

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 452.647	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 22.10.76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 47 905.4	(32) FECHA 25.10.1975	(33) PAIS alemana
---	--------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G03F 7/02	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA.
--------------------------	---	---

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL DE COPIA FOTOSENSI-
BLE.

(71) SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6000 FRANKFURT/MAIN, Alemania Federal.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Paul STAHLHOFEN y Reiner BEUTEL, ambos de nacionalidad alemana.

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

POOR
QUALITY

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material de copia fotosensible, que comprende un soporte y una capa de copia fotosensible de operación positiva y que puede ser utilizada para la producción de formas de impresión planográficas.

5 En general, se utilizan soportes metálicos, preferiblemente soportes de aluminio, para la producción de materiales de este tipo. En la práctica, se prefieren las capas que contienen o-quinondiazidas como compuesto fotosensible en las capas de copia de operación positiva.

10 Aunque las capas de este tipo dan resultados útiles incluso aunque sean aplicadas al aluminio no tratado, la superficie del aluminio se vuelve normalmente áspera mediante un proceso mecánico, químico o electroquímico antes de aplicar la capa de copia. En la mayoría de los casos, esto da lugar a una mejora considerable de la adhesión de la capa no expuesta y, por consiguiente, a una mayor resistencia a las soluciones reveladoras y a la producción de mayores tiradas de impresos. Otra mejora de estas propiedades puede conseguirse por anodización de la superficie de aluminio posiblemente dotada de aspereza con anterioridad.

15
20
25 Además, se obtienen mejoras similares por tratamiento de la superficie con silicatos alcalinos, ácidos polivinilfosfónicos, fluofosfatos, fluocirconatos, fluosilicatos o compuestos similares. Sin embargo, normalmente los tipos de tratamiento mencionados en último lugar solo son adecuados para mejorar la adhesión de las capas de operación negativa en las que, por el contrario, la adhesión de las zonas expuestas de la capa requieren mejoras y la solubilidad de las zonas no expuestas no debe ser perjudicada.

30 En la patente estadounidense n° 3.300.309 se describe

1 un método para mejorar la sensibilidad a la humedad de las
capas de operación negativa basadas en sales de diazonio so-
lubles en agua, donde se utilizan las sales de diazonio en
5 forma de productos complejos de reacción formados con ciertos
compuestos hidroxilados aromáticos.

El objeto de esta invención es proporcionar un mate-
rial de copia fotosensible, de operación positiva, cuyas zo-
nas no expuestas presentan una mayor adhesión al soporte.
durante el revelado y posiblemente también durante el pro-
10 cesado y la impresión posteriores.

Esta invención se basa en un material de copia fo-
tosensible que comprende un soporte y una capa de copia foto-
sensible que contiene, como compuesto fotosensible, un éster
de un ácido o-quinondiazidosulfónico o una amida de ácido
15 o-quinondiazidosulfónico.

El material de esta invención se caracteriza porque la
capa contiene además un compuesto con un grupo hidroxilo aromá-
tico o alifático, preferiblemente fenólico o enólico, que
es capaz de formar compuestos quelatados.

20 Los compuestos hidroxilados especialmente adecuados,
capaces de formar compuestos quelatados, son sobre todo com-
puestos con grupos hidroxilo fenólicos que contienen como
mínimo dos anillos aromáticos y que pueden llevar, unido a
un átomo de carbono próximo al átomo de carbono aromático
25 que contiene el grupo hidroxilo, un grupo carbonilo o un átomo
de nitrógeno trivalente del que todas las valencias se encuen-
tran en un plano. Este último requisito es cumplido por los
átomos de nitrógeno trivalentes que o bien poseen un doble
enlace esencialmente localizado o forman parte de un anillo
30 aromático heterocíclico. Los átomos de nitrógeno con doble en-

1 lace pueden estar presentes en particular en forma de grupo
 azo.

 Por formación intramolecular de un puente de hidróge-
no entre el grupo hidroxil y un grupo nucleofílico de la mo-
5 lécula, especialmente un grupo carbonilo o un nitrógeno tri-
 valente, los compuestos hidroxilados fenólicos o enólicos
 quelatantes preferidos son capaces de formar anillos de 5 o
 6 miembros, tal como ocurre análogamente en la formación de
 quelatos con cationes metálicos.

