



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	450698	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		13-8-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.702
N.P. 3

20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
10576/75	14-8-75	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G03C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MASA SENSIBLE A LA LUZ"		
71 SOLICITANTE (S)		
SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Chippis, Suiza		
72 INVENTOR (ES)		
Josef Hasek, Josef Vinkovic y Eugen Werner		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 El invento concierne a un procedimiento para la preparación de una masa sensible a la luz en forma de una capa de inversión sensible a la luz que se encuentra dispuesta sobre un soporte.

5 Soportes con capas de inversión sensibles a la luz son en sí conocidos. Las masas sensibles a la luz, conocidas, son utilizadas en forma de soluciones acuosas. Se necesita de elevadas cantidades de energía y de largos tiempos de secado para evaporar el agua y secar las masas sensibles a la luz sobre el soporte.

10 Fué misión del invento proponer una masa sensible a la luz para capas de barniz de inversión, que no tenga que ser utilizada en estado disuelto en agua.

15 De acuerdo con el invento esto se logra aplicando sobre el soporte la masa sensible a la luz, que contiene un agente formador de película a base de 0-90% en peso de un copolímero de vinilpirrolidona-acetato de vinilo y/o de 90-0% en peso de una polivinilpirrolidona y 10-80% en peso de una resina de aril-sulfonamida-formaldehído, por lo menos un sensibilizador en la proporción en peso de agente formador de película a sensibilizador de desde 1 a 1 hasta 10 a 1, disuelto en un disolvente orgánico, secándolo y revelando, después de la iluminación, con agua o con una solución que contiene agua.

20
25 Preferiblemente el agente formador de película contiene 30-70% en peso de un copolímero de vinilpirrolidona-acetato de vinilo y/o 30-70% en peso de una polivinilpirrolidona y 30-70% en peso de una resina de arilsulfonamida-formaldehído.

30 En el copolímero de vinilpirrolidona y acetato de

1 vinilo la proporción entre vinilpirrolidona y acetato de vi-
nilo es convenientemente desde 70 a 30 hasta de 20 a 80. Co-
polímeros situados dentro de esta proporción de los componen-
tes entre sí tienen favorables propiedades en lo que se re-
5 fiere a la solubilidad en agua y a la sensibilidad frente a
la luz, deseadas.

Convenientemente, a la masa sensible a la luz se
agregan adicionalmente colorantes y/o pigmentos.

Por lo demás, a la masa sensible a la luz se puede
10 agregar adicionalmente un irradiador secundario.

Como sensibilizadores pueden utilizarse compuestos
en sí conocidos. Convenientemente, en la masa sensible a la
luz se utiliza como sensibilizador un compuesto diazoico de
afino o curtición.

15 Preferiblemente, el compuesto diazoico de afino o
curtición es tomado del grupo de los condensados de difenila-
minodiazoformaldehído en una forma soluble en agua. La inso-
lubilidad en agua puede ser lograda mediante grupos BF_4 , mo-
libdato, ferricianato o wolframato, preferiblemente mediante
20 un grupo BF_4 .

Como sensibilizadores pueden utilizarse también re-
sinas alcídicas cortas en aceite, que se endurecen en ultra-
violetas, que contienen un fotoiniciador para barnices con
contenido de ácidos, el cual al ser iluminado con rayos ul-
travioleta deja hacerse activos cloruro de hidrógeno o ácido
25 sulfónico. Tales productos son conocidos, por ejemplo, con el
nombre comercial Alkydal de la firma Bayer.

Otros compuestos sensibilizadores son 4,4'-diazidoes-
tilbeno, ácido 4,4'-diazidoestilben-2,2'-disulfónico, ácido
30 4,4'-diazidoestilben-3,3'-disulfónico, compuestos fenildia-

zoicos conocidos de la DOS 2.208.389, y compuestos 1,3-difeniltriazenicos conocidos de la patente británica 1.325.974.

