

US. No 65892-File 16730

Jack J. Ito

271499

271499



21 DIC. 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCIÓN

formulada el 25 de Octubre de 1961, con el Núm. 271.499

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,--
entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue,--
Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PLACAS PRESEN-
SIBILIZADAS DE ACCION POSITIVA"

La presente invención se refiere a una nueva placa
de impresión litográfica perfeccionada, presensibilizada
y de acción positiva. En su aspecto preferido, la inven-
ción se refiere a una placa litográfica metálica que tie-
ne un revestimiento superficial sensible a la luz, esta-
ble y bien adherido, en el cual se forma una imagen de --
impresión, organofílica y receptiva de tinta, por exposi-
ción de la superficie de la placa a la luz actínica a --
través de una transparencia positiva (dispositiva), in-
cluso semanas o meses después de fabricada la placa, --

271499 210



siendo "revelada" la imagen de impresión mediante una fácil separación o eliminación del revestimiento descompuesto a la luz en las áreas en que ha incidido la luz, operación que deja al descubierto una superficie metálica - hidrófila tratada.

Las áreas de imagen, selectivamente receptoras de tinta e hidrófugas, de las placas expuestas y reveladas que aquí se mencionan, corresponden, pues, a las áreas opacas de la diapositiva, en tanto que las áreas receptoras de agua y que repelen la tinta corresponden a las áreas de la diapositiva que dejan pasar la luz. Esto es, las placas de que aquí se trata son de acción positiva, en contraposición con las placas litográficas de acción negativa, en las cuales las áreas receptoras de tinta de la placa de imprimir revelada corresponden a las áreas de transmisión de luz de la transparencia o diapositiva, y las áreas repelentes de tinta y receptoras de agua corresponden a las áreas opacas de la diapositiva.

Las placas litográficas de acción positiva, de una u otra clase, son ya conocidas desde hace mucho tiempo. Por varias razones asimismo muy conocidas, muchos litógrafos las prefieren a las placas de acción negativa. La mayor parte, con mucho, de las placas comerciales de acción positiva no han sido sensibilizadas, sino que son más bien del tipo representado por las llamadas placas de "grabado profundo", en las que el litógrafo tiene forzosamente que realizar por sí mismo una serie de costosas, largas y pesadas operaciones de preparación y sensibilización de la plancha metálica, lo que necesita una habilidad y destreza. Esto sucede así a pesar del hecho

371499



de que desde hace casi diez años se viene haciendo un ex-
tenso uso de placas metálicas litográficas de acción ne-
gativa, verdaderamente presensibilizadas y dimensional-
mente estables; y ello con el advenimiento de las estruc-
turas descritas en la patente U.S. nº. 2.714.066 de
5 Jewett y Case, concedida el 26 de julio de 1955. Estas -
placas de acción negativa pueden ser suministradas comer-
cialmente en su estado de sensibles a la luz, almacena-
das por ejemplo en los establecimientos litográficos y -
10 utilizadas luego, semanas o meses después. Todo lo que -
el litógrafo tiene que hacer es exponer, revelar y utili-
zar la placa, pero no necesita hacerla. Ahora bien, por
lo que el presente solicitante sabe, nadie ha venido a -
llenar la laguna, en el sentido comercial, proveyendo al
15 litógrafo de una placa de imprimir de acción positiva, -
presensibilizada y dimensionalmente estable, que puede -
emplearse en largas tiradas de impresión y en la que se
obtienen una reproducción exacta y de gran calidad del -
original.

20 Se sabe que hay placas de acción positiva en las -
que se utilizan soportes de papel recubiertos de algún -
material plástico para obtener una superficie lisa de im-
primir. (Véase la patente de Herrick y otros, U.S. nº. -
2.772.972, concedida el 4 de diciembre de 1956). Las pla-
25 cas litográficas hechas a base de estos materiales no -
son dimensionalmente estables cuando se quieren hacer -
largas tiradas de prensa, particularmente por la precisa
coincidencia necesaria para obtener una impresión en co-
lor de gran calidad. También se sabe que hay revestimien-
30 tos plásticos sensibilizados, aplicados a soportes metá-

271499



21
licos, pero el plástico tiene una marcada tendencia a —
debilitarse, dando lugar a una rápida destrucción de la
imagen. Por otra parte, aun cuando las planchas metáli—
cas aplicadas como soporte son dimensionalmente estables,
5 ha sido necesario hasta ahora emplear planchas más bien
de mucho grano, en una placa metálica de impresión, pre-
sensibilizada y de acción positiva. Cuando se emplea una
superficie de mucho grano, particularmente en trabajos —
en color, la fidelidad de reproducción depende por lo ge
10 neral de un equilibrio de agua y tinta críticamente pre-
ciso en la prensa. Las partes iniciales de borde de los
puntos de media tinta tienden a gastarse desproporciona-
damente deprisa, produciendo una inconveniente modifica-
ción o variación de la imagen según va prosiguiendo la —
15 tirada de prensa, efecto conocido como "afilado de pun-
tos", con la consiguiente pérdida de valor tonal de las
copias.