10 Entre estos compuestos, son especialmente eficaces
 las polihidroxibenzofenonas, especialmente la 2,3,4-trihidro-
 xibenzofenona, las hidroxiantraquinonas, especialmente la
 1,2-dihidroxi y la 1,2,4-trihidroxi-antraquinona y la 8-hi-
 droxiquinoleína.

15 Son ejemplos de compuestos adecuados los compuestos
 hidroxicarbonílicos alifáticos y aromáticos, los ácidos hi-
 droxicarboxílicos, los compuestos policarbonílicos que con-
 tienen grupos hidroxil y los compuestos nitrogenados que con-
 tienen grupos hidroxil y posiblemente también carboxil. Entre
20 estos, son notables los siguientes: purpurogalina, quercetina,
 ácido glicólico, ácido levulínico, ácido salicílico, acetoni-
 acetona, 2,4-dihidroxi-azobenceno, 8-hidroxiquinoleína, ácido
 4,8-dihidroxiquinolein-2-carboxílico, 2,3,4-trihidroxi-benze-
 fona, 1,4-dihidroxi-antraquinona, 8-hidroxi-antraquinona, 1,2,4-
25 trihidroxi-antraquinona, 2,4-dihidroxi-benzofenona, 1,2-dihidro-
 xi-antraquinona y 1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona.

 La concentración de los compuestos hidroxil en la ca-
pa de copia fotosensible puede variar dentro de límites re-
lativamente amplios; normalmente, está comprendida entre 0,3
30 y 15 % en peso, calculada sobre el peso de los componentes

1 sólidos de la capa, y preferiblemente entre 0,5 y 5 % en peso.

5 Como compuestos fotosensibles, las capas de copia de la invención contienen compuestos de o-quinondiazida, especialmente compuestos de o-naftoquinondiazida, por ejemplo los descritos en las patentes alemanas núms. 854.890, 865.109, 879.203, 894.959, 938.233, 1.109.521, 1.114.705, 1.118.606, 1.120.273 y 1.124.817.

10 Además, las capas de copia pueden contener resinas, de forma conocida, por ejemplo resinas que contienen grupos que las hacen solubles en los álcalis, como resinas fenólicas, preferiblemente novolacas, copolímeros que contienen grupos carboxílicos, resinas de maleinato o resinas de ácido poliacrílico, además de colorantes, plastificantes y otros
15 aditivos y coadyuvantes convencionales.

Se utilizan soportes metálicos, preferiblemente soportes de aluminio, para las capas de copia de esta invención.

20 Los soportes se recubren de la forma conocida, por ejemplo mediante aplicación a rodillo, por inmersión, por atomización o por colada.

25 Las placas de impresión planográfica de acuerdo con esta invención tienen la ventaja de que su preparación es muy sencilla porque no es necesario colocar una capa intermedia entre el soporte y la capa de copia fotosensible para mejorar la adhesión. Es evidente que la aplicación de una capa de adhesivo requiere una operación adicional y, normalmente el efecto óptimo deseado solamente puede ser conseguido mediante un complicado proceso que consta de varias etapas. Si se desea, sin embargo, las propiedades de las placas de impresión de
30 esta invención pueden ser mejoradas todavía más formando ca-

1 pas de óxido producidas anódicamente sobre los soportes.

5 Las placas de impresión planográfica de esta invención tienen la ventaja de que, debido al anclaje mejorado de la capa de copias sobre el soporte de aluminio, pueden realizarse, en las máquinas de impresión offset convencionales, tiradas de impresos mucho mayores que en el caso de capas de copias similares que no contienen ningún compuesto hidroxilado. Otra ventaja es que mejora sustancialmente la resistencia de estas capas frente a las sustancias químicas, especialmente frente a los reveladores alcalinos normalmente utilizados para eliminar las zonas exentas de imagen en el revelado habitual de la imagen.

