

20 DIC. 1978



ESPAÑA

Se inscribe el Registro de Patentes con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	471135
FECHA DE PRESENTACION	26-6-78

A2

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 28 858	27-6-77	ALEMANIA

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	36 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	B41C	

37 TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 456.164 POR: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA.

38 SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 FRANKFURT AM MAIN 80, Alemania Federal.

39 INVENTOR (ES)
FRITZ UHLIG de nacionalidad alemana.

40 TITULAR (ES)

41 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR
QUALITY

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de planchas de impresión planográfica, donde un
soporte de aluminio cubierto con una capa registradora que
comprende compuestos diazo es irradiado en forma de imagen
5 con un rayo láser, produciendo así zonas de imagen oleófilas
o insolubles en la capa registradora.

10 En la patente estadounidense nº 3.664.737 se describe
una plancha de impresión que comprende una capa sensible a
la luz ultravioleta, preferiblemente una capa diazo, que es-
tá dispuesta sobre un soporte de aluminio y es irradiada con
un rayo láser.

15 La patente alemana nº 2.448.325 y la solicitud de pa-
tente alemana publicada nº 2.543.820 describen la manufactura
de planchas de impresión por irradiación de capas registra-
doras no fotosensibles con rayos láser, volviéndose las zo-
nas irradiadas de la capa registradora permanentemente
oleófilas o, si se emplea una capa oleófila, insolubles en un
líquido revelador adecuadamente seleccionado. Se menciona en-
tre otros el aluminio anodizado como soporte adecuado.

20 En la solicitud de patente alemana nº P.2.725.308 pre-
sentada con anterioridad, se ha sugerido el uso de rayos lá-
ser para dotar de imagen a una plancha de impresión presensi-
bilizada constituida por un soporte de aluminio opcionalmente
anodizado y una capa fotosensible que comprende un compuesto
de diazonio de trabajo negativo.

25 Además, en una solicitud de patente alemana anterior,
nº P.2.725.307, se ha sugerido hacer más sensible a los ra-
yos láser dentro del espectro visible a una plancha de impre-
sión del tipo que acabamos de mencionar, mediante la adición
30 de un colorante sensibilizante a la capa fotosensible.

1 La patente básica se refiere a un procedimiento para
la preparación de planchas de impresión planográfica donde un
material de reproducción que comprende un soporte de alumi-
nio anódicamente oxidado y una capa registradora dispuesta
5 sobre la capa de óxido es irradiada en forma de imagen con
un rayo láser, volviéndose así oleófilas y/o insolubles las
porciones irradiadas de la capa de reproducción y después,
cuando sea necesario, las porciones no irradiadas de la capa
registradora son removidas mediante lavado con un líquido
10 revelador, caracterizándose el procedimiento porque el sopor-
te utilizado contiene una capa de óxido que pesa por lo me-
nos 3 g/m².

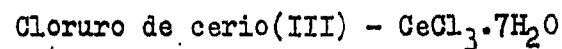
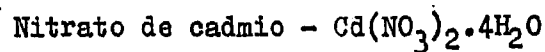
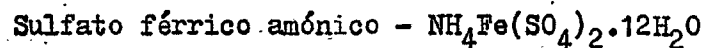
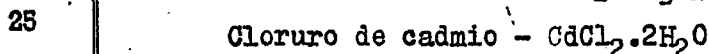
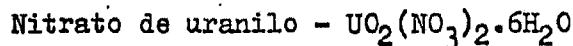
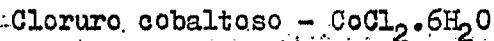
 Un objeto de esta invención es mejorar el procedimien-
to de acuerdo con la patente básica de una manera adecuada.

15 La invención se basa en un procedimiento para la pre-
paración de planchas de impresión planográfica de acuerdo con
la Reivindicación 1 de la patente básica. El procedimiento de
acuerdo con la presente invención se caracteriza por utili-
zar una capa registradora que comprende un compuesto dia-
zo soluble en agua, fotoendurecible (endurecible por la luz)
20 y de trabajo negativo.