Más recientemente, se han puesto en el mercado —
unas placas litográficas sensibilizadas, de soporte —
20 metálico de superficie lisa y acción positiva, en las —
cuales el material fotosensible resulta ser un diazo-óxi-
do. Estas placas tienen la desventaja de servir solamen-
te para tiradas de prensa relativamente cortas, debido a
la deficiente adherencia de la imagen al soporte o placa.

25 Con forme a la presente invención, se obtiene una
placa de imprimir, de acción positiva, que está presensi-
bilizada, esto es, que puede almacenarse durante semanas
y meses y utilizarse luego. Es dimensionalmente estable,
de manera que da una coincidencia exacta. Las caracterís-
30 ticas de impresión de la placa son particularmente conve

271499



nientes, debido a la gran adherencia de la imagen y a la ausencia de "afilado" de puntos o pérdida de valor tonal, permaneciendo la imagen uniforme hasta que se degrada finalmente al cabo de largas tiradas de prensa. La exposición y el revelado son sencillos, no precisando equipos especiales y pudiendo hacerse solamente con materiales de tratamiento comunes, de fácil obtención.

Como ilustración específica, la placa del presente invento comprende una plancha metálica, tal como de aluminio, que tiene sobre una de sus superficies un producto de interacción de la superficie del aluminio con ácido fosfotúngstico o material equivalente que posea un anión oxigenado heteropolicomplejo o isopolicomplejo. Sobre el producto de interacción se halla superpuesta y bien adherida una sal diazónica insoluble de fosfotungstato sensible a la luz, de un material diazoico, tal como una diazorresina sensible a la luz. Al exponer la placa a través de un original positivo, el material diazoico experimenta una reacción merced a la cual la sal diazónica insoluble se degrada, permitiendo la fácil separación o eliminación de los materiales de las áreas de incidencia de la luz, mediante el empleo de adecuados sistemas disolventes. En las áreas a las que no ha llegado la luz, el material restante es insoluble y selectivamente receptivo de tinta (organofílico) y repelente del agua (hidrófugo). La imagen queda firmemente adherida al metal, probablemente por alguna unión química (pero posiblemente por algún fenómeno físico), a través del producto de interacción policomplejo-metal. Aún cuando la imagen sigue siendo sensible a la luz, no por eso deja de obtenerse -

271489



una imagen de imprimir adecuada y, además, en formas pre-
feridas de realización de la presente, la imagen puede -
convertirse fácilmente en insensible a la luz, de un ca-
rácter tal que resiste largas tiradas de prensa dando mu-
chos millares de fieles reproducciones incluso en traba-
jo con varios colores, en los que se exige una precisa -
coincidencia. La superficie de la placa es preferiblemen-
te lisa, dando reproducciones de gran exactitud incluso
con originales de medios tonos muy finos.

El ácido fosfotúngstico forma parte de una clase -
de compuestos que proporcionan un anión oxigenado poli-
complejo. Estos compuestos se forman partiendo de ácidos
débiles de ciertos metales anfóteros. Estos ácidos débi-
les se caracterizan por la facilidad con que se conden-
san formando aniones que contienen varias moléculas del
anhídrido ácido. Pueden condensarse formando un anión -
que contenga un solo tipo de anhídrido ácido, y en este
caso se conocen como isopoli-ácidos, o más concretamente
compuestos que poseen un anión oxigenado isopolicomplejo.
Pueden condensarse con otros ácidos, y en tal caso for-
man heteropoli-ácidos, esto es, compuestos que tienen un
anión oxigenado heteropolicomplejo, de los cuales es tí-
pico el ácido fosfotúngstico.

Los metales anfóteros de los compuestos policomple-
jos se representan situados en el lado izquierdo de los
grupos V y VI de las formas corrientes de la Tabla periód-
ica de elementos de Mendeleev. Los principales libros
de texto, que sepamos, que tratan de los compuestos poli-
complejos, enumeran los metales anfóteros así agrupados
como pertenecientes a los grupos Va y VIa de la Tabla pe-



499

215

5 riódica; véase: "Modern Aspects of Inorganic Chemistry" ("Aspectos modernos de la Química inorgánica"), segunda edición, Emeleus y Anderson, editado en 1952 (y reimpresso en 1956) por D. Van Nostrand Co., Inc. de Princeton, New Jersey, U.S.A. Otros gráficos periódicos basados en la Tabla de Mendelejev parecen agrupar estos mismos elementos en los grupos Vb y VIb; véase: "General Inorganic Chemistry" ("Química General Inorgánica"), de Sneed y Maynard, editada en 1942 por D. Van Nostrand Co., Inc.

