



Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NÚMERO	471136
FECHA DE PRESENTACION	26.6.78

42

- 5 ENE. 1979

CERTIFICADO DE ADICION

③① PRIORIDADES:		
③① NÚMERO	③② FECHA	③③ PAIS
P 27 28 947.0	27.6.1977	Alemania
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥① PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	603F	
④④ TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 456.164 POR: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA.		
⑦① SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 FRANKFURT AM MAIN 80, Alemania Federal		
⑦② INVENTOR (ES)		
FRITZ UHLIG de nacionalidad alemana.		
⑦③ TITULAR (ES)		
⑦④ 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 manufactu-
ra de planchas de impresión por irradiación de capas regis-
tradoras no fotosensibles con rayo 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
entre 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 opcionalmen-
te anodizado y una capa fotosensible que comprende un compue-
25 to de diazonio de trabajo negativo.

30 La patente básica se refiere a un procedimiento para
la preparación de planchas de impresión planográficas donde
un material registrador que comprende un soporte de alu-
minio anódicamente oxidado y una capa registradora dis-
puesta sobre la capa de óxido es irradiada en forma de ima-

1 gen con un rayo láser, volviéndose así oelófilas y/o insolu-
bles las porciones irradiadas de la capa registradora y
después, cuando sea necesario, las porciones no irradiadas
de la capa registradora son removidas mediante lavado con
5 un líquido revelador, caracterizándose el procedimiento por-
que el soporte utilizado contiene una capa de óxido que pesa
por lo menos 3 g/m².

Un objeto de esta invención es mejorar la sensibili-
dad a los rayos láser de un material registrador fotosensi-
10 ble de acuerdo con la patente básica y/o aumentar la magni-
tud de las tiradas de las planchas de impresión preparadas a
partir del material registrador.

La invención se basa en un procedimiento para la prepa-
ración de planchas de impresión según la Reivindicación 1
15 de la patente básica. El procedimiento de acuerdo con la pre-
sente invención se caracteriza por utilizar un material re-
gistrador que comprende un compuesto diazo fotoendurecible
(endurecible por la luz), de trabajo negativo, y una resina
amínica.

20 Los compuestos diazo fotoendurecibles, de trabajo ne-
gativo, que pueden utilizarse para el procedimiento de esta
invención son, sobre todo, productos de condensación de sa-
les de diazonio, también llamados resinas diazo. Los produc-
tos de policondensación adecuados se obtienen por condensa-
25 ción de sales aromáticas de diazonio, preferiblemente de sa-
les de difenilamino-4-diazonio opcionalmente sustituidas,
con compuestos carbonílicos activos, preferiblemente formal-
dehído, en un medio fuertemente ácido.

30 Los productos de este tipo han sido descritos, por
ejemplo, en las patentes alemanas 1.214.086 y 1.292.001.

1 Son especialmente preferidos los productos de condensación
mixtos que contienen unidades sal de diazonio y unidades de
segundos componentes no fotosensibles capaces de condensarse,
5 como aminas aromáticas, fenoles, tiofenoles, éteres fenóli-
cos, tioéteres aromáticos, hidrocarburos aromáticos, compues-
tos heterocíclicos aromáticos y amidas de ácidos orgánicos.

Los productos de condensación de este tipo están des-
critos en las patentes estadounidenses 3.849.392 y 3.867.147.
También son adecuados los compuestos diazo de trabajo nega-
10 tivo del tipo de p-benzoquinondiazida y las p-iminoquinon-
diazidas, como los descritos, por ejemplo, en la patente ale-
mana 1.104.824.

Entre las resinas amínicas, se prefieren las resinas
de amina-formaldehído que se obtienen por condensación de
15 formaldehído con urea, uretanos (ésteres de ácido carbámi-
co), anilina o melamina. Estos productos de condensación
son conocidos y pueden obtenerse en muchas modificaciones
como productos comerciales. Los compuestos adecuados están
descritos, por ejemplo, en la obra "Kunststoff-Handbuch"
20 (Manual de Plásticos), volumen X, publicada por Vieweg y
Becker, Carl Hauser Verlag, Munich, 1968.