Para aumentar el contraste de la copia revelada, así como con el fin de aumentar la sensibilidad a la luz de la capa, con la masa sensible a la luz se pueden mezclar colorantes y/o pigmentos en sí habituales, que también actúen como filtro óptico. Ejemplo de ellos son violeta de metilo, azul de metileno blanqueable, azul Victoria, azul del Nilo, verde brillante, verde esmeralda o pasta de pigmento de azul heliogeno. Son apropiadas también sustancias inorgánicas con fluorescencia manifiesta. Se pueden utilizar con éxito soluciones de sales, convertidas en complejos con dimetilsulfóxido, de compuestos de uranio y además de compuestos de erbio, didimio y lantano, que absorben rayos ultravioleta de 230-280 nm y rechazan radiaciones de onda más larga, de luz todavía invisible de 260-420 nm. Estas longitudes de onda se encuentran precisamente en la zona de la máxima sensibilidad diazoica. Sustancias orgánicas fluorescentes, sobre todo derivados bencénicos, por ejemplo antraceno, son asimismo apropiadas.

Como colorantes para aumentar el contraste de la copia se pueden utilizar también colorantes fotocromos, tales como por ejemplo trifenilfulguro de color naranja que se cambia a azul intenso al ser iluminado con ultravioletas. En el caso de iluminación con rojo cambia el color nuevamente a naranja. Son apropiados también espiranos incoloros, que al ser irradiados con ultravioletas se convierten por isomerización en azul muy intenso y se hacen de nuevo incoloros a la luz del día. Además, de este modo, se pueden utilizar derivados de acetanilidas, aldehído-hidrazonas, fulguros como derivados del anhídrido de ácido 2,3-dimetilsuccí-

1 nico, tioíndigo, derivados de antraquinona etc. También pa-
ra copias transparentes, por ejemplo para láminas de monta-
je, se pueden utilizar con éxito las masas sensibles a la
luz de acuerdo con el invento, utilizando además rubreno
5 fluorescente para aumentar el poder de cubrición.

La masa sensible a la luz de acuerdo con el inven-
to puede contener un irradiador secundario, que impida el
indeseable efecto de aristas de corte en placas de impresión,
especialmente en el caso de la utilización de la masa sobre
10 un soporte. Irradiadores secundarios orgánicos apropiados
son, por ejemplo, naranja de acridina, verde brillante, sul-
foflavina brillante, derivados de fluoresceína, geranina,
tioflavina S, amarillo tiazol, rodamina, tipos de Lumogen
etc. Además, pueden utilizarse bien: eosina, eosina de pla-
15 ta, eritrosina, rosa de Bengala. Asimismo también es apro-
piado ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y deriva-
dos de cumarina, de dihidroquinoleína, de 1,3-diarilpirazo-
lina, de imida de ácido naftálico, y sistemas de benzoxazol,
benzoisoxazol y bencimidazol unidos a través de enlaces CH=
20 CH. Pueden utilizarse también dihidroxinaftaldazina y dihi-
droxibenzaldazina.

Son también extraordinariamente eficaces las sus-
tancias luminiscentes inorgánicas, que están exentas de adi-
tivos radioactivos, conocidas como fósforos Lenard y otros
25 fósforos, tales como fósforos de sulfuro, seleniuro, germa-
nato, wolframato, borato, vanadato, aluminato y halofosfato.
Además, se pueden utilizar soluciones alcohólicas de quini-
na o soluciones de lactato de quinina, o también salicilato
de zinc.

30 El colorante y/o el pigmento puede ser utilizado

1 en cantidades desde 0,1 a 2% en peso, referido a la masa sensible a la luz.

5 El irradiador secundario puede ser utilizado en cantidades de 0,1 a 6% en peso, referido a la masa sensible a la luz.

La utilización de la masa sensible a la luz puede efectuarse en forma de una capa sensible a la luz, que se encuentra dispuesta sobre un soporte, preferiblemente en forma de placas de impresión.

10 La masa sensible a la luz es disuelta en los disolventes orgánicos habituales en la química de los barnices. La elección de los disolventes no es crítica y pueden utilizarse, por ejemplo, alcoholes, glicol-éteres, cetonas, éteres, ésteres, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o mezclas de los mismos. La masa sensible a la luz disuelta puede ser aplicada de modo conocido, tal como mediante aplicación con brocha, inmersión, aplicación con rodillos, aplicación con cepillos o rociado, por centrifugación o por vía electrostática, sobre un soporte, por ejemplo aluminio, que
15 había sido granulado y/o oxidado por vía mecánica, química o electrolítica, zinc, zinc fosfatado, cobre, hierro, cobre y/o latón, por ejemplo oxalatado, placas a base de varios metales con superficie de Cu, Cr ó Ni, magnesio, placas de impresión a base de material sintético hidrofilizadas, láminas de montaje o placas de impresión a base de material
20 sintético y metal.