10 Por conveniencia, y para ser lo más consecuentes posible con los principales textos sobre la materia, en la presente se hará referencia a estos metales anfóteros, de los cuales se forman los compuestos policomplejos, como pertenecientes a los grupos Va y VIa de la Tabla periódica.

15

Los aniones policomplejos originados se forman mediante la unión de unidades de anhídrido ácido en distinto número, según los metales particularmente empleados, el estado de valencia del metal y el tipo de estructura física cuando las unidades de anhídrido se asocian entre sí. En el heteropoli-compuesto, la llamada hetero-unidad está situada (probablemente centrada) entre las unidades de anhídrido de los metales anfóteros predominantemente presentes. La hetero-unidad puede incluir diversas unidades que contengan metal, tales como los anhídridos ácidos de los metales. Los metales de la hetero-unidad pueden encontrarse, de acuerdo con las enseñanzas que más adelante se exponen, en cualquiera de la mayoría de los diversos grupos de la Tabla periódica.

30 Los heteropoli- e isopoli-compuestos que proporci



5 nan los aniones oxigenados policomplejos son ordinaria-
mente de una gran solubilidad en agua. Forman producto -
de reacción altamente insoluble en agua con diversos ma-
teriales diazoicos, teniendo lugar la reacción por medio
del grupo diazoico sensible a la luz hasta formar una --
sal compleja de diazonio. A pesar de la formación del --
producto estable de reacción, insoluble en agua, el gru-
po diazoico conserva su carácter de sensible a la luz.
Así, al ser expuesta la sal diazónica a la luz actínica,
10 se destruye el grupo diazo, degradándose el producto de
reacción de policomplejo y diazo. En apariencia, el ma-
terial de anión oxigenado policomplejo vuelve, total o --
esencialmente, a su carácter soluble inicial.

15 Se sabe ya con anterioridad, que ciertos heteropo-
li-compuestos forman producto de reacción de alguna cla-
se con diversos materiales diazoicos. Véase, por ejemplo,
la patente rusa nº. 51.868, publicada alrededor del 30 -
de septiembre de 1937. Esta patente se refiere al descu-
brimiento de que ciertos diazocompuestos pueden ser "es-
tabilizados" con heteropoliácidos tales como el ácido --
fosfomolibdico. El material resultante, según se dice, --
es tan "estable" que resulta incombustible, y puede so-
portar una prolongada ebullición en ácidos. No pretende
sugerirse con esta referencia que utilizando dicho mate-
20 rial se obtuviera una estructura de placa litográfica --
útil. En realidad, no hay indicación de que ninguna ineg-
tabilidad, tal como sensibilidad a la luz, existente en
el diazo dé por sí se mantenga en estos materiales com-
plejos. De hecho, la solicitante ha descubierto que cuan-
do la sal diazónica insoluble del heteropoli- o isopoli-
30

2 1499 21



-compuesto con un material diazoico sensible a la luz se aplica en su estado de insoluble como revestimiento sobre una superficie de aluminio, el resultado obtenido no sirve como placa litográfica.

5 Que la solicitante sepa, nadie hasta ahora ha estimado en su valor el hecho de que empleando isopoli- y heteropoli-compuestos, en unión de materiales diazoicos -- sensibles a la luz, conforme a los principios del presente invento se obtiene como resultado una placa litográfica muy conveniente y de utilidad comercial. Ahora bien, --
10 los heteropoliácidos se han venido utilizando en procesos fotoquímicos; véase la patente de Chalkley U.S. nº. 2.895.892, concedida el 21 de julio de 1959.

15 A continuación se sigue describiendo el invento en relación con los siguientes ejemplos ilustrativos:

Ejemplo 1

20 Se prepara primero aluminio en plancha u hoja de aproximadamente 0,13 mm de espesor para su tratamiento con ácido fosfotúngstico. Como en las factorías de aluminio se utilizan comúnmente lubricantes grasos durante la operación de laminado, es conveniente tratar primero la
25 hoja o plancha de aluminio de modo que se elimine toda película de grasa, y que la superficie expuesta sea una superficie de aluminio. Un método que resulta ventajoso para la limpieza de la superficie de aluminio consiste --
30 en sumergirla en una solución al 5-10% de fosfato trisódico anhídrico durante un tiempo suficiente tan sólo para limpiar el aluminio (por ejemplo, durante un período de 5 minutos). La temperatura de la solución puede regular