 Los compuestos diazo fotoendurecibles de trabajo nega-
tivo que pueden utilizarse para el procedimiento de esta in-
vención son, en especial, productos de policondensación de
25 sales de diazonio, también denominados resinas diazo. Se ob-
tienen productos de policondensación adecuados por condensa-
ción de sales aromáticas de diazonio, preferiblemente de sa-
les de difenilamino-4-diazonio sustituido o no sustituido,
con compuestos carbonílicos activos, preferiblemente formal-
30 dehído, en un medio fuertemente ácido.

1 Los productos de este tipo han sido descritos, por
ejemplo, en las patentes alemanas 1.214.086 y 1.292.001. Pue-
den emplearse ventajosamente en forma de sus sales solubles
5 en agua, por ejemplo en forma de clorocincatos. Son especial-
mente preferidos los productos de condensación mixtos que
contienen unidades sal de diazonio y unidades de segundos
componentes no fotosensibles capaces de condensarse, tales
como aminas aromáticas, fenoles, tiofenoles, éteres fenóli-
cos, tioéteres aromáticos, hidrocarburos aromáticos, compues-
10 tos heterocíclicos aromáticos y amidas de ácidos orgánicos,
en forma de sus sales solubles en agua. Los productos de
condensación de este tipo están descritos en las patentes
estadounidenses 3.849.392, 3.867.147 y especialmente
4.021.243.

15 Es conveniente añadir a las capas de esta invención
colorantes que absorban en la región de longitud de onda emi-
tida y ejerzan una acción sensibilizante y/o sales metálicas
solubles en agua. Los colorantes adecuados son, por ejem-
plo, rodaminas, colorantes de trifenilmetano, como violeta
20 cristal, naranja de astrazón, eosina, azul de metileno, azul
victoria puro y similares. Las siguientes sales metálicas
han resultado especialmente adecuadas:



- 1 Sulfato ferroso amónico-(II) - $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato cérico-(IV)-amónico - $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$
Acetato de cadmio - $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Acetilacetonato de cobalto-(III)- $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Co}$
5 Acetato de cobalto-(II) - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hexanitro-cobaltato-(III)-sódico - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
Cloruro de níquel - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y
Cloruro manganeso - $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

10 Para la preparación de la plancha de impresión sensible al láser de acuerdo con esta invención, el compuesto diazo y, cuando sea aplicable, el o los colorantes y/o sales metálicas se aplican al soporte en una solución acuosa y después se secan. Para la mejor aplicación al soporte, pueden agregarse a la solución pequeñas cantidades de agentes humectantes, v.g. agentes humectantes no iónicos y/o alcoholes inferiores como metanol, etanol o propanol. La solución puede aplicarse por recubrimiento a centrifuga, rociada, inmersión o a rodillo.

15
20 Los soportes para los materiales registradores utilizados de acuerdo con esta invención se preparan de forma conocida. Preferiblemente, el aluminio es dotado de aspereza por medios mecánicos, químicos o electroquímicos antes de ser oxidado anódicamente. Se ha encontrado especialmente ventajosa para los procedimientos continuos una combinación de aspereza electrolítica y oxidación anódica. La comunicación de aspereza se realiza en un baño que contiene una solución acuosa diluida de un ácido mineral, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido nítrico, empleándose corriente continua o alterna.

30 La anodización también se realiza preferiblemente en

1 un baño ácido acuoso, por ejemplo un baño de ácido sulfúrico
o ácido fosfórico, preferiblemente empleando corriente conti-
nua. Las densidades de corriente y los tiempos de anodiza-
5 ción se seleccionan de manera que se obtengan las capas de
óxido del espesor antes mencionado. El espesor de la capa de-
be corresponder a un peso de 3 g/m^2 como mínimo. El límite
superior del espesor de la capa no es crítico pero normalmen-
te no se consigue ninguna mejora sustancial empleando capas
cuyo peso sea superior a 15 g/m^2 . Si se utilizan capas con-
siderablemente más gruesas, por ejemplo capas que pesen más
10 de unos 30 g/m^2 , se corre el riesgo adicional de la forma-
ción de fisuras en la capa de óxido cuando la plancha se do-
bla. Como regla general, se prefieren las capas de óxido que
pesan entre 5 y 12 g/m^2 aproximadamente.