30 La masa sensible a la luz aplicada sobre el soporte, se seca mediante la utilización de disolventes orgánicos con mucha rapidez y con poco consumo de energía. Por el corto tiempo de secado también es mínimo el desprendimiento

de polvo. Temperaturas variables y humedad del aire variable, así como el agua de condensación que se forma de este modo ya no conducen a ningún deterioro de la capa.

La masa sensible a la luz de acuerdo con el invento es apropiada especialmente para capas de copia por inversión. En el caso de iluminación bajo un documento original se reticulan por afinó o curtición los lugares iluminados, con lo cual disminuye o se pierde la solubilidad en agua, y también en muchos disolventes orgánicos, ácidos diluidos o soluciones de sales.

Las partes no iluminadas mantienen la solubilidad y al efectuarse el revelado las partes de capas no reticuladas son separadas por disolución con agua.

Preferiblemente la masa sensible a la luz es revelada con agua, pero también es posible utilizar mezclas de agua y alcohol o mezclas de agua, alcohol y ácido.

Las placas de impresión tratadas de este modo pueden ser barnizadas o cobreadas por adición, pudiendo eliminarse de nuevo con agua y cepillado la capa endurecida por la luz. En el caso de placas de varios metales, en las cuales deben ser corroidas capas de Cr ó Ni excepto el cobre, la capa soporta todas las corrosiones pobres o exentas de $ZnCl_2$, llamadas biológicas, o la eliminación por corrosión electrolítica en electrolito de ácido crómico con electrodo de plomo. Las placas bimetálicas de Cu-Al pueden ser tratadas por vía química o también por vía electroquímica.

Después del revelado se obtiene una plantilla diferenciada negativa, en la cual luego, tal como ya se ha descrito, son fijados los elementos de impresión por barnizado o cobreado o por corrosión. Después de esta fijación ya no

1 es necesaria la plantilla, o incluso es perturbadora para
la impresión, y es eliminada con agua y por ligero cepilla-
do. Las superficies no impresoras que han sido dejadas son
preparadas posteriormente de modo hidrofílicante de modo
5 usual, la placa es revestida con caucho y secada, y dejada
dispuesta para la impresión.

Con las masas sensibles a la luz de acuerdo con
el invento se pueden producir placas o cilindros de impre-
sión y de corrosión y láminas de montaje transparentes, apre-
piadas para clichés de impresión para impresión offset, ti-
10 pografía, heliograbado autotípico y serigrafía, así como en
la industria electrónica para la fabricación de circuitos
impresos e integrados, de transistores, etc. y para la fa-
bricación de escudos y rótulos.

15 Ejemplo 1

50 g de resina de aril-sulfonamida-formaldehído y
100 g de polivinilpirrolidona disueltos en
1000 g de etanol son mezclados con

150 g de resina alcídica corta en aceite que se en-
20 durece en ultravioletas, al 60% en isobuta-
nol/xileno y

1000 g de isobutanol/xileno 9:1 así como

6 g de trifenilfulguro como irradiador secundario
y al mismo tiempo, de modo homogéneo, con co-
25 lorante.

La masa es aplicada sobre una placa bimetálica de
cobre y aluminio según un procedimiento usual en cantidades
de 2 a 4 g/m² y es secada a 100°C durante 1 minuto. La placa
puede ser almacenada y ser iluminada después de un período
30 de cualquier duración bajo luz ultravioleta, por ejemplo ba-

1 jo un negativo, y a continuación puede ser revelada bajo un
chorro de agua y con un tampón. Después del revelado, sin
haber sido secada previamente, se puede eliminar cobre por
5 corrosión de los lugares no impresores con un producto co-
rrosivo que contiene Fe. También puede eliminarse cobre se-
gún el procedimiento de Elfers o electrolíticamente en una
cubeta. A continuación se desprenden las capas con agua y
se hidrofaliza la superficie no impresora.

