

288283

24 MAY. 1953

2



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE FABRIEK L. VAN DER GRINTEN N.V., entidad holandesa, establecida en Venlo, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES DIAZOTIPO DE UN COMPONENTE"

5 Esta invención se refiere a material diazotipo transparente de un componente, que comprende, sucesivamente, un soporte transparente de película de poliéster, una o más capas de anclaje y una capa de película diazo hidrófila sensible a la luz.

10 Les películas (u hojas), de poliéster y más especialmente, de tereftalato y policarbonato de polietileno, son soportes muy interesantes para los materiales de copia sensibles a la luz, debido a su gran flexibilidad, estabilidad dimensional, gran resistencia mecánica y gran transparencia.



24

Los materiales de copia sensibles a la luz con tales sopor-
tes, son adecuados para la producción de copias intermedias
a escala verdadera, muy duraderas y con un gran contraste.

Se han experimentado dificultades al aplicar capas
sensibles a la luz a películas de poliéster (Las cuales son
hidrófobas por naturaleza), para asegurar una adherencia ade-
cuada de las capas sensibles a la luz a la base de poliéster,
debiéndose tomar medidas especiales para superar estas difi-
cultades, incluso si la capa sensible a la luz tiene un ca-
rácter hidrófobo.

Para asegurar la mejor adherencia entre una base de
poliéster y una capa de película diazo hidrófoba por ejemplo,
se ha propuesto en la descripción de la memoria británica nú-
mero 847.241, tratar la superficie de poliéster con chorro de
arena, antes de su sensibilización. Este tratamiento no es
eficaz cuando se ha de recubrir una superficie de poliéster
con una capa de película hidrófila.

En la DAS nº. 1.112.892, ha sido descrito un procedi-
miento para sensibilizar un soporte de película de policarbo-
nato, en el cual el soporte de policarbonato es provisto de
un recubrimiento de poliamida diazo-sensibilizado. El recu-
brimiento de poliamida se adhiere bien al soporte de policar-
bonato, pero no puede ser considerado como una capa de pelí-
cula diazo hidrófila, ya que no absorbe un revelador acuoso
diazotípico.

En la descripción de la memoria francesa número 1.128.804
se ha descrito un material diazotipo transparente sensible a
la luz, el cual comprende un soporte de película de terefta-
lato de polietileno provisto de una capa de anclaje de una
resina que es un poliéster acrílico o metacrílico o un copo-

288283



límero de tal poliéster con, por ejemplo, acrilonitrilo. La
capa sensible a la luz (depositada sobre la capa de anclaje)
es hidrofóbica, siendo una capa de película diazo-sensibili-
zada de etilcelulosa o acetilcelulosa. Por lo tanto, no pue-
de ser revelada por medio de un revelador diazotípico acuo-
so.

Se puede hacer que una capa de película diazo hidró-
fila se adhiera fuertemente al soporte de poliéster, por me-
dio de una o más capas de anclaje que posean buena afinidad
para el poliéster y para el material aglutinante hidrófilo
que forma el cuerpo de la capa de película hidrófila. Tales
capas de anclaje consisten en su mayor parte, en sustancias
o mezclas de sustancias que son afines a, o que tienen una
afinidad satisfactoria para, el poliéster y el aglutinante
hidrófilo.

En la producción de materiales fotográficos de ha-
logenuro de plata o gelatina, han sido descritos muchos
recubrimientos para anclar las capas hidrófilas de gelati-
na a las superficies de poliéster. Sin embargo, la mayor
parte de estos recubrimientos no son adecuados para an-
clar a tales superficies las capas de película diazo hi-
drófilas usuales, que están destinadas a ser reveladas
con una capa delgada de un líquido revelador acuoso (el
procedimiento de revelado denominado húmedo o semi-seco).

Tales capas de película diazo consisten sustancial-
mente en un éster de celulosa suficientemente hidrolizado,
o en un éster de polivinilo sensibilizado con un compuesto
diazo sensible a la luz. Las capas son suficientemente hi-
drófilas para absorber los líquidos reveladores acuosos
(que contienen cantidades considerables de sales tampón ,



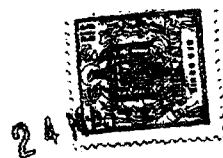
como en los casos de los reveladores descritos en la memoria de la patente británica número 643.309 y los descritos en la memoria de la patente belga número 594.924) en el procedimiento de revelado húmedo y, si están bien ancladas a su soporte, son resistentes a la acción disolvente o lavadora de este líquido.