15 Después de la irradiación con la luz láser, las capas
diazó fotosensibles a la luz ultravioleta de acuerdo con es-
ta invención se revelan con soluciones acuosas ácidas o alcali-
nas o preferiblemente con agua sólo. También pueden utili-
zarse emulsiones de lacas o lacas como las conocidas para
20 las planchas de impresión planográfica. Estas emulsiones de
laca y lacas pueden utilizarse para revelar y lacar las plan-
chas en una sola operación o pueden ser aplicadas después de
que la plancha ha sido revelada con una solución acuosa.

25 Para los fines de esta invención son adecuados los lá-
sers de onda relativamente corta, de potencia adecuada, por
ejemplo láser de argón y láser de cripton con un rendimien-
to de radiación comprendido entre $0,5$ y aproximadamente $2,5$
vatios en la región UV o entre 1 y 25 vatios en la región vi-
sible, según el tipo de espejo utilizado.

30 El rayo láser puede ser controlado mediante un movi-

1 miento programado lineal y/o de rejilla. Los procedimientos
y dispositivos para controlar los rayos láser mediante orde-
nadores y para empaquetar, modular o desviar los rayos láser
no constituyen el objeto de esta invención; están descritos
5 en diversas publicaciones, por ejemplo en las patentes alema-
nas publicadas 2.318.133 (pág. 3 y siguientes) y 2.344.233
(pág. 8 y siguientes) y en las patentes estadounidenses
3.751.587, 3.745.586, 3.747.117, 3.475.760, 3.506.779 y
3.664.737.

10 EJEMPLO 1

Un rollo de aluminio laminado brillante se dota elec-
trolíticamente de aspereza en un procedimiento continuo y
después se oxida anódicamente durante 75 segundos, a 40°C,
con una corriente continua de 9 A/dm², en un baño acuoso que
15 contiene 150 g de H₂SO₄ por litro. Después la capa se trata
durante 30 segundos, a 70°C, con una solución acuosa al
0,25 % de ácido polivinilfosfónico y después se seca. Des-
pués la plancha se sensibiliza con una solución acuosa que
contiene 5,6 % de un policondensado diazo (obtenido por con-
20 densación de 1 mol de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-
diazonio con 1 mol de éter 4,4'-dimetoximetil-difenílico en
ácido fosfórico al 85 % a 40°C y separación del producto de
reacción en forma de metanosulfonato) y 0,56 % de cloruro de
cadmio, CdCl₂.2,5H₂O, que se aplica a rodillo.

25 Después la plancha sensibilizada se irradia con un lá-
ser de argón que emite dentro de la región visible del espec-
tro, principalmente a longitudes de onda de 488 y 514 nm,
siendo la potencia de radiación 5 vatios y la velocidad de
registro 40 m/segundo. Las zonas de la capa en las que no
30 ha incidido el rayo láser se remueven lavando con agua. Las

1 zonas que han sido irradiadas por el rayo láser aceptan fácilmente la tinta grasa en una máquina offset y producen largas tiradas.

EJEMPLO 2

5 Una plancha de aluminio con una capa anódica de óxido que pesa 3 g/m^2 , que ha sido previamente tratada con ácido polivinilfosfónico, se recubre a rodillo con una solución que contiene 9,3 partes en peso de un producto de condensación de sulfato de difenilamino-4-diazonio y formaldehído, 10 preparado en ácido sulfúrico concentrado y separado en forma de clorocincato, y 0,33 partes en peso de rodamina 6 GDN (C.I. 45.160) disueltas en 85 partes en volumen de agua y 15 10 partes en volumen de etanol. La placa recubierta se irradia con un láser de argón que emite en la región ultravioleta, principalmente a longitudes de onda de 363,8 y 351,1 nm, siendo la potencia de radiación del láser de 0,8 vatios y la velocidad de registro de 50 m/segundo, y después la plancha se revela con agua.

20 También se obtienen buenos resultados si el colorante rodamina 6 GDN se sustituye por naranja Astrazon (C.I. nº 48.040) o por violeta cristal.

EJEMPLO 3

25 Una plancha de aluminio con una capa anódica de óxido que pesa 8 g/m^2 se recubre con una solución que contiene 5,5 % del producto de condensación diazo descrito en el Ejemplo 2 y 0,56 % de cloruro cobaltoso, disueltos en una mezcla de 90 partes en volumen de agua y 10 partes en volumen de metanol.

