agua, tal como se suele hacer para mantener los clisés húmedos durante la impresión, ni al ser tratada con líquidos reveladores ácidos o alcalinos, tales como los que suelen emplear en el revelado de un material expuesto, a efectos de confeccionar clisés de impresión.

Como capas copiativas fotosensitivas que pueden ser utilizadas sobre el portador de capa conforme al invento, se pueden considerar en general todas las capas conocidas, en las que mediante la acción de luz ultravioleta visible o de luz infrarroja, o bien por medio de la acción de cuerpos caldeados, resulta posible una modificación de sus propiedades químicas o físicas. Muy ventajoso ha resultado, por ejemplo, un material presensibilizado de este modo para la confección de clisés de impresión, en el que sobre el portador de capa se encuentra, en calidad de sustancia fotosensitiva, un éster o una amida de un ácido o-naftoquinondiazidsulfónico o una sal de la p-diazodifenilamina o de uno de sus productos de sustitución del núcleo, o bien un producto de condensación de estas sales de diazonio con formaldehído. También ha dado buen resultado el empleo de las p-quinondiazinas del benzol o de fotoconductores, en calidad de sustancias fotosensitivas. Las capas copiativas pueden naturalmente contener, de la manera conocida, además de las sustancias fotosensitivas, también otros componentes, por ejemplo,



1 resinas, colorantes, plastificantes, etc.

5 El tratamiento con ácido polivinilfosfónico de los portadores de capa consistentes en aluminio y que han de servir para la fabricación de material fotosensitivo destinado a la confección de clisés de impresión, es en sí conocido. También era de suponer que en la aplicación conocida del ácido polivinilfosfónico sobre superficies de aluminio, se trata de un anclaje del ácido polivinilfosfónico por reacción química con una capa de óxido de aluminio producida por el aire y que, como es sabido, se encuentra sobre toda superficie de aluminio que se encuentre en contacto con la atmósfera. Era de esperar, no obstante, el que en el tratamiento de una capa relativamente gruesa de óxido de aluminio, generada por vía anódica, con el ácido polivinilfosfónico que, conforme a su estructura química, ha de ser considerado como una resina vinílica, la superficie porosa de la capa de óxido de aluminio quedara rellena completamente, con lo que habrían de perderse las valiosas propiedades que debe presentar la capa relativamente gruesa de óxido de aluminio como consecuencia de su porosidad, en la sensibilización con capas fotosensitivas. Sorprendentemente no es éste el caso, sino que las valiosas propiedades de la capa porosa relativamente gruesa (más de 20 veces más gruesa que la producida al aire) de óxido de aluminio se conservan, mientras que sus inconvenientes quedan orillados en forma casi perfecta. En cualquiera de los casos resulta que, mediante el tratamiento con el ácido polivinilfosfónico, se mejora incluso sustancialmente la hidrofilia de la superficie de óxido de aluminio, de modo que los clisés de impresión confeccionados con los portadores de capa conforme al invento, no tienden a virar. Como conse-

10

15

20

25

30



1 cuencia de su elevada hidrofilia, los clisés de impresión
pueden ser empleados muy bien en prensas para sacar pruebas,
en las que no tiene lugar una humectación automática de los
5 clisés durante la impresión. Asimismo la superficie de óxido
de aluminio, que tiene carácter anfótero desde el punto de
vista químico, es transformada por el tratamiento conforme
al invento con ácido polivinilfosfónico, en una superficie
de carácter débilmente ácido, lo que tiene la ventaja de que
10 en muchos casos se facilita la eliminación de partes no ex-
puestas de la capa copiativa, a saber, cuando las capas co-
piativas presentan componentes ácidos, tales como, por ejem-
plo, resinas fenólicas o diazocompuestos, convenientemente
ácidos.

15 En los ejemplos siguientes, los datos sobre porcentajes
se refieren al peso.

Ejemplo 1º

20 Una placa de aluminio asperizada por vía electrolítica,
con una capa de óxido de 0,008 mm de espesor, se sumerge 4 min
a 60 grados Celsio en un baño consistente en una solución de
0,1 % de ácido polivinilfosfónico en agua pura. El peso mo-
lecular del ácido polivinilfosfónico es del orden de 10.000.
La placa se lava seguidamente con agua destilada, y se seca
a 100 grados Celsio. A continuación se recubre con una capa
de una solución, que contiene 2 % de éster naftó-
25 quinon-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico de la 2,3,4-trihidro-
xibenzofenona, 5 % de una resina de novolaca y 0,1 % de una
resina de acetato de polivinilo, en etilenglicolmonoetil-
éter. En la resina de novolaca se trata de una resina fenó-
lica neutra del tipo de las novolacas, con una gama de pun-
30 tos de fusión comprendida entre aproximadamente 108 y 118

30



1 grados Celsio, mientras que en la resina de acetato de poli-
vinilo se trata de una resina, cuya gama de ablandamiento
oscila entre 140 y 160 grados Celsio y que, en forma de so-
lución al 20 % en etilacetato, presenta a 20 grados Celsio
5 una viscosidad de 110 a 150 cP. La solución aplicada se seca
con aire caliente.