10

EJEMPLO 1

15 Se disuelven

0,90 partes en peso del producto de esterificación de 1 mol de 2,4-dihidroxibenzofenona y 2 moles de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico,

20

0,70 partes en peso del producto de esterificación de 1 mol de 2,2'-dihidroxi-dinaftil-(1,1')-metano y 2 moles de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico,

25

5,70 partes en peso de una novolaca (punto de ablandamiento 112-119°C, 14 % en peso de grupos OH fenólicos),

0,06 partes en peso de 2,3,4-trihidroxibenzofenona,

0,15 partes en peso de violeta cristal y

0,08 partes en peso de amarillo Sudan GGN (C.I. 11.021)

30

en una mezcla disolvente constituida por:

80,00 partes en peso de éter monometílico de etilengli-

1

col y

15,00 partes en peso de acetato de butilo,
y la solución resultante se aplica sobre una placa de aluminio
que ha sido dotada de aspereza por cepillado.

5

Para la preparación de una forma de impresión, la
placa de impresión resultante se expone bajo una diapositiva y
se revela, de forma conocida, con la siguiente solución:

5,3 partes en peso de metasilicato sódico.9H₂O,

3,4 partes en peso de ortofosfato sódico.12H₂O,

10

0,3 partes en peso de dihidrógeno-fosfato sódico (anhi-
dro) y

91,0 partes en peso de agua,

siendo eliminadas así las zonas expuestas. La forma de impre-
sión producida de esta manera puede ser utilizada para imprimir
unas 40.000 copias sin defectos en una máquina offset.

15

Una forma de impresión preparada de la misma manera,
a excepción de que se omitió de la solución de recubrimiento
la 2,3,4-trihidroxibenzofenona, da una tirada de solamente
unas 25.000 copias.

20

La diferencia de resistencia a los productos químicos
resulta especialmente evidente si la placa de impresión expues-
ta se trata durante un tiempo relativamente largo con el reve-
lador alcalino en ausencia de la luz. Mientras que la forma de
impresión que no contiene trihidroxibenzofenona presenta indi-
cios de intensa corrosión, especialmente en las zonas protegi-
das de la capa, después de un baño de 5 minutos en la solución
reveladora a 25°C, la forma de impresión correspondiente que
contiene el formador de complejo no presenta ningún daño, en
especial ningún ahusamiento de los puntos de rejilla, incluso
después de una permanencia de 20 minutos en el baño revelador

25

30

1 bajo condiciones de ensayo por lo demás idénticas.

En los siguientes Ejemplos 2 a 5, se repite el procedimiento utilizado en el Ejemplo 1 y se obtienen resultados similares después de exposición y revelado de las placas de impresión fotosensibles resultantes. Por lo tanto, en la mayoría de los ejemplos siguientes solamente se indica la composición de la solución de recubrimiento y el tipo de soporte utilizado.

EJEMPLO 2

10 Se disuelven

2,4 partes en peso del producto de esterificación de 1 mol de 2,4-dihidroxibenzofenona y 2 moles de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico, 4,8 partes en peso de la novolaca empleada en el Ejemplo 1 y 0,06 partes en peso de 8-hidroxiquinoleína

15 en una mezcla disolvente constituida por:

35,0 partes en peso de éter monometílico de etilenglicol, 50,0 partes en peso de tetrahidrofurano y 10,0 partes en peso de acetato de butilo.

20 La solución resultante se aplica sobre el soporte utilizado en el Ejemplo 1 y se seca. La exposición y el revelado se realizan como en el Ejemplo 1 y se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 3

25 Solución de recubrimiento:

0,80 partes en peso del éster de p-cumilfenol del ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-4-sulfónico, 0,70 partes en peso del producto de esterificación de 1 mol de 2,2'-dihidroxi-dinaftil(1,1')-metano y 2 moles de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-

1

(2)-5-sulfónico,
6,00 partes en peso de la novolaca empleada en el Ejemplo 1,
0,05 partes en peso de violeta cristal,
0,03 partes en peso de amarillo Sudan GGN (C.I. 11.021),
5 0,10 partes en peso de 1,2,4-trihidroxiantraquinona en
95,0 partes en peso de la mezcla disolvente empleada en
el Ejemplo 2.

El procedimiento es el mismo del Ejemplo 1 y los resultados conseguidos son similares.

10

EJEMPLO 4

Solución de recubrimiento:

15

2,4 partes en peso del producto de esterificación de 1 mol
de 2,4-dihidroxibenzofenona y 2 moles de cloruro de
ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico,
4,8 partes en peso de la novolaca empleada en el Ejemplo 1,
0,1 partes en peso de purpurogalina en
95,0 partes en peso de la mezcla disolvente empleada en el
Ejemplo 2.

