

404282



Int. OBC/6 03 F // B41C

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE PLAN-  
CHAS PARA LA IMPRESION LITOGRAFICA", a favor de HOWSON-AL-  
GRAPHY LIMITED, de nacionalidad britanica, domiciliada  
en LONDON S.W. 1 (Inglaterra), Vickers House, Millbank  
Tower, Millbank.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Invencion se refiere a  
unos perfeccionamientos en la fabricacion de planchas pa-  
ra la impresion litografica, especialmente para la fabri-  
cacion de planchas litograficas por metodos fotomecáni-  
5. cos.

Los metodos fotomecánicos para la fabricacion  
de planchas litograficas y similares, comprenden la fa-  
bricacion de una plancha sensible a la luz aplicando una  
capa de material sensible a la luz sobre un soporte ade-  
10. cuado, por ejemplo aluminio anodizado, procediendo des-  
pués a su exposicion luminosa segun la imagen deseada,  
de modo que las zonas de la placa que reciben luz y las  
zonas que no la reciben, tienen diferente solubilidad en



- un cierto disolvente, procediendo después al revelado de la plancha previamente expuesta a la luz según la imagen con dicho disolvente, para eliminar selectivamente las zonas más solubles. En el caso en que el material sensible a la luz sea de funcionamiento llamado negativo las zonas que no reciben luz quedan eliminadas, mientras que las zonas que han recibido luz son eliminadas en el caso en que el material sensible a la luz es de funcionamiento llamado positivo.
- 5.
10. En estos procedimientos es deseable que tenga lugar un cambio de color en las zonas que han recibido luz, para hacerlas visibles; esto es especialmente cierto en procesos por fases, en los que es necesario alinear diferentes imágenes sobre la plancha litográfica. En algunos casos, el cambio de color inherente al sistema de sensibilización luminosa utilizado puede ser suficiente (por ejemplo en capas sensibilizadas mediante compuestos azídicos). En otros casos, aunque tienen lugar ciertos cambios de color por la exposición a la luz según la imagen, estos no son suficientes en la práctica casi nunca para posibilitar la inspección visible de la imagen. Este es particularmente el caso con materiales sensibles a la luz basados en sales de quinonas diazídicas y compuestos diazoicos.
- 15.
- 20.
25. De acuerdo con un aspecto de la presente invención se proporciona un material sensible a la luz que sufre un cambio de color después de su exposición a la luz y que es adecuado para la fabricación de una plancha de impresión por técnica fotomecánica, comprendiendo dicho
30. material una mezcla de una sal, un compuesto diazoico,



una resina novolak y un compuesto azoico que sufre un cambio de color en presencia de los productos resultantes de la descomposición por la luz de la sal del compuesto diazoico. Generalmente la sal del compuesto diazoico es la sal de un ácido que tiene una constante de disociación aproximadamente de  $1 \times 10^{-3}$ . El ácido será usualmente inorgánico pero no es ello indispensable.

Durante su utilización, el material sensible a la luz se aplica en forma de una capa a un soporte adecuado, por ejemplo zinc, de forma convencional, aluminio o soportes bi o trimetálicos que forman una plancha sensible a la luz. Al proceder a la exposición luminosa según la imagen de la plancha sensible a la luz, las zonas de la capa que han recibido luz sufren un cambio de color claramente visible debido a la reacción de los compuestos azoicos con los productos procedentes de la descomposición luminosa de la sal del compuesto diazoico y de este modo se puede comprobar inmediatamente que la plancha sensible a la luz ha sido correctamente expuesta.

La protonación de los nitrógenos azoicos por el ácido producido por la sal del compuesto diazoico al sufrir exposición luminosa, hace que el compuesto azoico sufra cambio de color. Subsiguientemente, la capa expuesta a la luz según la imagen puede ser sometida a proceso de modo convencional para conseguir una plancha de impresión litográfica. La presencia del compuesto azoico en cantidad adecuada para proporcionar un cambio notable de color no produce reducción alguna en el diferencial de solubilidad entre las zonas que han recibido luz y las que no la han recibido.