Ejemplo 2

10 200 g de copolímero de vinilpirrolidona-acetato de
vinilo al 50% en etanol,
100 g de resina de aril-sulfonamida-formaldehído y
2000 g de etanol son mezclados con
30 g de condensado de diazo-formaldehído- BF_4 y
15 300 g de dimetilformamida,
1 g de quinina en 100 ml. de etanol como irradiador
secundario y
3 g de azul Victoria como colorante.

De modo conocido esta masa sensible a la luz es
20 aplicada sobre una placa de varios metales a base de cromo y
cobre en cantidades de 1 a 3 g/m^2 y es secada a 100°C. La
capa apta para el almacenamiento es iluminada luego bajo un
documento original positivo bajo luz ultravioleta y después
de ello es revelada con chorro de agua y tampón. Para correc-
25 ciones y para retoques se seca de modo intermedio y luego se
puede corroer la capa de cromo excepto el cobre con los pro-
ductos corrosivos de cromo usuales. Después de la corrosión
se puede retirar la capa inmediatamente sólo con agua y por
cepillado. Igual que en el Ejemplo 1 tampoco se necesita en
este caso ningún endurecimiento posterior de la capa antes

1 de la corrosión.

Ejemplo 3

200 g de copolímero de vinilpirrolidona y acetato
de vinilo,

5 100 g de resina de aril-sulfonamida-formaldehido,

100 g de polivinilpirrolidona y

100 g de 1,3-di-para-tolil-3-metiltriazeno, como
sensibilizador, son disueltos en

500 g de dimetilformamida,

10 1500 g de acetato de metilcellosove y

1500 g de etanol, con adición de

4 g de violeta de metilo como colorante y

1 g de nitrato de uranilo en forma de complejo
con dimetilsulfóxido como irradiador secundario.

15

La masa sensible a la luz es aplicada sobre alumi-
nio oxidado anódicamente en cantidades de 2 g/m^2 y es seca-
da. Después de una iluminación bajo una diapositiva, se re-
vela con agua y con tampón, se seca de modo intermedio para
20 retocar y efectuar correcciones y a continuación se barniza
con barnices de imagen de impresión conocidos, y después
del secado del barniz son triturados con tinta protectora y
nuevamente sin agentes auxiliares se desprende la capa sólo
con agua y mediante cepillado.

25 Ejemplo 4

100 g de resina de aril-sulfonamida-formaldehido,
200 g de copolímero de vinilpirrolidona y acetato
de vinilo,

50 g de polivinilpirrolidona,

30

50 g de resina alcídica corta en aceite que se

1 endurece en ultravioletas, al 70% en isopropanol/xileno,
3000 g de isopropanol/xileno 8:2,
5 g de rodamina y
5 2 g de eosina de plata son mezclados con
100 g de 2,6-dibromoquinon-(1,4)-diazida-(4), disueltos en
500 g de dimetilformamida y
500 g de acetato de metilcellosolve,
10 para formar una masa homogénea sensible a la luz, y son aplicados sobre una placa de aluminio oxidada anódicamente en cantidades de 2 g/m² y secados. Al cabo de una duración cualquiera después del almacenamiento se ilumina bajo una diapositiva, se revela con agua y con tampón, y sin correcciones
15 ni secados intermedios necesarios se cobre por adición electrolíticamente con tampón.

Es posible sin más cobrear la placa en la cubeta y niquelarla reductivamente y/o catalíticamente, pudiendo ser activada la capa de níquel para la absorción de ácidos
20 grasos igual que el cobre.

- REIVINDICACIONES -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1ª.- Procedimiento para la preparación de una masa sensible a la luz, especialmente en forma de una capa de in-

