

P - 13.101

Bile 14.083

221079

221079

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

5 ABR 1955



1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N
E N
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TME, INCORPORATED, entidad norteamericana,
establecida en 9 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Es-
tados Unidos de América, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
REVELADORAS PARA REVELAR PLACAS DE IMPRESION " .-

-0-

El presente invento se refiere a un procedi-
miento para revelar de modo preferente las zonas no expues-
tas a la luz de una placa de impresión expuesta que compren-
de una composición de poliamida lineal sintética fotosensi-



5 ABR 1955

221079

ble y a una composición de revelado para el mismo.

En la industria de las artes gráficas, son bien conocidos los recubrimientos resinosos fotosensibles, tales como goma, goma laca y goma arábiga bicromatadas. Se aplican recubrimientos de estos materiales a las superficies impresoras de placas de imprimir y se exponen a la luz a través de una imagen compuesta de zonas desde transparentes a opacas en una película o vidrio. La luz insolubiliza las regiones del recubrimiento a las que llega y que están debajo de las partes más transparentes de la imagen, pero las zonas situadas debajo de las partes más opacas de la película quedan inalteradas y por tanto permanecen solubles. Las zonas solubles del recubrimiento se eliminan luego con un disolvente, y estas zonas pueden también atacarse o tratarse de otro modo para que la placa quede lista para la impresión.

Las poliamidas lineales sintéticas, generalmente conocidas como nylon, pueden usarse en lugar de los recubrimientos resinosos arriba mencionados recubriendo un material de base, tal como una placa metálica con una película de composición de poliamida fotosensible o colando, moldeando o expulsando una placa formada totalmente de la composición de poliamida. Se incorpora un compuesto o compuestos polimerizables fotosensibles en la composición de poliamida para hacer que la poliamida sea sensible a la luz, de modo que, al exponer a la luz, las partes expuestas de la polia-



221079

mida se vuelvan insolubles en aquellos disolventes en los que la poliamida era antes soluble. Ulterior descripción e ilustración de tales composiciones de poliamida se dá en la solicitud número 220.888.

5 Un requisito previo para el uso de poliamidas lineales sintéticas como componentes de placas de imprimir es un agente revelador, es decir, disolvente, que tenga capacidad para atacar las zonas solubles de la composición de poliamida a una velocidad razonable sin afectar a las zonas
10 que han sido expuestas a la luz. Los alcanoles inferiores se han usado como agentes de revelado para las poliamidas que son normalmente solubles en alcohol, pero sin un éxito completo. Como quiera que hay muchos tipos de poliamida lineal sintética que no son normalmente solubles en alcohol, los alcanoles carecen de la deseable versatilidad.
15

Un objeto primordial del presente invento es el de crear una composición de revelado para revelar las zonas solubles de las composiciones de poliamida normalmente insolubles y de las normalmente solubles en alcohol sin efecto apreciable sobre las zonas expuestas a la luz.
20

De acuerdo con el presente invento, las soluciones de cloruro de calcio y/o de zinc en alcohol metílico o etílico, en las cuales la concentración de cloruro de zinc y/o de calcio es al menos suficiente para disolver la poliamida y usualmente estará por encima de un mínimo crítico determinado, se proveen como reveladores para placas de impresión expuestas a la luz que tienen una superficie de composición de
25



221079

5 poliamida lineal sintética fotosensible o que están hechas totalmente de dicha composición. Tales composiciones operan incluso a temperaturas relativamente bajas, la solución debe contener por lo menos unos 70 grs. de cloruro de calcio por litro de alcohol y al menos unos 400 grs. de cloruro de zinc por litro de alcohol.

10 El procedimiento del invento comprende someter una placa de impresión expuesta que tiene una superficie de composición de poliamida lineal sintética fotosensible, o que está hecha totalmente de ella, a la acción disolvente del agente revelador descrito, con lo cual las partes todavía solubles de la superficie son disueltas de modo preferente, sin ataque apreciable sobre las zonas endurecidas o insolubilizadas que definen la imagen.