- El término "novolak" se utiliza en este caso en su sentido convencional, para significar una resina fusible que es soluble en alcohol, producida condensando conjuntamente un fenol que tiene dos o más posiciones de
5. hidrógeno reactivas en el anillo aromático (tal como el mismo fenol), usualmente con un ligero exceso molar y un aldehído (tal como formaldehído) o un compuesto liberador de un aldehído capaz de sufrir condensación fenol-aldehído. Se puede utilizar cualquier resina novolak de tipo
  10. po convencional en esta técnica. De modo similar, las sales de compuesto diazoico utilizadas son de tipo convencional. Sin embargo, se apreciará que el color formado mientras la plancha queda sometida a la exposición luminosa actúa como filtro para la luz e incrementa de este
  15. modo el tiempo requerido para la exposición de la plancha. Por este motivo es conveniente utilizar lo que se conoce en la industria de fabricación de planchas a base de compuestos diazoicos, como "productos diazoico lento", de modo que el color se forma de modo fuerte solamente al
  20. final del período de exposición de la plancha. Como ejemplos de las sales diazoicas apropiadas se encuentran las citadas en los ejemplos que se incluyen a continuación, pudiéndose encontrar otras adicionales en la memoria de la Patente inglesa nº 944.884.
  25. La cantidad de compuestos azoicos presentes en el material sensible de la luz no es particularmente crítica. Por ejemplo, se puede utilizar de 0'1 hasta 20% en peso (sobre el peso total del material). Generalmente, cuanto mayor sea la cantidad de compuestos azoicos presen
  30. tes, más pronunciada será la variación de color al tener



lugar la exposición a la luz, pero se ha visto que es su  
ficiente utilizar de 0,5 a 2% en peso con referencia al  
peso total. La cantidad mínima de sal diazoica correspond  
de molecularmente a la cantidad del compuesto azoico.

5. Si se desea, puede estar presente una quinona diazídica en el material sensible a la luz. La presencia de una quinona diazídica no es esencial para conseguir el cambio de color deseado. Sin embargo, es preferible incluir la quinona diazídica puesto que favorece las pro
10. piedades litográficas de la eventual plancha de impresión. Desde luego, el material sensible a la luz puede comprender una cantidad relativamente grande de quinona diazídica en comparación con la cantidad de sal diazoica, puesto que es posible de esta manera proporcionar un ma
15. terial sensible a la luz que se basa esencialmente en una quinona diazoica, pero, que sufra un adecuado cambio de color por exposición a la luz. Los materiales sensibles a la luz que comprenden quinonas diazídicas, usualmente mezcladas con una resina novolak, se utilizan ampliamen
20. te en la industria de fabricación de planchas de impresión, pero sufren la desventaja de que usualmente no presentan un adecuado cambio de color al recibir la exposición luminosa. Al proceder a la exposición luminosa de materiales sensibles basados en quinonas diazídicas, la
25. luz convierte las quinonas diazídicas en un ácido indeno carboxílico [a través de un ceteno intermedio: Cf. Süß, Annalen, 556, 65-84 (1944)], haciéndola así soluble en un revelador acuoso con un pH de aproximadamente 11'5 en el cual es revelable. Hay un ligero cambio de color a
30. partir del color amarillo original al proceder a la exposición luminosa, pero incluso con la añadidura de un tin