 El material así obtenido puede almacenarse sin perjui-
cio en la oscuridad durante varios meses, antes de ser em-
pleado. En su empleo se procede, después de haber sido ex-
10 puesto bajo una diapositiva, a frotarse con una solución al
3 % de fosfato trisódico, con lo que las partes expuestas de
la capa se desprenden totalmente. Después de lavado con agua
y frotado con ácido fosfórico acuoso al 1 %, se entinta con
tinta de imprenta grasa. Eventualmente se eliminan totalmen-
15 te por mordiente partes indeseables de la imagen, para lo
cual se aplican unos toques de alguno de los correctores ti-
pográficos usuales. Se obtiene de este modo un clisé de im-
presión offset, del que pueden obtenerse grandes tiradas,
sin que la imagen impresa se haga más débil, y sin que el
20 fondo de la imagen adquiera color.

Ejemplo 2°

 Una cinta de aluminio asperizada por vía electrolítica,
con una capa de óxido de 0,0002 mm de espesor, se hace pasar
en el transcurso de 30 segundos, a 80 grados Celsio, a tra-
25 vés de un baño que es una solución de 1,5 % de ácido polivi-
nilfosfónico y 0,2 % de ácido vinilfosfónico en agua. Des-
pués de lavada con agua y secada, la cinta de aluminio se
recubre con ayuda de un rodillo con una solución fotosensi-
tiva, que contiene disueltas 0,8 partes en peso de un produc-
30 to de condensación a base de formaldehído y cloruro de dife-



30-A

1 nilamin-4-diazonio, y 0,5 partes en peso de acetato de poli-
vinilo en 100 partes en peso de etilenglicolmonometiléter.
La cinta provista de esta capa, se seca en caliente y se cor-
ta en formatos de clisés de impresión. El material de clisés
5 de impresión obtenido, puede ser almacenado en la oscuridad
durante muchos meses, sin que su utilidad empeore notablen-
te.

10 Para la confección de un clisé de impresión, se procede
a exponer bajo un negativo fotográfico una de las placas de
impresión fotosensitivas así obtenida, y seguidamente se re-
vela con una solución acuosa que contiene 4 % de goma arábi-
ga y 2 % de nitrato magnésico. En el revelado se eliminan
totalmente los lugares de la capa no afectados por la luz,
de modo que la superficie de óxido de aluminio puesta al des-
cubierto aparece brillante como la plata. Los lugares de la
15 imagen, endurecidos a la luz, se entintan seguidamente fro-
tando toda la superficie con tinta de imprenta grasa, con lo
que se obtiene un clisé de impresión offset, del que pueden
conseguirse tiradas elevadas, que son de una calidad irre-
prochable.
20

Ejemplo 3º

Una placa de aluminio provista de una capa de óxido ob-
tenida por vía electrolítica, y tratada con ácido polivinil-
fosfónico como en el ejemplo 1º, se recubre con una solución
25 que, en calidad de sustancia fotosensitiva, contiene 2,6 %
de 1- $\frac{1}{4}$ '-metilbenzol-1'-sulfonil-imino-2-(2"-etil-fenilami-
nosulfonil)-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4) y 0,6 % de una re-
sina fenólica neutra pura, no endurecible, del tipo de las
novolacas, con una gama de puntos de fusión de entre 75 y 83
30 grados Celsio, disueltos en etilenglicolmonometiléter. La



1 capa aplicada se seca.

En el empleo, el material así obtenido se frota, una vez expuesto bajo un negativo, con una solución acuosa alcalina que contiene 1,8% de metasilicato sódico y 0,5 % de fosfato trisódico en agua. Las partes de la capa no expuestas, se desprenden con ello. Después de lavarse con agua, se entinta con tinta de imprenta grasa. Se obtiene un clisé de impresión aprovechable para grandes tiradas.

5 Ejemplo 4º

10 Una placa de aluminio tratada previamente como en el ejemplo 1º, se sensibiliza con una solución obtenida a partir de 1,5 partes de agua de amoniaco concentrada, 90 partes de agua, 3 partes de caseina según Hammersten (contiene a lo sumo 2 % de cenizas y como máximo 0,2 % de grasa), una parte de polivinilpirrolidona y dos partes de sodio 4,4'-diazido-

15 estilbena-2,2'-disulfónico.