371499



5 se aproximadamente a 718°C. Pueden utilizarse temperatu-
ras superiores con una reducción correspondiente en el -
tiempo de tratamiento, así como temperaturas inferiores
alargando correspondientemente el tiempo de tratamiento;
y pueden emplearse, si así conviene, otras concentracio-
nes de solución. La limpieza o desengrasado de la hoja o
lámina de aluminio, de la manera arriba bosquejada, dará
lugar a menudo a que se desarrolle en la superficie del
aluminio una escoria o residuo negro (que probablemente
10 consta principalmente de óxidos e hidróxidos de metales
en aleación) que es preciso quitar mecánicamente o disol-
ver en una solución ácida tal como, por ejemplo, ácido -
nitríco concentrado. Para quitar toda la escoria y dejar
la superficie en buenas condiciones para las sucesivas e
15 etapas de la fabricación de la placa, se emplea un trata-
miento de la superficie de la placa con ácido nítrico de
una concentración aproximada del 70%. Después de su tra-
tamiento con la solución ácida, la hoja o plancha de alu-
minio se aclara mediante abundante aspersión con agua ca-
20 liente. También puede aclararse con agua fría, pero en -
este caso es conveniente dejar la plancha en reposo toda
la noche (probablemente para que llegue a oxidarse super-
ficialmente por la acción del aire) antes de aplicar tra-
tamientos sucesivos. Cuando se emplea el aclarado con -
25 agua caliente, el tratamiento sucesivo puede seguir de -
modo inmediato al secado de la placa.

30 La hoja o plancha de aluminio recién descrita es -
bastante lisa, y tiene usualmente un lustre metálico o -
apariencia relativamente brillante, en contraste con la
apariencia mate de diversas placas de grano hasta ahora

271499



5 conocidas. Si bien en la superficie de aluminio de la plancha, durante la operación de limpieza, puede producirse un ligerísimo ataque por el ácido, éste es tan pequeño que no le da a la plancha aspereza de superficie ni apariencia mate. Esto es importante para asegurar la obtención del más alto grado de características de ejecución, deseable más tarde en las placas litográficas sensibilizadas acabadas, en particular cuando se han de reproducir trabajos de línea fina o medios tonos finos.

10 La plancha se trata a continuación con una solución de ácido fosfotúngstico, que puede aplicarse como revestimiento a la superficie previamente limpiada, mediante un rodillo, por inmersión y por volteo. El revestimiento puede aplicarse a la temperatura ambiente. Haciendo correr la plancha en contacto de presión con un cilindro de goma giratorio, mojado en ácido fosfotúngstico acuoso, se aplica sobre la superficie un delgado revestimiento continuo de dicho ácido.

15 El anión oxigenado policomplejo, en este caso el anión de ácido fosfotúngstico, forma en la superficie metálica un producto insoluble de interacción con el metal, quedando asimismo un exceso de revestimiento soluble en agua. El producto de interacción (si el exceso se quita por lavado, con fines de observación o examen) es hidrófilo, y además es invisible y extremadamente delgado, quizá tan sólo de espesor monomolecular. Al fabricar la placa del presente ejemplo este exceso no se quita por lavado. Se prefiere que, una vez seco, el revestimiento de ácido fosfotúngstico sea del orden de unos 50 a 110 mg/m² de área de la placa, aun cuando la cantidad no es

271499



particularmente crítica, y se obtendrán resultados satisfactorios con una cantidad de ácido fosfotúngstico mayor o menor, con tal que en el revestimiento quede algún excedente soluble.

5 Poco después (por ejemplo, al cabo de una o dos horas) de la aplicación del ácido fosfotúngstico, se aplica, sobre la superficie de ácido fosfotúngstico de la plancha, una solución de una diazo-resina o equivalente sensible a la luz. Una diazorresina o resina diazoica preferida es la sal de ácido hexafluorofosfórico del producto
10 resinoso de condensación de p-diazodifenilamina y formaldehído. La resina de condensación puede prepararse, por ejemplo, de acuerdo con el método descrito en la mencionada patente U.S. número 2.714.066. Se prepara una solución de la diazorresina pura en agua, por ejemplo, 300 -
15 partes de resina disueltas en 5500 partes de agua. A esta solución se le agregan luego, lentamente y agitando, 210 partes de ácido hexafluorofosfórico al 65%, disueltas en 800 partes de agua. Se forma un precipitado amarillo que es separado por filtración y lavado repetidamente en agua hasta que el agua de lavado toma un pH de aproximadamente 4,0 a 4,5. A continuación se disuelve el precipitado en un sistema disolvente que consta de 80 partes de acetona y 20 partes de agua, prefiriéndose una solución diluida (por ejemplo, una solución al 0,3% en peso).

20 La preparación de la diazorresina sensible a la luz se lleva a cabo con luz atenuada, por ejemplo, a la luz amarilla. Esto se hace también con las demás operaciones que implican el revestimiento de la plancha con -
30



271489 210

la resina sensible a la luz, y el subsiguiente manejo de manejo de la plancha presensibilizada antes de su exposición y revelado.