20

La solución se aplica a una lámina de aluminio electrolíticamente dotada de aspereza y anodizada. El proceso posterior es el del Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

Solución de recubrimiento:

25

0,80 partes en peso del producto de esterificación de 1
mol de 2,3,4-trihidroxibenzofenona y 3 moles de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-5-sulfónico,
0,70 partes en peso del producto de esterificación de 1
mol de 2,2'-dihidroxidinaftil-(1,1')-metano y 2 moles de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-

1

5-sulfónico,

6,00 partes en peso de una novolaca con un intervalo de
ablandamiento entre 105 y 120°C,

0,13 partes en peso de violeta cristal,

5

0,07 partes en peso de amarillo Sudan GGN (C.I. 11.021),

0,30 partes en peso de quercetina en

95,00 partes en peso de la mezcla disolvente empleada en
el Ejemplo 2.

10

La solución se aplica al soporte utilizado en el Ejem-
plo 4 y se seca. El proceso posterior es el descrito en el
Ejemplo 1.

EJEMPLO 6

Solución de recubrimiento:

15

0,50 partes en peso del producto de esterificación de
1 mol de 2,4-dihidroxibenzofenona y 2 moles de clo-
ruro de ácido naftoquinon-(1,2)-diazido-(2)-5-sul-
fónico,

20

0,60 partes en peso del producto de esterificación de
1 mol de 2,2'-dihidroxi-dinaftil-(1,1')-metano y
2 moles de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-dia-
zido-(2)-5-sulfónico,

0,45 partes en peso de cloruro de ácido naftoquinon-(1,2)-
diazido-(2)-4-sulfónico,

25

5,00 partes en peso de la novolaca empleada en el Ejemplo 1

0,25 partes en peso de una resina epoxi con un peso
equivalente epoxi de 450 a 500 y un intervalo de
fusión de 64 a 74°C (método de Durran Hg),

0,10 partes en peso de violeta cristal,

30

0,55 partes en peso de éster tri-(β -cloroetílico) de áci-
do fosfórico,

1

0,15 partes en peso de ácido salicílico en
95,00 partes en peso de la mezcla disolvente empleada
en el Ejemplo 2.

5

La solución se aplica al soporte empleado en el
Ejemplo 4 y se seca. El proceso posterior es el del Ejem-
plo 1.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10

1. Procedimiento para la obtención de un material
de copia fotosensible, caracterizado porque

15

a) se disuelve un éster del ácido o-quinondiazido-
sulfónico o una amida del ácido quinondiazidosulfónico con
un compuesto con un grupo hidroxil aromático o alifático,
y que es capaz de formar complejos quelatados, en un disol-
vente,

20

b) se aplica una capa delgada y uniforme de la so-
lución obtenida sobre un soporte de capas en forma de lámi-
na o de tira y

25

c) se seca la capa mediante calentamiento.

2. Procedimiento según la Reivindicación 1, carac-
terizado porque como compuesto hidroxil se emplea un compues-
to hidroxifenólico que contiene como mínimo dos anillos
aromáticos y lleva, unido a un átomo de carbono junto al
átomo de carbono aromático que lleva el grupo OH, un grupo
carbonilo o un átomo de nitrógeno trivalente del que todas
las valencias están en un plano.

30

3. Procedimiento según la Reivindicación 2, carac-
terizado porque el átomo de nitrógeno trivalente forma par-
te de un anillo aromático heterocíclico o de un grupo azo.

1 4. Procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto hidroxilado es una polihidroxiben-zofenona, una hidroxiantraquinona u 8-hidroxiquinoleína.

5 5. Procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la capa contiene de 0,3 a 15 % del compuesto hidroxilado, calculado sobre el peso de sus componentes sólidos.

6. Procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la capa contiene además una novolaca.

10 7. Procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el soporte está constituido por aluminio.

8. Procedimiento según la Reivindicación 7, caracterizado porque el soporte está constituido por aluminio anodizado.

15 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL DE COPIA FOTOSENSIBLE.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 octubre 1.976

BERNARDO UNGRIA

P. A.

25

30