Para la preparación de la capa registradora sensible
al láser, la resina amínica se agrega a la solución que con-
tiene el compuesto diazo seleccionado y que ha de ser utili-
25 zada para recubrir el soporte de aluminio anodizado. La can-
tidad de resina agregada puede variar dentro de amplios lí-
mites. Como regla general, oscila entre 0,1 y 10 partes en
peso de resina por parte en peso del compuesto diazo utiliza-
do. Se obtienen resultados especialmente favorables con una
30 adición de resina comprendida aproximadamente entre 0,6 y

1 6,0 partes en peso por parte en peso del compuesto diazo.

5 Los soportes de los materiales registradores utilizados en este procedimiento se preparan de forma conocida. Antes de la oxidación anódica, es preferible dotar de aspereza al aluminio por medios mecánicos, químicos o electroquímicos. Se ha encontrado especialmente ventajosa para un procedimiento continuo una combinación de aspereza electrolítica y oxidación anódica. La aspereza se comunica en un baño que contiene una solución acuosa diluida de un ácido mineral, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido nítrico, con aplicación simultánea de corriente continua o alterna.

10

15 La anodización también tiene lugar en un baño acuoso ácido, por ejemplo en un baño de ácido sulfúrico o ácido fosfórico, preferiblemente con aplicación simultánea de una corriente continua. Las densidades de corriente y los tiempos de anodización se ajustan de manera que se obtengan capas de óxido del espesor citado anteriormente. El espesor de la capa debe corresponder por lo menos a 3 g/m^2 . El límite superior del espesor de la capa no es crítico pero normalmente no se consigue ninguna mejora adicional con capas que pesen más de 15 g/m^2 . Si las capas son considerablemente más gruesas, es decir, por encima de unos 30 g/m^2 , se corre el riesgo adicional de la formación de fisuras en la capa de óxido cuando se dobla. Normalmente, se prefieren las capas de óxido que pesan entre 5 y 12 g/m^2 aproximadamente.

20

25

30 Después de la irradiación con los rayos láser, las capas diazo fotosensibles al ultravioleta de acuerdo con esta invención se revelan con soluciones acuosas alcalinas o ácidas o incluso con agua. También pueden utilizarse emulsiones de laca o lacas del tipo empleado para las planchas de impre-

1 sión planográfica. Estas emulsiones de laca y lacas pueden ser aplicadas, en una sola operación, para revelar y lacar o después de haber revelado con soluciones acuosas.

5 Para los fines de esta invención pueden utilizarse lá-
sers de onda relativamente corta, de potencia adecuada, por ejemplo láser de argón y lasers de cripton y pueden tener unas potencias de radiación de unos 0,5 a unos 2,5 watios en la región ultravioleta y alrededor de 1 a 25 watios en la re-
10 gión visible, de acuerdo con el tipo de espejo empleado. Tam-
bién pueden agregarse a la capa de esta invención colorantes, v.g. rodaminas, colorantes de trifenilmetano, como violeta cristal, naranja de astrazón, eosina o azul de metileno, que absorben fuertemente dentro de las regiones emitidas y ejer-
cen un efecto sensibilizante.

15 El rayo láser puede ser controlado mediante un movi-
miento dado programado de líneas y rejillas. Los procedimien-
tos y dispositivos para controlar los rayos láser mediante
ordenadores y el empaquetamiento, modulación o desviación de
20 los rayos láser no constituyen el objeto de esta invención;
están descritos en diversas publicaciones, por ejemplo en
las patentes alemanas publicadas 2.318.133, (págs. 3 y si-
guientes) y 2.344.233 (págs. 8 y siguientes) y en las paten-
tes estadounidenses 3.751.587, 3.745.586, 3.747.117,
3.475.760, 3.506.779 y 3.664.737.