5 La solución de la diazorresina sensible a la luz -
reacción descrita puede ser aplicada sobre la capa de ácido fosfotúngstico por medio de un cilindro de recubrimiento inverso o por inmersión de la plancha en la solución de resina. Se prefiere que el revestimiento diazoico sea delgado, siendo satisfactorio que quede un residuo de alrededor de 65 a 85 mg/m², aun cuando la cantidad precisa no es particularmente crítica. La placa se seca a continuación a la temperatura ambiente o, si así conviene, a temperaturas ligeramente elevadas, y puede convertirse a continuación en placas de tamaño normal empaquetadas en recipientes o envases adecuados, a prueba de luz, para su entrega al comercio.

10
15 La placa puede ser almacenada durante semanas o meses en su estado de sensibilizada, y utilizada después con el mismo éxito que inmediatamente después de fabricada.

20 Al aplicar el revestimiento diazoico, éste llega a mezclarse con el exceso de ácido fosfotúngstico o equivalente que se encuentra presente, y reacciona con el mismo formando "in situ" una sal diazónica compleja sobre la superficie de la placa. La sal es altamente insoluble en agua y en los disolventes orgánicos comunes (incluida la solución de acetona y agua a partir de la cual se aplicó inicialmente el diazo). Es organofílica e hidrófuga, haciendo que la totalidad de la superficie de la placa sea receptiva de tinta y repelente del agua.



1499 21

En uso, la placa presensibilizada se expone, a través de una diapositiva, a un manantial de luz ultravioleta. Se prefieren los arcos de carbón, obteniéndose buenos resultados con un tiempo de exposición de 1 a 2 minutos empleando un arco de carbón de 140 amperios a una distancia de aproximadamente 1 metro. Para labores de tipo especial pueden necesitarse tiempos de exposición menores o mayores, con distintos tipos de iluminación, todo ello de acuerdo con los procedimientos ya conocidos.

5

Las áreas expuestas de la placa, correspondientes a las áreas transparentes o de fondo de la diapositiva son o incoloras o bien, cuando se hayan empleado gruesos revestimientos de la diazorresina, de un azul muy claro.

10

A la exposición, la sal diazónica del ácido fosfotúngstico degenera debido a la destrucción de los grupos sensibles a la luz, volviendo total o esencialmente el ácido fosfotúngstico a su carácter inicial de soluble en agua. Aun cuando la parte diazoica, descompuesta por la luz, de la sal degenerada es aparentemente insoluble, se cree que queda en cierto modo dispersa en la parte de ácido fosfotúngstico de la sal degenerada. En todo caso, a continuación de la exposición, las partes del revestimiento sensible a la luz afectadas por la luz se eliminan fácilmente por frotación con una solución reveladora compuesta de dos partes de alcohol n-propílico y una parte de agua (en volumen), con lo que queda al descubierto la superficie hidrófila tratada subyacente, del aluminio. Quedan las áreas de imagen sobre las que no ha incidido la luz (y que en la prensa tomarán tinta). A continuación puede montarse la placa en una prensa, para efec-

15

20

25

30

271499



Partes en peso

	co obtenible de Ciba Co., Inc., Skokie, Illinois, U.S.A.)	0,36
5	Indicador de 4-fenilazodifenilamina (obtenible de Distillation Products, Inc., Rochester, N.Y. U.S.A.)	0,13
	Metiletilcetona	87
	Acetona	2
	Agua	1
10	Alcohol de diacetona	6

La diazorresina se disuelve en la acetona y el —
agua. La resina de ftalato de polivinilo-hidrógeno se di-
suelve en aproximadamente la mitad de la metiletilcetona,
a continuación de la cual se echa y agita el alcohol de
15 diacetona. El pigmento de "Orasol" y el indicador se di-
suelven juntos en la porción restante de la metiletilce-
tona, y se filtra la solución. Las dos soluciones prime-
ramente mencionadas se mezclan luego con agitación, agre-
gándoseles la solución de pigmento sin dejar de agitar —
20 hasta que se obtiene una mezcla de soluciones homogéneas.

La solución sensibilizadora recién descrita se a-
plica a la superficie de aluminio revestida de ácido fos-
fotúngstico de la misma manera que se describe en el —
ejemplo 1. La exposición de la plancha es la misma. Al —
25 ser sometida a exposición a través de la diapositiva, las
áreas expuestas se vuelven de un púrpura intenso debido
a un cambio de color en el indicador, al parecer resul-
tante de cierta acción ejercida sobre éste por los pro-
ductos de descomposición actínica. Así se ofrece un fuer-
30 te contraste entre las áreas afectadas y no afectadas —

271499

21



5 por la luz, que hace la imagen clara y fácilmente visible sin más tratamiento. Por esta razón las áreas adyacentes de una placa pueden exponerse sucesivamente sin peligro de efectuar por inadvertencia una superposición o doble exposición, cosa que podría suceder si la imagen no fuera fácilmente visible.

10 La imagen expuesta se frota a continuación, por ejemplo, con una muñequilla de algodón, mojada en la solución reveladora de alcohol y agua antes mencionada, momento en el cual se quitan el diazocompuesto expuesto (y otros componentes aplicados con el revestimiento diazoico) y el ácido fosfotúngstico soluble.