- te que proporcione contraste, por ejemplo un tinte violeta, es difícil ver las zonas afectadas por la luz, con la iluminación de seguridad amarilla que usualmente se emplea en las zonas de trabajo. Para superar esta desventaja, le ha parecido interesante al inventor, a causa del fuerte cambio de color sufrido, el seguir las instrucciones del ejemplo 2 de la Patente belga nº 609.759 en la que, en un distinto sistema sensible a la luz, se libera un ácido fosfotungsténico y hace que un indicador de pH, el tinte amarillo 4-fenil-azo-difenilamina, se vuelva color malva. Sin embargo, el inventor ha descubierto que este indicador no tenía aplicación ninguna con el sistema de quinona diazídica convencional, puesto que el ácido carboxílico formado al someter a exposición luminosa la quinona diazídica era demasiado débil para afectar al indicador. El inventor ha descubierto que es posible conseguir un adecuado cambio de color con un indicador, en materiales sensibles a la luz basados en quinonas diazídicas utilizando un indicador tal como un compuesto azoico en un material sensible a la luz tal como la presente invención y mezclando el diazuro de quinona con el material sensible a la luz de la presente invención, de modo que la mezcla resultante comprende una pequeña cantidad del indicador y asimismo una pequeña cantidad de sal de un compuesto diazoico.

Cuando se requiere que una plancha para la impresión directa de imagen tenga una vida prolongada, es usual emplear un soporte formado por aluminio anodizado resistente a la abrasión, que preservará las propiedades de absorción de agua de las zonas que no tienen imagen du



rante el mayor tiempo posible. Desafortunadamente, tal como es bien sabido por la experiencia con aluminio en usos de construcción de edificios y otros similares, resulta extraordinariamente fácil que el aluminio anodizado quede entintado de modo indeleble. Por lo tanto, se tiene que dispensar cierta atención a este problema, puesto que si el compuesto azoico ensucia las zonas de fondo del grabado, éstas podrán aceptar tinta cuando se imprime con la plancha en la máquina. Se ha observado una cierta

5. tendencia a disminuir dicho ensuciamiento si se utiliza en vez de fenil-azo-difenilamina un compuesto azoico hidroxí sustituido, soluble en álcalis, tal como la hidroxí fenilazodifenilamina u otro tinte azoico fenólico similar, conseguido por combinación de un novolak con una base

10. se apropiada diazoica, tal como p-aminodifenilamina.

15.

El compuesto azoico se puede producir disolviendo un fenol, naftol, o resina novolak en un disolvente que contenga una base adecuada (por ejemplo amoníaco o dietilamina) y añadiendo a continuación una sal de compuesto diazoico. Esto da como resultado la formación de un tinte azoico que se puede añadir a continuación a un sistema convencional sensible a la luz, que comprende una sal de compuesto diazoico y una resina novolak, para producir un material sensible a la luz de acuerdo con la

20. presente invención. Sin embargo, el tinte azoico puede ser producido in situ en el sistema sensible a la luz a base de sal diazoica/resina novolak, añadiendo al mismo una pequeña cantidad de una base para lograr una proporción de la sal diazoica y la resina novolak que permita

25. su combinación. De esta manera no es necesario añadir el

30.



- tinte azoico, como tal, al sistema. De acuerdo con ello, un segundo aspecto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir un material sensible a la luz que presenta un cambio de color al producirse la exposición luminosa y es adecuado para la producción de una plancha de imprimir por técnica fotomecánica, cuyo proceso comprende la mezcla de una sal diazoica y una resina novolak, añadiendo a la mezcla una base para acoplar conjuntamente una parte de la sal diazoica y una parte de la resina novolak, para obtener un compuesto azoico que sufre un cambio de color en presencia de los productos procedentes de la descomposición por acción de la luz de la sal diazoica no combinada, remanente. De modo general, de 0'1 hasta ~~2~~ 20% en peso de la cantidad total de sal diazoica presente en el material sensible a la luz adopta la forma de un tinte azoico, pero normalmente es suficiente que exista de 0'1 hasta 2% en peso de la sal diazoica en forma de tinte azoico. En el caso en que el compuesto azoico utilizado es un tinte azoico producido acoplando conjuntamente una resina novolak y una sal diazoica, la mayor parte de las moléculas resultantes azoicas consisten en resina de novolak. Así pues, el compuesto azoico es soluble fácilmente en álcali y muy compatible con los otros componentes del material sensible a la luz.
25. Los materiales sensibles a la luz de la presente invención tienen una importante ventaja con respecto a otros sistemas propuestos que cambian el color al recibir la exposición luminosa, en cuanto que las zonas que no han recibido luz remanentes después del revelado, con
30. tienen la sal diazoica en mezcla con la resina de novolak