25 Preferiblemente, las capas se irradian en forma de ima-
gen con un láser de argón entre 1 y 10 watios. Pueden alcan-
zarse velocidades de hasta 110 m/segundo e incluso mayores,
de acuerdo con la sensibilidad y la capacidad de absorción
de la capa utilizada. Enfocando el rayo láser con una lente,
30 se producen sobre la capa puntos endurecidos de menos de

1 50 μm de diámetro.

Mediante el procedimiento de esta invención, se consigue una oleofilización muy duradera de la superficie, de manera que pueden imprimirse grandes tiradas. Además, los materiales registradores empleados se distinguen porque su sensibilidad hacia los rayos láser es especialmente alta.

Los siguientes ejemplos ilustran las realizaciones preferidas de la invención. Salvo indicación en contrario, todos los porcentajes se dan en peso. Una parte en peso es 1 gramo si se selecciona como 1 parte en volumen 1 mililitro.

EJEMPLO 1

Un rollo de aluminio laminado brillante se dota electrolíticamente de aspereza en un procedimiento continuo y después se oxida anódicamente durante 75 segundos, a 40°C , con una corriente continua de $9\text{A}/\text{dm}^2$ en un baño acuoso que contiene 150 g de ácido sulfúrico por litro. Así se produce una capa anódica de óxido que pesa $5\text{ g}/\text{m}^2$. Después la capa se trata durante 30 segundos, a 70°C , con una solución acuosa al 0,25 % de ácido polivinilfosfónico y se seca. Después la plancha se sensibiliza con una solución que contiene 0,4 % de un policondensado diazo (obtenido por condensación de 1 mol de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio con 1ml. de éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico en ácido fosfórico al 85 % a 40°C y separación del producto de reacción en forma del metanosulfonato), 0,72 % de una resina de urea no plastificada, muy reactiva, con una viscosidad dinámica en una solución al 60 % en isobutanol de alrededor de 2500 mPas (cP) y 20°C y un índice de acidez inferior a 2 (resina I) y 0,4 % de rodamina 6 GDN (C.I. n° 45.160), disueltos en

1 éter monoetílico de etilenglicol.

La plancha se irradia con un láser de argón que emite en la región ultravioleta, principalmente a longitudes de onda de 363 y 351 nm, siendo la potencia de radiación 0,8 watos y la velocidad de registro de 100 m/segundo. Las zonas de la capa en las que no ha incidido el rayo láser se descubren con una solución acuosa que contiene 0,65 % de metasilicato sódico.9H₂O y 3,8 % de alcohol bencílico. Las zonas endurecidas irradiadas son oleófilas y aceptan la tinta grasa. Pueden imprimirse más de 85.000 copias de buena calidad en una máquina de impresión offset.

Se obtienen resultados similares si la resina de urea antes mencionada se sustituye por una cantidad igual de una de las siguientes resinas de urea sin plastificar:

15 Resina II : índice de acidez inferior a 3; viscosidad dinámica en una solución al 65 % en butanol/xileno, a 20°C, aproximadamente igual a 6000 mPas (cP).

20 Resina III: índice de acidez inferior a 3; viscosidad dinámica en una solución al 60 % en isobutanol, a 20°C, aproximadamente igual a 650 mPas (cP).

EJEMPLO 2

25 Una plancha de aluminio con una capa anódica de óxido que pesa 3 g/m², que ha sido previamente tratada con ácido polivinilfosfónico, se recubre con una solución que contiene 1,0 % del policondensado diazo empleado en el Ejemplo 1, pero aislado en forma de mesitilensulfonato, 1,8 % de Resina II y 0,4 % de violeta cristal, disueltos en éter monometílico de etilenglicol.

30 La plancha se irradia con láser de argón que emite en

1 la región visible, principalmente a longitudes de onda de
488 y 514 nm y con una potencia de radiación de 5 vatios y
una velocidad de registro de 50 m/segundo. Las zonas de la
5 capa en las que no ha incidido el rayo láser son descubiertas
con una solución acuosa que contiene 6 % de sulfato mag-
nésico.7H₂O, 20 % de n-propanol y 0,7 % de un agente humec-
tante no iónico (éter alquilfenol-poliglicólico). Las zonas
irradiadas aceptan la tinta grasa en una máquina de impre-
sión offset y permiten grandes tiradas.