15 De ello resulta una reproducción extremadamente fiel de las áreas de imagen, incluso con el más fino de los originales de medios tonos. Las áreas de imagen son reforzadas por la resina de ftalato de polivinilo-hidrógeno, en interés de una mayor duración útil en prensa. Si bien la placa puede montarse en la prensa, en este momento, para efectuar la impresión, las áreas de imagen son aún sensibles a la luz, y con objeto de hacer la placa inmune a la luz actínica, es ventajoso darle a las áreas de imagen una insensibilidad a la luz. Se ha descubierto que esto puede lograrse fácilmente tratando la imagen con una solución diluida (por ejemplo, al 0,1%) de un colorante básico tal como el rojo de Quinaldine (obtenible de Distillation Products, Inc., Rochester, N. Y., U.S.A.) en un sistema disolvente que comprenda una parte de alcohol n-propílico, una parte de agua y una quinta parte de acetona, todo en volumen. La solución de pigmento puede verterse sobre la superficie de imagen de

20

25

30

271499

21



la placa y dejarse secar durante 30 a 60 segundos o bien, recíprocamente, sumergiendo la placa en la solución del colorante. A continuación se enjuga la placa quitándole la solución con un paño seco, y se pone a secar. Por medio de este sencillísimo tratamiento, y merced a alguna reacción no del todo entendida, el pigmento parece reaccionar de alguna manera formando en las áreas de imagen (originalmente no afectadas por la luz), un residuo insensible a la luz y extremadamente insoluble. De ello resulta una imagen muy duradera, de larga vida útil en prensa. No es inusitado obtener alrededor de 50.000 copias fieles de medios tonos, en particular empleando ajustes óptimos de prensa.

Los ejemplos que anteceden ilustran la manufactura de una placa litográfica presensibilizada conforme al presente invento, empleando ácido fosfotúngstico como material de aportación del anión oxigenado policomplejo, concretamente, en este caso, un anión oxigenado heteropolicomplejo. Pueden emplearse otros diversos materiales que proporcionen un anión oxigenado heteropolicomplejo. Pueden prepararse placas litográficas presensibilizadas y de acción positiva, muy convenientes, utilizando los aniones oxigenados policomplejos de heteropoliácidos tales como ácido arsenotúngstico, ácido vanadotúngstico, ácido manganotúngstico, ácido germanotúngstico, ácido fosfomolibdico, ácido vanadomolibdico, ácido cromo-túngstico, ácido teluromolibdico, ácido silicotúngstico, y ácido fosfovanádico. Los ácidos, cuando son solubles, pueden utilizarse por sí solos, así como las formas salinas sencillas que sean solubles. Como se verá, los metales -

271499210



5 predominantes en los aniones se encuentran todos en el grupo Va o en el grupo VIa de la Tabla periódica. En algunos casos es posible, y puede incluso ser conveniente, que el metal predominante en el anión oxigenado complejo
10 consista en una pluralidad de metales. Un compuesto de este tipo, tal como el ácido fosfovanadicotúngstico, puede considerarse como si uno de los metales del grupo Va o VIa hubiera reemplazado una parte, pero no la totalidad, del otro metal; el vanadio, pues, se considera aquí como puesto en lugar de parte del tungsteno (o viceversa) en el ácido fosfovanadicotúngstico.

15 Al elegir un material heteropolicomplejo, hay que tener cierto cuidado en cuanto a los metales que se utilizan como heteroátomo, a saber, empleando aquellos que no influyan en el anión complejo en el sentido de impedir que éste forme con el material diazoico una sal compleja de diazonio insoluble. En lo que antecede se señalan diversos heterometales adecuados que incluyen el fósforo, arsénico, manganeso, germanio y silicio. Cuando se
20 tomen en consideración otros heteroátomos o metales, la idoneidad de los mismos puede determinarse fácilmente sin más que formar el heteropoli-compuesto y mezclarlo en una forma de material diazoico soluble en agua, para determinar si se forma rápidamente o no un precipitado insoluble de sal de diazonio. Desde luego se ha visto que
25 si un heteropoli-compuesto dado forma con un material diazoico soluble en agua una sal diazónica insoluble, resulta generalmente adecuado para la práctica de la invención.

30 También son muy apropiados en la práctica del pre-

271499 21



sente invento los isopoli-compuestos, como se ilustra en el ejemplo que sigue:

Ejemplo 3

5 Se toma una hoja de aluminio y se limpia del modo descrito en el ejemplo 1. La hoja limpia se sumerge a continuación en una solución acuosa, al 1% en peso, de paramolibdato amónico, durante unos 7 minutos. En la hoja queda un exceso de paramolibdato amónico, después de
10 dejarla escurrir hasta secar o pasarla por unos cilindros de goma giratorios con contacto de presión. El paramolibdato amónico se obtuvo de la S.W. Shattuck Chemical Company, Denver, Colorado, U.S.A.