15 Con preferencia, el metanol y el etanol son sustancialmente anhidros, aunque puede tolerarse en la solución una cantidad muy pequeña de agua, por ejemplo, de hasta el 2%. Al calcular las concentraciones de cloruro de zinc o cloruro de calcio en la solución, el volumen de agua, si hay alguna presente, debe incluirse con el volumen de alcohol.

20 La concentración de cloruro de calcio o de zinc en el agente revelador es una característica importante del invento. Con el fin de obtener un buen revelado preferencial a una velocidad practicable, la concentración en cualquier caso debe ser al menos la mínima arriba mencionada. Puede requerirse un poco más de las concentraciones mínimas citadas al revelar algunas poliamidas que normalmente son insolubles



221079

en alcohol. En el caso de las poliamidas más solubles en alcohol, una cantidad menor que la mínima puede dar una velocidad práctica de revelado.

5 Las figuras 1 y 2 son trazados gráficos de la velocidad de revelado en milésimas de 2,5 cm. por hora contra la concentración de cloruro de calcio del agente revelador en grs. por litro de alcohol. Los experimentos en que se basan las curvas de las figuras 1 y 2 se llevaron a cabo revelando
10 placas de impresión que comprendían una placa de nylon moldeada por inyección du Pont tipo 10.001 (adipamida de polihexametileno, normalmente insoluble en alcohol), tratada con bicromato amónico y expuesta a la luz a través de una imagen de contacto.

15 El revelado en los experimentos reproducidos en la figura 1 se efectuó salpicando la placa expuesta en soluciones de cloruro de calcio en metanol de concentración variable, mantenidas a una temperatura de 38°C. La curva A del dibujo representa la velocidad de revelado en las zonas de la placa que estaban cubiertas por áreas opacas relativamente grandes
20 de la imagen superpuesta y la curva B representa la velocidad de revelado en las zonas de la placa no expuestas que estaban cubiertas por tipo en la imagen superpuesta. En ambos casos, puede verse que la rapidez del revelado es sustancialmente nula cuando la concentración del cloruro de calcio es menor de
25 unos 86 grs. por litro de alcohol y que la velocidad máxima de revelado se obtiene aproximadamente al nivel inferior crítico de concentración. A medida que la concentración aumenta



221079

más allá del límite inferior crítico, la rapidez de revelado comienza a descender. Sin embargo, se consigue una velocidad práctica de revelado incluso aunque la solución reveladora contenga cloruro de calcio o de zinc hasta el límite de solubilidad.

5

En los experimentos trazados en la figura 2, el cloruro de calcio estaba disuelto en etanol, en lugar de metanol. La curva de la figura 2 muestra la velocidad de revelado en las zonas de la placa que estaban cubiertas por regiones opacas relativamente grandes de la imagen superpuesta. En este caso puede verse que la concentración no afecta a la velocidad de revelado tan bruscamente. Una velocidad practicable de revelado eficaz se obtiene cuando la concentración de cloruro de calcio es al menos de 70 grs. aproximadamente por litro de alcohol, obteniéndose la velocidad óptima de revelado a una concentración de unos 85 grs. por litro de alcohol. La velocidad óptima de revelado se obtiene aproximadamente a la misma concentración que en la figura 1.

10

15

20

Cuando el cloruro de calcio se sustituye por cloruro de zinc, en los experimentos de las figuras 1 y 2, las curvas obtenidas son similares en forma, pero se requieren concentraciones relativamente mayores como se ha indicado por la concentración mínima especificada de 400 grs. por litro de alcohol.

25

En el caso de placas de impresión que tienen superficies de una poliamida normalmente soluble en alcohol, el carácter crítico de la concentración, en lo que se refiere a



1933

221079

la velocidad del revelado, no está definida tan netamente porque puede tenerse un revelado por alcohol sólo, cuando no existe cloruro de zinc o de calcio. Sin embargo, hay una concentración óptima que corresponde muy íntimamente a las crestas de las curvas de las figuras 1 y 2.