10

EJEMPLO 3

Una plancha de aluminio con una capa anódica de óxido
que pesa 10 g/m² se recubre con una solución de la siguiente
composición:

15

2 partes en peso de 1-(4'-metil-benceno-sulfonil-imino)-2-
(2",5"-dimetil-fenilamino-sulfonil)benzo-
quinon-(1,4)-diazida-(4) y

20

0,7 partes en peso de una resina de melamina muy reactiva,
sin plastificar, con una viscosidad diná-
mica en una solución al 50 % en etanol,
a 20°C, de unos 450 mPas (cP) y un índice
de acidez inferior a 1 (Resina IV) en

80 partes en peso de éter monometílico de etilenglicol y
20 partes en peso de acetato de butilo.

25

El material se irradia con un láser de ión cripton que
emite en la región ultravioleta, principalmente a longitudes
de onda de 406 y 423 nm, que tiene una potencia de radiación
de 0,9 vatios y una velocidad de registro de 80 m/segundo.
Después la plancha se revela con una solución de 1,3 % de
silicato sódico anhidro y 1,2 % de fosfato trisódico anhidro
30 en agua. Pueden obtenerse grandes tiradas.

EJEMPLO 4

Una plancha de aluminio con una capa anódica de óxido que pesa 5 g/m^2 se recubre con una solución de 0,4 partes en peso de un producto de condensación crudo de para-formaldehído y cloruro de difenilamino-4-diazonio (preparado en ácido sulfúrico al 85 %), una parte en peso de una resina líquida de uretano obtenida a partir de butiluretano y formaldehído y con una densidad de 1,1 a 20°C y una viscosidad dinámica a 20°C de 6 a 20 mPas (cP) y 0,2 g de naranja astrazón (C.I. 48.040), disueltos en una mezcla de 50 partes en peso de tetrahidrofurano, 40 partes en peso de éter monometílico de etilenglicol y 10 partes en peso de acetato de butilo.

La plancha se irradia con un láser de argón que emite en la región visible, con una potencia de radiación de 5 wattios y una velocidad de registro de 60 m/segundo y después se revela con agua.

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

REIVINDICACIONES.

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 456.164 por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA", donde un material registrador que comprende un soporte de aluminio anódicamente oxidado, con una capa de óxido que pesa como mínimo 3 g/m^2 , y una capa registradora fotosensible dispuesta sobre la capa de óxido, se irradia en forma de imagen con un rayo laser, volviendo así oleófilas y/o insolubles las porciones irradiadas de la capa registradora y después las zonas no irradiadas de la capa registradora se lavan con un

1 líquido revelador, caracterizadas porque se utiliza una capa registradora que contiene un compuesto diazo fotoendurecible, de trabajo negativo, y una resina amínica.

5 2. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 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.

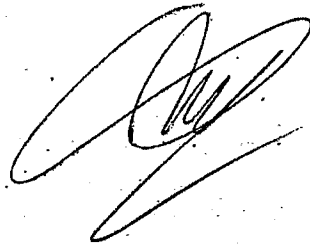
10 3. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 456.164 por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA", según la reivindicación 1, caracterizadas porque se utiliza una capa registradora que contiene entre 0,6 y 6 partes en peso de la resina amínica por parte en peso del compuesto diazo de trabajo negativo.

15 4. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 456.164 por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLANCHAS DE IMPRESION PLANOGRAFICA", según la reivindicación 1, caracterizadas porque se utiliza un producto de condensación de una sal de diazonio como compuesto diazo de trabajo negativo.

20 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el 2º Certificado de Adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 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 me-
canografiadas.

5 Madrid, 26 Junio 1.978
 BERNARDO UNGRIA
 p.p.

10 

15

20

25

30

30