y constituyen un material para formación de imagen tal como se describe en la Patente inglesa nº 944.884, mientras que en los otros métodos, tales como el de la Patente inglesa nº 1.204.917 y 1.187.814, el material que cambia de color es un material extraño al material de formación de imagen propiamente dicho y por lo tanto es muy probable que debilite la imagen de impresión. Además, en algunos procesos el material sensible a la luz destinado a formar la imagen se utiliza como "resistente" o protector por ejemplo un elemento protector al ataque ácido en el caso de producción de una plancha bimetálica o una lámina para un circuito impreso. En tales casos la resistencia al ácido de dicho material puede también deteriorarse en presencia del material "extraño".

15. Los siguientes ejemplos, ilustran la invención.

EJEMPLO 1

12 gramos de una resina de novolak a base de cresol, con la designación comercial alnovol 429 K. 2 gramos de fluoróborato diazoico de difenilamina-4 (conocido con la designación ZABF<sub>4</sub> de la firma Fissons Ltd.), 100 ml. de acetona y 100 ml. de etil metil cetona, se mezclaron entre sí juntamente con 6 ml. de una solución al 1% de amoníaco 0'880 en acetona. La mezcla resultante se esparció sobre una lámina de aluminio granulada y anodizada a 100 rpm y se secó. La plancha resultante sensible a la luz se expuso a una lámpara de Xenón de 4000 vatios durante 2½ minutos, a una distancia de 61 cm. Antes de la exposición, la capa tenía un color amarillo. Después de la exposición a la imagen las zonas que habían recibido luz tenían un color azul y eran fácilmente visibles in-



cluso con la luz amarilla de una habitación oscura. La placa expuesta a la luz se reveló utilizando una solución de hidróxido sódico al 1%. El revelado fué muy satisfactorio y no ocurrió ensuciamiento alguno de la placa de aluminio anodizado. La plancha se montó en una prensa de imprimir y se consiguieron copias de buena calidad.

#### EJEMPLO 2

Una plancha de aluminio granulada por métodos electrolíticos se revistió en un agitador, con la siguiente formulación: 4 gramos de borofluoruro diazoico de 2,5-dietoxi-4-(4'-tolil)-mercaptobenceno, 20 gramos de PF 402, 0'3 ml. de solución de amoníaco 0'880, 150 ml. de acetona, 150 ml. de etil-metil cetona. Cuando la plancha se expuso a una imagen matriz positiva durante 2 minutos a una distancia de 61 cm., con una lámpara de Xenón de 4000 vatios, las zonas expuestas a la luz tomaron un color azul intenso. La plancha se reveló con fosfato trisódico al 5% (PF 402 es un novolak fenólico de I.C.I. Ltd.)

#### EJEMPLO 3

Una plancha similar a la anterior se revistió con la siguiente formulación: 4 gramos de cloruro diazoico de 2,5-dietoxi-4-(4'-tolil)-mercaptobenceno, 20 gramos de PF 402, 0'3 ml. de amoníaco 0'880, 150 ml. de acetona. Cuando la plancha se expuso a la luz como en el ejemplo 2, se produjo el mismo color azul en las zonas expuestas a la luz, pero en este caso el color retuvo su intensidad después de varios días. La plancha se pudo revelar con fosfato trisódico al 5%.