Para la confección de un clisé de impresión, se expone el material así obtenido bajo una diapositiva, y los lugares no afectados por la luz se desprenden mediante el duchado con agua. Para poder ver mejor la imagen negativa obtenida, se vierte sobre la superficie de la placa una solución al 0,5% de azul de metileno en agua, con lo que la imagen situada encima adquiere un color azul oscuro. A continuación se lava la placa con agua y se seca. Seguidamente se procede

20 eventualmente a llevar a cabo las correcciones precisas, de la manera conocida, y se eliminan los lugares defectuosos. Se barniza entonces la placa, frotándola para ello con un tampón de celulosa impregnado con un barniz, que contiene

25 7,5 % de un polimerizado mixto a base de 85 % de cloruro de vinilo, 14 % de acetato de vinilo y 1 % de ácido maleico

30



1
5
10
15
20
25
30

(compárese la DAS 1.194.260, ejemplo 1°). El barniz se adhiere en los lugares de la imagen puestos al descubierto, de manera muy fija sobre el óxido de aluminio tratado con el ácido polivinilfosfónico. Toda la superficie de la imagen se entinta entonces con tinta de imprenta grasa y, mediante frote con una solución de 2,5 % de metasilicato sódico y 1,6 % de fosfato trisódico en agua, se eliminan las partes endurecidas de la capa, existentes sobre la superficie de la placa, y con ellas, el barniz ligado en forma de capa porosa y tan sólo muy poco fuertemente. Se obtiene así un clisé para impresión plana, que es utilizable para tiradas elevadas.

Ejemplo 5°

Una placa de aluminio asperizada por vía electrolítica y tratada como en el ejemplo 1°, si bien con ácido polivinilfosfónico de tan sólo al 0,05 %, se sensibiliza con una solución que contiene 4 % de 1-[(4'-metilbenzol-1'-sulfonil)imino]-2-(2'',5''-dimetil-fenilaminosulfonil)-benzoquinon-(1,4)-diazida-(4), 0,8 % de un producto de la reacción entre 44 % de una novolaca de resina fenolaldehídica y 56 % de ácido cloroacético (compárese la obtención de la resina A en el ejemplo 5° de la patente alemana n° 1.053.930) y 1,2 % de un polimerizado mixto de estírol con contenido de grupos carboxílicos, con un peso específico de 1,15 y de una temperatura de descomposición de 200 a 230 grados Celsio, en una mezcla a partes iguales de metilglicol y tetrahidrofurano. Para su empleo, el material así obtenido, una vez expuesto bajo un negativo fotográfico, se revela como en el ejemplo 3° y se entinta. El clisé de impresión así obtenido proporciona una tirada elevada de buena calidad.



1) Ejemplo 6º

5 Una cinta de aluminio asperizada por vía mecánica y anodizada seguidamente, con un grueso de 0,004 mm de la capa de óxido de aluminio, se sella parcialmente por medio de un
10 tratamiento de 4 minutos en agua caliente y, a continuación, se hace pasar durante 60 segundos, a 90 grados Celsius, a través de un baño constituido por una solución de 0,5 % de ácido polivinilfosfónico en agua pura. Después de lavada, la cinta de aluminio se sensibiliza con una solución fotosensitiva, que contiene 3,0 partes en peso de un producto de condensación a base de cloruro de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y 4,0 partes en peso de una resina epoxi con un punto de fusión de 70 grados Celsius y un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 500 (fué empleado el producto conocido en el
15 comercio bajo la marca de fábrica "Epikote 1001"), en 100 partes de peso de etilenglicolmonoetiléter.

20 La cinta cubierta así con la capa, se corta en trozos del formato del clisé de impresión. Para la confección de un clisé de impresión, se expone uno de los trozos del formato del clisé de impresión bajo un negativo, y se revela con una solución acuosa, que contiene 1 % en peso de ácido fosfórico, 3 % en peso de sulfato de magnesio y 3 % en peso de sulfato sódico, en agua. Después de lavar, se entinta con tinta de imprenta grasa.

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

- REIVINDICACIONES -

30 1. Un procedimiento para la fabricación de un portador de capa apropiado para la confección de clisés de impresión plana, en cuyo procedimiento se dota a la superficie de una



1 hoja ó chapa de aluminio con una capa superficial generando
para ello mediante oxidación anódica del aluminio una capa
de aluminio de al menos 0,0002 mm. de espesor y sometiendo
a esta capa de aluminio a una reacción química, caracteriza
5 do porque para efectuar la reacción química se deja actuar
una solución de ácido polivinilfosfónico sobre la capa de
aluminio oxidado por vía anódica de al menos 0,0002 mm de
espesor.

10 2. Se reivindica por último, como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PRO
CEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN PORTADOR DE CAPA APRO
PIADO PARA LA CONFECCION DE CLISES DE IMPRESION PLANA".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen
te memoria descriptiva que consta de quince páginas mecano-
grafiadas.

Madrid, 3 diciembre 1.968

BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25

30