30 La plancha se irradia a una velocidad de 100 m/segundo con un láser de argón de 5 vatios de potencia, que emite en

1 la región visible del espectro y después se revela con una
solución acuosa que contiene 1 % de ácido fosfórico y 0,5 %
de goma arábiga.

5 También se obtienen buenos resultados cuando se sus-
tituye el cloruro cobaltoso por una cantidad igual de una de
las siguientes sales metálicas: nitrato de cadmio, cloruro
de níquel, cloruro manganeso, sulfato ferroso amónico o ace-
tato de cadmio.

EJEMPLO 4

10 Una plancha de aluminio oxidada anódicamente, con una
capa de óxido de $3,5 \text{ g/m}^2$, se recubre con una solución que
contiene 9,4 partes en peso de un producto de condensación
crudo (obtenido a partir de cloruro de 3-metoxi-difenilamino-
15 4-diazonio y formaldehído en ácido fosfórico), 0,56 partes
en peso de nitrato de uranilo y 0,33 partes en peso de roda-
mina 6 GDN, disueltos en 80 partes en volumen de agua y
10 partes en volumen de etanol. Después de irradiar con un
láser de argón que emite en la región visible, con una poten-
cia de 5 watios y una velocidad de 80 m/segundo, la plancha
20 se revela con una solución al 1 % de ácido fosfórico.

EJEMPLO 5

25 Una plancha de aluminio anódicamente oxidado, con una
capa de óxido de 4 g/m^2 , se sumerge durante 60 segundos, a
una temperatura de 80°C , en una solución al 2 % de silicato
sódico, se enjuaga, se seca y después se recubre con una so-
lución acuosa que contiene 6 % del condensado diazo descrito
en el Ejemplo 2.

30 La plancha se irradia con un láser de argón que emite
en la región UV, con una potencia de radiación de 2,5 watios
y después se revela con agua. Para aumentar la tirada, las

1 zonas de imagen se lacan enjugándolas con una emulsión de
laca de la siguiente composición:

Fase no acuosa:

5 30 partes en peso de acetato de éter metílico de etilengli-
col,

40 partes en peso de ciclohexanona,

25 partes en peso de xileno,

25 partes en peso de tetrahidronaftaleno,

10 50 partes en peso de un novolak de cresol-formaldehido
con un intervalo de fusión de 108 a 118°C y

5 partes en peso de Lithol Rubin B.

Fase acuosa:

36 partes en peso de goma arábica,

340 partes en peso de agua y

15 2 partes en peso de un agente humectante (producto de con-
densación de un ácido graso/ácido hidroxí-
etilsulfónico).

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

20 REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal número 456.164 por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA
PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA, donde
un material registrador que comprende un soporte de alu-
25 minio anódicamente oxidado, con una capa de óxido que pe-
sa como mínimo 3 g/m², y una capa registradora fotosensi-
ble dispuesta sobre la capa de óxido, se irradia en forma
de imagen con un rayo láser, volviendo así oleófilas y/o
insolubles a las porciones irradiadas de la capa registra-
30 dora, y las zonas no irradiadas de la capa registradora

1 se lavan después con un líquido revelador, cuyas mejoras se caracterizan por que se utiliza una capa registradora que comprende un compuesto diazo soluble en agua, fotoendurecible y de trabajo negativo.

5 2. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 456.164 por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se utiliza un soporte cuya capa de óxido pesa entre 5 y 12 g/m².

10 3. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 456.164 por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA, según la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto diazo soluble en agua, de trabajo negativo, es un producto de condensación de una sal de diazonio.

15 4. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 456.164 por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se utiliza una capa registradora que contiene adicionalmente un colorante o una sal metálica como sensibilizante.

20 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el 1º Certificado de Adición que se solicita por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 456.164 POR: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA.

1

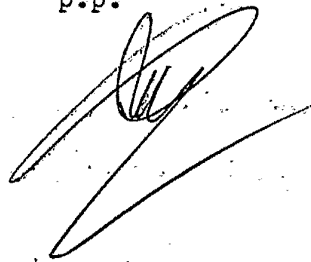
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de doce páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 26 de junio 1.978

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30