#### EJEMPLO 4

30. (a) Preparación externa del azo compuesto



Una solución de sulfato ácido de difenilamina-4-diazo (58'6 gramos, 0'2 moles) en 300 ml. de agua y una solución de carbonato sódico (21'2 gramos, 0'2 moles) en 3000 ml. de agua se añadieron simultáneamente, a la

5. misma velocidad, con agitación, a una solución de fenol (18'8 gramos, 0'2 moles), en 2000 ml. de hidróxido sódico acuoso al 4%. Durante este proceso el pH permaneció en un valor constante alrededor de 10 y se formó un precipitado de color pardo. El precipitado se separó, se lavó

10. y se secó en un secador de vacío. El precipitado se apreció por medio de cromatografía de capas delgadas, como una mezcla de tres hidroxifenilazodifenilaminas isómeras, todas las cuales eran indicadores ácido/base. El resultado final del producto seco fué 49'0% (85%) con punto de

15. fusión 100-105° C.

(b) Utilización del azo compuesto en la fabricación de planchas de imprimir.

Se añadieron 25 gramos de quinona diazídica a una solución de 50 gramos de resina de novolak (Alnovol

20. 429 X) en una mezcla de 250 ml. de acetona y 250 ml. de etil metil cetona. Se añadieron a la solución 3 gramos de fluoroborato de difenilamina-4-diazo y 1 gramo del azo compuesto anteriormente mencionado. Cuando se logró la disolución completa, la solución resultante se aplicó por

25. medio de agitación a una lámina de aluminio granulada electrolíticamente y anodizada y se secó. La quinona diazídica utilizada fue el sulfonato de 2,3,4-trihidroxibenzenofenona mononaftoquinona-(1,2)-diazida-(2)-5, fabricado de acuerdo con la Patente inglesa nº 739.654. Después de

30. exponer la plancha resultante sensible, a la luz de una



lámpara de arco utilizando un positivo, las zonas afectadas por la luz se volvieron azul oscuro y eran fácilmente visibles con la iluminación de la "habitación oscura". Dichas zonas se podían revelar con alcali y después de

5. su proceso de modo convencional, la plancha dió buenos resultados en la prensa de imprimir.

Otros tintes apropiados que se pueden preparar de acuerdo con este método son la 4-hidroxifenilazodifenilamina; 2-hidroxinaftilazodifenilamina y los tintes azoicos preparados a partir de la 4-aminodifenilamina, y el ácido salicílico o el novolak de fenol PF 402 o el novolak de cresol Alnovol 429 K (R.T.M.).

10.

EJEMPLO 5

Se añadió un gramo del tinte azoico de novolak

15. preparado a partir del Alnovol y AZBF<sub>4</sub> a 2 gramos de oxalato de 2, 4', 5-trietoxi difenil diazo y 10 gramos de novolak PF 402 en 50 cm<sup>3</sup> de cetona y 50 cm<sup>3</sup> MEK. El revestimiento se aplicó por agitación sobre una placa de aluminio anodizada y granulada electrolíticamente y a continuación se expuso a la luz, tal como en el ejemplo 2. Apareció el mismo cambio de color azul, aunque en este caso era menos intenso que el de los ejemplos 1 ó 2. La plancha revelada estaba prácticamente libre de ensuciamiento en las zonas de fondo y mostraba buena adherencia durante la impresión.

20.

25.

EJEMPLO 6

En este ejemplo se muestra la utilización preferente de un "ralentizador" más que una sal de diazo "rápida".

30. Un gramo del tinte de novolak preparado en el



- ejemplo 5 se añadió a una solución de 12 gramos de Alnovol 429 K, 2 gramos de borofluoruro de 2, 5-dietoxi-4-morfolinobenceno diazo, 4 gramos de quinona diazídica, 100 ml. de cetona, 100 ml. de etilmetil cetona. Se revistió
5. una plancha de aluminio granulada electrolíticamente con la formulación dicha en un agitador y se expuso durante 2 minutos a una tonalidad continua de luz tal como se describe en el ejemplo 2. El cambio de color mostró que las seis primeras fases o tonalidades se habían degradado completamente, pero al revelarlas con fosfato trisódico al 10% solamente la primera fase quedó revelada de modo limpio. Cuando se preparó la sal diazo con el mismo peso de borofluoruro de 4-dietilaminobenceno diazo, el número de fases o pasos indicados por los cambios de color demostrando degradación, fué el mismo que el número de fases que se revelaron con fosfato trisódico 10%.