El cloruro de calcio o cloruro de zinc es útil incluso con poliamidas solubles en alcohol porque aumentan el ataque preferente por el revelador sobre las zonas solubles de poliamida de la placa y la velocidad de revelado de estas zonas y reducen al mínimo el ataque sobre las zonas insolubles de la placa. Por tanto, la concentración se elegirá con referencia a la velocidad de revelado y a la eficacia del revelado.

Otros factores que influyen sobre la concentración operativa del agente revelador, pero en grado relativamente menor, son la solubilidad en el revelador de la poliamida en las zonas solubles de la placa y el tipo de agitación usado en el revelado.

El procedimiento del invento es aplicado para el revelado de cualquier tipo de placa de impresión que tenga una superficie de composición de poliamida lineal sintética soluble o que esté hecha totalmente de ella. La poliamida soluble puede ser cualquiera de las conocidas en la técnica, ejemplos representativos de las cuales se describen en las patentes norteamericanas números 2.071.250; 2.071.253; 2.130.523. 2.320.088; 2.430.860 y 2.441.057, tales como polímeros de { - caprolactama, polímeros de ácido sebácico-hexametilendiamina, polímeros de ácido adípico-hexametilendiamina y los



BR. 1735

221079

polímeros de cuatro componentes ϵ -caproclactama-ácido
sebácico-ácido adípico-hexametilendiamina. Se trata de ma-
teriales bien conocidos.

Con estas poliamidas puede usarse cualquier
5 sensibilizador conocido, por ejemplo un bicromato como se
muestra en el ejemplo 1 o, como se muestra en el ejemplo 3,
un compuesto fotopolimerizable que contenga al menos dos
grupos $\text{CH}_2=\text{C} <$. Sin embargo es anómalo que compuestos que
contienen dos grupos alílicos, es decir, el grupo $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$,
10 como únicos grupos insaturados, sean inoperantes en el in-
vento, al paso que compuestos que tienen tres grupos alíli-
cos son operantes. Por tanto, cuando los compuestos insatura-
dos contienen solo dos grupos $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$, debe haber otro gru-
po reactivo $\text{CH}_2=\text{C} <$. El grupo acrílico, $\text{CH}_2=\text{CHC} <$, por ejem-
15 plo, es un grupo reactivo $\text{CH}_2=\text{C} <$ y los compuestos que con-
tienen dos grupos alílicos y un grupo acrílico son operantes.
El compuesto debe tener también un punto de ebullición de al
menos 100°C y con preferencia debe hervir al menos a una tem-
peratura tan alta como lo hace la N-alilacrilamida con el fin
20 de que no se evapore excesivamente en las condiciones del pro-
cedimiento.

Los compuestos insaturados que satisfacen esta
descripción y que han resultado ser adecuados en la práctica
del invento son, por ejemplo, N,N'-metilenbis-acrilamida,
25 N,N'-metilenbismetacrilamida, N-alilacrilamida, N,N-dialila-
crilamida, diacrilato de etileno y cianurato trialílico.



221079

El procedimiento de revelado del invento puede efectuarse a temperatura ambiente normal, es decir, de unos 21°C, así como a temperaturas mayores hasta el punto de ebullición del agente revelador. En la mayoría de los casos, puede ser deseable calentar el agente revelador ligeramente, por ejemplo, a unos 43°C, pero en general es deseable mantenerla temperatura tan baja como sea conveniente con el fin de evitar una evaporación excesiva del alcohol, y los peligros inherentes a ella. Para obtener un revelado rápido de acuerdo con el invento, es necesario disponer medios para un movimiento relativo entre la superficie de la poliamida lineal sintética y el agente revelador. Esto es simplemente una cuestión de manipulación mecánica que queda bien dentro de la técnica y el movimiento relativo necesario puede ser suministrado por dispositivos tales como bombas, toberas, sistemas de salpicado, agitadores de placas o dispositivos de rotación, cepillos o mecanismos equivalentes, cualquiera de los cuales puede ser impulsado a mano o a máquina.