15 Se prepara un sensibilizador diazoico como sigue, expresadas todas las partes en peso: Se prepara primero la sal de la diazo-resina con el ácido p-tolueno sulfónico, mediante la adición de 10 partes de una solución acuosa al 10% de ácido p-tolueno sulfónico a 50 partes de una solución acuosa al 2% de una resina de condensación
20 de p-diazodifenilamina-formaldehído, preparada como se indica más arriba en el ejemplo 1. Las sustancias en reacción se agitan durante unos 15 minutos, separándose la sal diazoica del ácido p-tolueno sulfónico en forma de material oscuro y viscoso. El producto es aclarado con
25 agua varias veces, separando el agua por decantación. La sal viscosa se seca a continuación, y se disuelven 0,42 partes de la misma en 25 partes de alcohol metílico. A la solución se agregan 35 partes de metiletilcetona y
30 2,5 partes de ftalato de polivinilo-hidrógeno. El sistema es agitado mecánicamente hasta la disolución de la re

2714 210



sina de ftalato de polivinilo-hidrógeno.

5 La solución sensible a la luz recién descrita es aplicada a la superficie recubierta de paramolibdato amónico, de la misma manera descrita en el ejemplo 1. La exposición de la plancha es la misma. Las áreas expuestas de la placa correspondientes a las áreas transparentes o de fondo de la placa son incoloras o de un azul claro.

10 A continuación se frota la imagen expuesta con una muñequilla de algodón mojada en la solución reveladora de alcohol y agua descrita en el ejemplo 1, y en este momento el material diazoico expuesto y el ftalato de polivinilo-hidrógeno desaparecen dejando al descubierto la superficie hidrófila subyacente. Es ventajoso aplicar en este momento la tinta a las áreas de imagen no expuestas, reduciéndose de ese modo la sensibilidad de las áreas de imagen a la luz. O bien, si así conviene, la placa puede tratarse como se indica en el ejemplo 2, hasta hacer la imagen insensible a la luz. A continuación puede montarse la placa en la prensa, para proceder a la impresión.

15 20 Otros isopoli-compuestos que pueden utilizarse en lugar del de isopoli paramolibdato del ejemplo precedente se eligen de entre los grupos Va y VIa de la Tabla periódica, e incluyen los aniones policomplejos del ácido isopolivanádico, ácido paratúngstico, ácido metatúngstico y ácido paramolibdico. Como en el caso de los heteropolicompuestos, los isopoli-compuestos se emplean en cualquier forma soluble, ya sea ácida o salina.

25 30 Según se ha visto, son diversos los materiales diazoicos sensibles a la luz que resultan adecuados en las estructuras de que aquí se trata, incluyendo aquellos --

271499



que son de carácter bien monomérico o polimérico. La resina de condensación de paradiazodifenilamina-formaldehído, que se utiliza para preparar las sales ácidas empleadas en los ejemplos anteriores, es efectiva por sí sola. Esta resina de condensación es soluble en agua, en forma sensible a la luz. Asimismo, aun cuando menos preferido, puede emplearse satisfactoriamente el monómero de paradiazodifenilamina, del cual se forma la resina de condensación. Desde luego, se prefieren los diazocompuestos que no contengan grupos básicos, o que contengan grupos sólo débilmente básicos, además de los grupos diazoicos. En aquellos compuestos que contienen grupos básicos relativamente fuertes, tales como grupos amínicos primarios, tiende a producirse una reacción antagonista con el heteropoli- o isopoli-compuesto, con exclusión de la formación de la sal diazónica del heteropoli- o isopoli-compuesto, lo que hace a estos menos convenientes.

Además del aluminio preferido pueden emplearse otros varios metales. Entre las superficies metálicas adecuadas se incluyen las de cromo, magnesio y níquel. Además, cuando la presente invención se utilice en la preparación de placas de offset bimetálicas, placas de foto grabado para tipografía y similares, en las cuales las áreas no afectadas por la luz son fotorresistentes, la presencia de otros metales como el cobre permite obtener superficies adecuadas a las cuales se adhieren firmemente los presentes revestimientos. Algunos metales tienden a reducir o rebajar y destruir (a los fines de la invención) el anión oxigenado policomplejo, en particular cuando este último se encuentra presente en forma de solución