La quinona diazídica utilizada fué el producto de condensación del sulfonil cloruro de naftoquinona-(1,2)-diozida-(2)-5 y el monobenzoato de resorcinol producido de acuerdo con la Patente inglesa nº 1.053.866.

#### EJEMPLO 7

- 40 gramos de Alnovol 429 K, 5 gramos de ZABF, 10 gramos de quinona diazídica del ejemplo 6, 250 ml. de 2-etoxietanol y 1,5 ml. de amoníaco 0'880, se mezclaron conjuntamente. La mezcla se aplicó con agitación sobre una plancha de aluminio granulada y anodizada y se expuso del modo descrito en el ejemplo 2. Las zonas de la capa afectadas por la luz tomaron color azul y se distinguieron fácilmente de las zonas que no habían recibido luz. La plancha expuesta a imagen se reveló utilizando



solución de metasilicato sódico al 5%. Este revelador es preferible al hidróxido sódico, puesto que éste no es perjudicial a la superficie de fondo de la placa de aluminio.

5. El revelado fué satisfactorio y no tuvo lugar ensuciamiento de la superficie anodizada. La plancha revelada se montó en una prensa de imprimir y se consiguieron gran cantidad de copias de buena calidad.

EJEMPLO 8

10. La misma solución de revestimiento del ejemplo 4 se colocó sobre una plancha bimetálica constituida por una lámina de cobre cromado aplicada a una base o film de poliéster. La exposición bajo un modelo negativo dió lugar a un positivo azul fuerte, que se reveló con alcali
15. dejando una imagen amarilla de sustancia protectora o resistente. El cromo que había quedado descubierto se eliminó por ataque mediante ácido clorhídrico; la capa protectora o resistente se quitó restregando con alcohol y la plancha resultante se utilizó como plancha litográfica
20. con una prolongada vida de servicio.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifi que la esencia de los perfeccionamientos descritos, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

25. Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

- 1.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, caracterizados por la utilización de un material sensible a la luz
30. que comprende una mezcla de sal de diazoica, una resina

RS



novolak y un compuesto azoico que sufre cambio de color en presencia de los productos resultantes de la descomposición por la luz de la sal diazoica.

2.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 1, caracterizados porque el material sensible a la luz comprende además una quinona diazídica.

3.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 1 ó 2; caracterizados porque el compuesto azoico es una azodifenilamina sustituida con un grupo arilo.

4.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 3, caracterizados porque el compuesto azoico es una azodifenilamina sustituida con un grupo fenilo o naftilo.

5.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 4, caracterizados porque la azodifenilamina sustituida con grupo fenilo es la 4-fenilazodifenilamina.

6.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizados porque el compuesto azoico comporta un sustituyente hidróxilo.

7.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 6, caracterizados porque el compuesto azoico es una hidroxifenilazo difenilamina.

8.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

30.

*Bz*



de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto azoico es el producto conseguido combinando conjuntamente una sal diazoica y una resina novolak en un medio alcalino.

- 5. 9.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de planchas para la impresión litográfica, según la reivindicación 8, caracterizados por comprender la mezcla conjunta de una sal de diazoica y la resina novolak añadiendo a la mezcla una base para formar el azocompuesto
- 10. por combinación de una parte de la sal diazoica y una parte de la resina novolak.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurran en la esencialidad de la Patente de Invención, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto

15. es:

10.- "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACIÓN DE PLANCHAS PARA LA IMPRESIÓN LITOGRAFICA".

Consta la presente memoria de dieciseis hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

20.

Barcelona, 14 NOV. 1972  
P.A. de HOWSON-ALGRAPHY LIMITED,

ALFONSO DURÁN  
P. P.

*Reg*

*[Handwritten Signature]*  
Fdo.: Luis Durán Benejam

JR/mm.