Con el fin de ilustrar con más detalle el invento se presentan los ejemplos siguientes en los cuales las partes y los porcentajes son en peso a menos que se diga específicamente lo contrario. En los ejemplos, el agente revelador en cada caso se empleó a una temperatura de 38°C. El cloruro de calcio y el cloruro de zinc usados en la preparación de los agentes reveladores eran sustancialmente anhidros.

- 5 AB



221079

EJEMPLO 1

Una placa de impresión que llevaba una película de nylon du Pont tipo 10.001 (polihexametilen adipamida) se empapó en una solución de bicromato amónico y luego se expuso a la luz a través de una imagen que tenía zonas opacas y transparentes con lo cual las zonas de la película de poliamida situadas debajo de las zonas transparentes de la imagen quedaron sustancialmente insolubilizadas con respecto a disolventes orgánicos. La placa expuesta se dispuso luego en una máquina reveladora por salpicado que tenía paletas que giraban a 1700 rpm. y llena de una solución de cloruro de calcio en etanol anhidro con un peso específico de 0,84 (50grs. de cloruro de calcio por litro de etanol). No ocurrió revelado.

Eluego, el peso específico del revelador se aumentó a 0,88 por adición ulterior de cloruro de calcio (88 grs. totales de cloruro de calcio por litro de etanol), y las zonas no expuestas de la película de poliamida se revelaron en la proporción de 1, 25 mm. por hora. Cuando el peso específico del revelador se siguió aumentando por adición de cloruro de calcio, la velocidad del revelado cayó a 0,050 mm. por hora.

EJEMPLO 2.

Se repitió el experimento del ejemplo 1, usando inicialmente un agente de revelado que tenía un peso específico de 0,865 (80 grs. de cloruro de calcio por litro de



221079

metanol). No ocurrió revelado. Sin embargo, cuando el peso específico del revelador se aumento a 0,872 (90 grs. de cloruro de calcio por litro de metanol) por adición de cloruro de calcio, las zonas no expuestas se revelaron a una velocidad de 0,16 mm. por hora. Cuando el peso específico del revelador se siguió aumentando a 1 (260 grs. de cloruro de calcio por litro de metanol) por adición de cloruro de calcio, la velocidad de revelado descendió a 0,25 mm. por hora.

EJEMPLO 3.

Se preparó una placa de impresión recubriendo una hoja de aluminio anodizado con una mezcla de nylon du Pont del tipo 6,501 (interpolímero poliamídico de hexametilendiamina, ácido adípico, ácido sebácico y -amino caprolactama), N,N'-metilenbisacrilamida y benzofenona de acuerdo con el procedimiento de la citada solicitud n° 220.888. Luego la placa se expuso a la luz en contacto con una imagen y se colocó después en una máquina reveladora por salpicado llena de una solución de cloruro de calcio en metanol con un peso específico de 0,88 (94 grs. de cloruro de calcio por litro de metanol). Ocurrió un rápido revelado.

EJEMPLO 4.

Se preparó una placa de impresión y se expuso a la luz como en el ejemplo 1. Luego la placa se dispuso en una máquina reveladora por salpicado llena de una solución de cloruro de zinc en metanol anhidro con un peso específi-



221679

co de 106 (350 grs. de cloruro de zinc por litro de metanol).
No ocurrió revelado. Cuando el peso específico de la solución
se elevó a 1,10 (400 grs. de cloruro de zinc por litro de me-
tanol) por adición de cloruro de zinc, ocurrió revelado. Otros
5 experimentos mostraron que, para obtener un revelado signifi-
cativo, la concentración de cloruro de zinc debe ser al menos
de unos 400 grs. por litro de metanol.

EJEMPLO 5.-

Una placa de impresión con una película nylon du
Pont tipo 10.001 (polihexametilen adipamida) se empapó en bicro-
10 mato amínico y partes de la placa se calentaron a 120°C. La
placa se dispuso luego en una máquina reveladora por salpicado
llena con una solución de cloruro de calcio en metanol con un
peso específico de 0,88. El revelado progresó rápidamente en
15 las partes no calentadas.