27149921



sobre la superficie metálica. En el caso del aluminio, -
esta degeneración se produce en pocas horas. Con ciertos
otros metales, notablemente con el magnesio, la degenera-
ción completa se produce tan rápidamente que es casi ins-
tantánea. De modo sorprendente, si la sal diazónica del
policomplejo se forma antes de la completa degeneración
o destrucción del policomplejo por el metal, la reacción
degenerativa queda esencialmente terminada, y la placa -
es estable. Así, pues, es importante que el material dia-
zoico entre en contacto con el heteropoli- o isopoli-com-
puesto que hay en la placa, antes del momento en que ocu-
rra una esencial degeneración o destrucción de este últi-
mo por el metal. Como se ha mencionado en el caso del -
ácido fosfotúngstico y del aluminio, descrito en los an-
teriores ejemplos específicos, hay bastante tiempo para
aplicación del revestimiento diazoico sobre la placa tra-
tada con el policomplejo. Con el magnesio, el material -
diazico no puede aplicarse con bastante rapidez utili-
zando los procedimientos descritos en los ejemplos prece-
dentes. Se ha desarrollado otro procedimiento para hacer
la placa con estos metales (aun cuando el procedimiento
no se limita a ellos), como se describe en el ejemplo si-
guiente.

Ejemplo 4

Se toma una hoja de magnesio y se limpia primero -
frotando con piedra pómez y agua hasta que la superficie,
sin dejar de ser lisa, se moje fácilmente con agua, des-
pués de lo cual la hoja limpia se aclara con agua y se -
seca.

271499 21



5 A 330 partes de una solución acuosa al 3% en peso de la resina de condensación de paradiazodifenilamina-formaldehído anteriormente citada se le agregan 200 partes de una solución acuosa al 10% de ácido fosfotúngstico, con agitación. Se forma inmediatamente un precipitado amarillo que es separado por filtración. El precipitado se lava luego repetidamente en agua al menos hasta que el pH del agua de lavado sobrepase de aproximadamente 4. Después de secado, se agrega el precipitado a un disolvente de dimetilformamida, en el cual se disuelve fácilmente hasta obtener una solución al 5% en peso, empleándose bastante disolvente para obtener de modo aproximado una solución al 5%.

10 La formación del precipitado y la disolución del mismo tiene lugar en condiciones de luz atenuada, después de lo cual, todavía a la luz atenuada, se aplica la solución como revestimiento sobre la plancha de magnesio limpia. La plancha se caldea a continuación a unos 65°C durante aproximadamente 10 minutos, a fin de eliminar el disolvente de dimetilformamida. La superficie resultante es altamente insoluble y receptiva de tinta. La placa es estable y puede almacenarse durante semanas o meses antes de su uso. Puede luego exponerse a través de una diapositiva, y ser revelada la imagen con la solución de alcohol y agua, en general, como más arriba se describe.

25 Cuando el ácido fosfotúngstico se aplica como revestimiento sobre el magnesio directamente, como en los procedimientos de los ejemplos 1 y 2, la degeneración o destrucción del heteropoli-compuesto se produce tan rápidamente que incluso aunque se aplique el material diazo

30

271499 210



co sobre aquél lo antes posible, resulta de ello un producto inferior o inútil. Ahora bien, mediante los procedimientos del presente ejemplo, a pesar de la actividad del metal empleado, se obtiene una placa estable y útil.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 31 de Octubre de 1960, bajo el número 65.892, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 N O T A

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:

15 1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de placas presensibilizadas de acción positiva para la impresión litográfica, según las cuales una chapa metálica —
20 tiene en por lo menos una superficie de la misma un producto de acción mutua de la sustancia metálica de la chapa y un anión oxigenado poli-complejo de al menos un metal elegido de los grupos Va y VIa de la Tabla Periódica y, recubriendo a dicho producto de acción mutua, una sal
25 de diazonio con anión oxigenado policompleja fotosensible, insoluble, organófila, firmemente unida, siendo dicha sal de diazonio receptiva para la tinta y, al ser expuesta la placa a la luz ultravioleta a través de una diapositiva, descompuesta en las zonas iluminadas para
30 dar un material que es eliminado fácilmente por lavado,—

271499



quedando en las áreas o zonas de la placa no heridas por la luz una imagen firmemente unida.

5 2ª.- Mejoras según el punto 1ª, según las cuales - dicho producto de acción mutua viene dado tratando la - chapa con un heteropoliácido.

3ª.- Mejoras según el punto 1ª, según las cuales - el producto de acción mutua viene dado tratando la chapa con un isopoliácido.

10 4ª.- Mejoras según los puntos 1ª o 2ª, según las - cuales la chapa metálica es de aluminio, el producto de acción mutua es provocado por la acción mutua del alumi- nio y un ácido fosfotúngstico policomplejo y la sal su- perpuesta es una sal policompleja de fosfotungstato-dia- zonio.

15 5ª.- Mejoras según cualquiera de los puntos ante- riores, según las cuales la sal de diazonio fotosensible es el producto de la reacción de un anión oxigenado poli- complejo y una diazo-resina fotosensible.

20 6ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de pla- cas presensibilizadas de acción positiva.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece- de y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 21 DIC. 1961

Alberto de Ezaburu
Fot. Portum