1 versión sensible a la luz que se encuentra sobre un soporte,
caracterizado porque se aplica sobre el soporte la masa sen-
sible a la luz que contiene un agente formador de película a
base de 0 a 90% en peso de un copolímero de vinilpirrolidona-
5 acetato de vinilo y/o 90 a 0% en peso de una polivinilpirro-
lidona y 10 a 80% en peso de una resina de aril-sulfonamida-
formaldehído, por lo menos un sensibilizador en la propor-
ción en peso de formador de película a sensibilizador de 1 a
1 hasta 10 a 1, disuelto en disolventes orgánicos, se seca y
10 después de la iluminación se revela con agua o con una solu-
ción que contenga agua.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado porque la masa sensible a la luz contiene 30 a
60% en peso de un copolímero de vinilpirrolidona y acetato
15 de vinilo y/o 30 a 70% en peso de una polivinilpirrolidona
y 30 a 70% en peso de una resina de aril-sulfonamida-formal-
dehído.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y
2ª, caracterizado porque en calidad de sensibilizador se uti-
20 liza un compuesto diazoico de afino o curtición.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª,
2ª y 3ª, caracterizado porque en calidad de compuesto diazo-
ico de afino o curtición se utiliza un condensado de difeni-
laminodiazoformaldehído en forma insoluble en agua.

25 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y
2ª, caracterizado porque en calidad de sensibilizador se uti-
lizan resinas alcídicas cortas en aceite que se endurecen en
ultravioletas, que contienen un fotoiniciador para barnices
con contenido de ácido, que al ser iluminado con rayos ultru-
30 violeta dejan hacerse activos cloruro de hidrógeno ó ácido

1 sulfónico.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque a la masa sensible a la luz se agregan adicionalmente colorantes y/o pigmentos.

5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque a la masa sensible a la luz se agrega adicionalmente un irradiador secundario.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque a la masa sensible a la luz se agregan colorantes y/o pigmentos en cantidades de 0,1 a 2% en peso referido a la masa sensible a la luz.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque a la masa sensible a la luz se agregan irradiadores secundarios en cantidades de 0,1 a 6% en peso referido a la masa sensible a la luz.

10ª.- Masa sensible a la luz especialmente en forma de una capa de inversión sensible a la luz que se encuentra sobre un soporte, caracterizada porque la masa sensible a la luz contiene un agente formador de película a base de 0 a 90% en peso de un copolímero de vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o 90 a 0% en peso de una polivinilpirrolidona y 10 a 80% en peso de una resina de aril-sulfonamida-formaldehído y por lo menos un sensibilizador en la proporción en peso de agente formador de película a sensibilizador de 1 a 1 hasta 10 a 1.

11ª.- Masa sensible a la luz según la reivindicación 10ª, caracterizada porque contiene 30 a 70% en peso de un copolímero de vinilpirrolidona-acetato de vinilo y/o 30 a 70% en peso de una polivinilpirrolidona y 30 a 70% en peso de una resina de arilsulfonamida-formaldehído.

**POOR
QUALITY**

1 12ª.- Masa sensible a la luz según las reivindicaciones 10ª y 11ª, caracterizada porque contiene un compuesto diazoico de afino o curtición como sensibilizador.

5 13ª.- Masa sensible a la luz según las reivindicaciones 10ª a 12ª, caracterizada porque como compuesto diazoico de afino o curtición contiene un condensado de difenilaminodiazoformaldehído en forma insoluble en agua.

10 14ª.- Masa sensible a la luz según las reivindicaciones 10ª y 11ª, caracterizada porque en calidad de sensibilizador se utilizan resinas alcídicas cortas en aceite que se endurecen en ultravioletas que contienen un fotoiniciador para barnices con contenido de ácido, que al ser iluminado con rayos ultravioleta deja hacerse activos cloruro de hidrógeno o ácido sulfónico.

15 15ª.- Masa sensible a la luz según las reivindicaciones 10ª a 14ª, caracterizada porque contiene adicionalmente colorantes y/o pigmentos.

20 16ª.- Masa sensible a la luz según las reivindicaciones 10ª a 15ª, caracterizada porque contiene adicionalmente un irradiador secundario.

 17ª.- Masa sensible a la luz según las reivindicaciones 10ª a 16ª, caracterizada porque contiene colorantes y/o pigmentos en cantidades de 0,1 a 2% en peso, referido a la masa sensible a la luz.

25 18ª.- Masa sensible a la luz según las reivindicaciones 10ª a 17ª, caracterizada porque contiene irradiadores secundarios en cantidades de 0,1 a 6% en peso, referido a la masa sensible a la luz.

30 19ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MASA SENSIBLE A LA LUZ".

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

5 Madrid, 25. AGO. 1976
P.A.

Alberio de Elizalde
Por Poder.



10

15

20

25

30

D N M.