Quando se añadió 5% de agua al agente revelador,
sólo tuvo lugar un revelado ligero, y cuando se añadió 8% de
agua al agente revelador, no ocurrió revelado en absoluto. Es-
to muestra que la solución tiene una tolerancia muy limitada
20 para el agua.

EJEMPLO 6.-

Se preparó una placa de impresión y partes de
la misma se calentaron como en el ejemplo 5. La placa se su-
mergió en una solución de cloruro de calcio en metanol con un
25 peso específico de 0.922 (140 grs. de cloruro de calcio por
litro de metanol) y se removió a mano con una brocha. Ocurrió



ABR 1953

221079

revelado en las zonas de la placa que no estaban calentadas.

EJEMPLO 7.-

5 Se siguió el procedimiento del ejemplo 4 con la excepción de que el metanol del agente revelador se substituyó por etanol. Resultó que la concentración crítica del cloruro de zinc era aproximadamente la misma que cuando se usó metanol.

EJEMPLO 8.

10 Se preparó un cilindro de grabado recubriendo con una mezcla de nylon du Pont tipo 6.501 (interpolímero de poliamida de hexametildiamina, ácido adípico, ácido sebá-
15 cico y - amino caprolactama) y bicromato amónico. El cilindro de cubierto se expuso luego a la luz en contacto con una positiva de grabado reticulada. Se reveló luego a mano,
20 usando un escobón, y una solución de cloruro de calcio en metanol con un peso específico de 0,95 (193 grs. por litro de alcohol). El cilindro se colocó luego en una prensa de grabado y se imprimió desde la imagen de intaglio del recubrimiento de nylon.

Se pretende cubrir todos los cambios y modificaciones en los ejemplos del invento que hemos dado con fines ilustrativos, que no constituyan desviación desde el espíritu y alcance de las reivindicaciones enojadas.



221079

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 5 de Abril de 1954, bajo el número 420.852, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

5

- O - N O T A - O -

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 siguientes:

- 10 1º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones reveladoras para revelar superficies expuestas a la luz de composiciones de poliamida lineal sintética fotosensibles compuestas de zonas fotoinsolubilizadas y de zonas solubles en el revelador, caracterizadas porque dichas composiciones consiste en una solución de una cantidad
- 15 suficiente de cloruro de calcio y/o de zinc en alcohol metílico y/o etílico, para disolver la composición de poliamida, siendo la concentración de cloruro de calcio de al menos unos
- 20 70 grs. por litro de alcohol y siendo la concentración de cloruro de zinc de al menos unos 400 grs. por litro de alcohol.



221079

2º.- Mejoras según se reivindican en el punto 1. caracterizadas porque las composiciones comprenden una solución de cloruro de calcio en alcohol metílico.

3º.- Mejoras según se reivindican en el punto 1. caracterizadas porque las composiciones comprenden una solución de cloruro de calcio en alcohol etílico.

4º.- Un procedimiento para revelar una placa de impresión expuesta a la luz que tiene una superficie de composición de poliamida lineal sintética fotosensible compuesta de zonas fotoinsolubilizadas y de zonas solubles al revelador, que comprende someter la superficie a la acción disolvente de un revelador según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores..

5º.- mejoras introducidas en la preparación de composiciones reveladoras para revelar placas de impresión.

tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

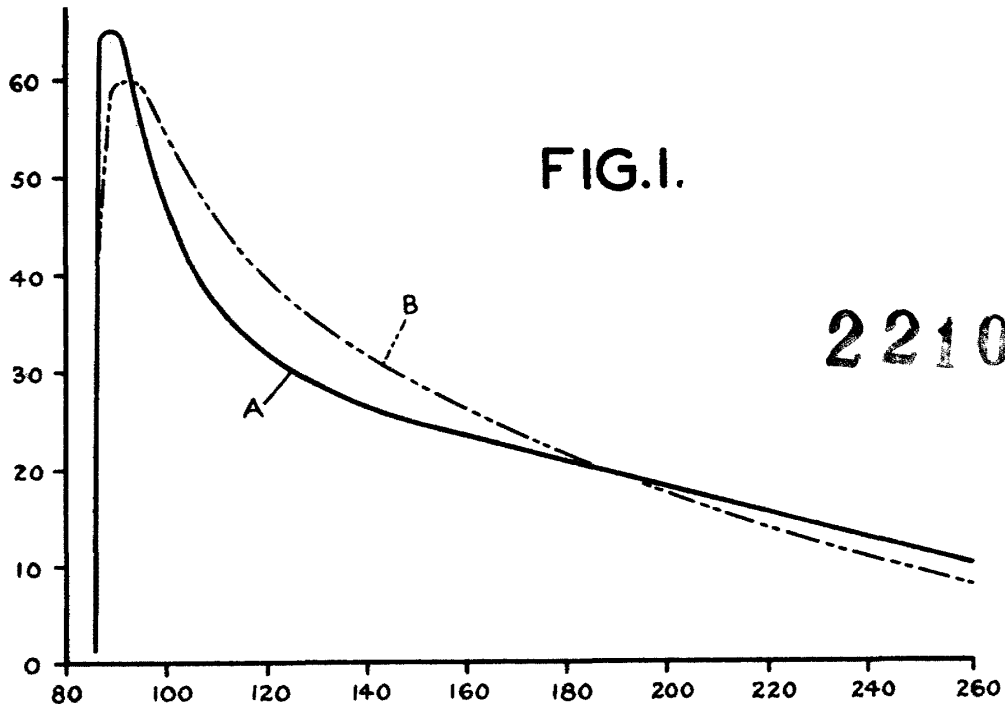
Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid. 5 ABR 1955

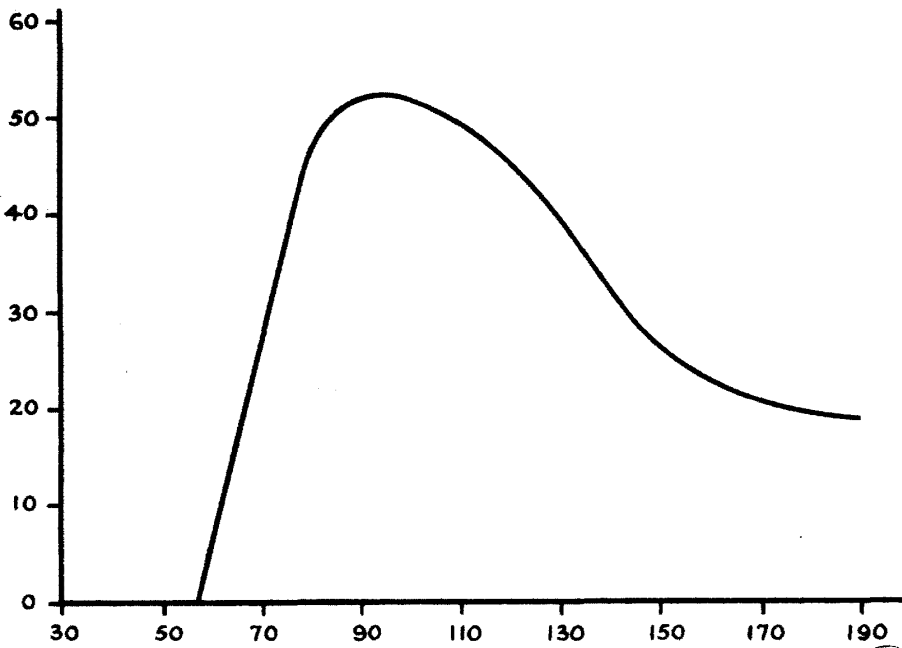
P. A.

Alberto de Elzaburu
Arde

lf.



221079



Carle