En la Memoria de la patente belga nº 594.924 y en las memorias de las patentes británicas números 698.027, 708.151, 709.359, 711.390 y 713.917, se describen capas de película diazo hidrófilas adecuadas como las que se consideran aquí.

El compuesto diazo sensible a la luz de estas capas genera gas nitrógeno por exposición a la luz actínica. Si la adherencia no es suficiente, el gas puede tender a desprender del soporte la capa de película hidrófila.

Son compuestos diazo adecuados, por ejemplo, p-diazo-o-clorodietilanilina y p-diazo-o-cloro-N-metil-N-ciclohexilanilina. Con los compuestos de copulación floroglucina y resorcina, que se utilizan comúnmente en los reveladores diazotípicos, producen azo-colorantes con un gran poder de absorción para la luz ultravioleta. Esto es importante para su uso en materiales transparentes que deben servir para hacer copias intermedias.

Hasta ahora, se han obtenido los mejores resultados al recubrir soportes de poliéster con tales capas de película diazo hidrófilas, con capas de anclaje que consisten sustancialmente en un copolímero de cloruro de vinilideno y acrílo nitrilo, cuyas capas se forman a partir de una solución del copolímero en acetona o un disolvente inflamable similar. El uso de tal disolvente no es convenient-



te por los riesgos de incendio.

Además, estas capas de anclaje muestran por envejecimiento, una decoloración (amarilleamiento) considerable como consecuencia de lo cual disminuye la transparencia.

5 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan capas de película diazo hidrófila que consiste sustancialmente en éster polivinílico o éster de celulosa suficientemente hidrolizados firmemente anclados a los soportes de poliéster por medio de una capa de anclaje formada a partir de una dispersión acuosa de un copolímero de 10 butadieno y acrilonitrilo o de butadieno y estireno.

Una capa de anclaje como ésta puede ser formada sin ningún riesgo de incendio y no se decolora por envejecimiento.

15 Dispersiones acuosas adecuadas de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo son, por ejemplo:

Chemigum 245 CHS (producto de la Goodyear Tyre and Rubber Co., Akron, Ohio, U.S.A.):

Broon Latex 1561, 1562 y 1571 (productos de la British Geon Ltd. London W. 1.)

20 los Latex de Perbunan-N- 3310, 3310 HD, 2818, 3810 y N4M (productos de la Bayer A.G., Leverkusen, Alemania) y

Ugitex N 341 N 540 y S 2000 (productos de la Societe de Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugines, Paris (8), Francia).

25 Una dispersión acuosa adecuada de un copolímero de butadieno-estireno es, por ejemplo, Dylex K.40 (producto de la Koppers Company Inc., Pittsburgh, Pa., U.S.A.).

En una realización es de esta invención, la capa sensible a la luz se forma por aplicación de una capa de un 30 éster de celulosa o de un éster de polivinilo sobre la ca-

28283



pa de anclaje, por ejemplo, a partir de una solución del éster en un disolvente que tenga poca o ninguna acción disolvente sobre la capa de anclaje, o pegando una delgada película de éster de celulosa o de éster de polivinilo a la superficie de la capa de anclaje, hidrolizando el éster en la superficie de la capa de éster y sensibilizando la superficie hidrolizada con un compuesto diazo sensible a la luz.

En otra realización de la invención, la capa sensible a la luz se forma por aplicación sobre la capa de anclaje de una capa uniforme de una solución alcohólica acuosa de éster de celulosa o éster de polivinilo parcialmente hidrolizados, que contiene también un compuesto diazo sensible a la luz, y secando la misma.

En una modificación de esta realización, la capa sensible a la luz se obtiene por recubrimiento de la capa de anclaje con una solución alcohólica acuosa de un éster de celulosa o éster de polivinilo parcialmente hidrolizados, secando y sensibilizando la capa hidrófila seca con una solución de compuesto diazo sensible a la luz.

Muchos azo-colorantes formados a partir de compuestos diazo y compuestos de copulación, que se utilizan comúnmente en el procedimiento diazo-tipo de un componente, muestran tendencia a emigrar al interior de la capa de anclaje durante el almacenamiento de las copias. Esto da como resultado líneas irregularmente ensanchadas y una menor absorción de luz ultravioleta. Por consiguiente, en una realización preferida de esta invención, se dispone un sub-recubrimiento entre la capa de anclaje y la capa de película diazo hidrófila, para evitar el emigrado.

288283



gración) de las imágenes de azo-colorante formadas en la capa de película diazo por exposición a la imagen y revelado semi-húmedo.

Sub-recubrimientos muy eficaces que se adhieren muy fuertemente tanto a la capa de anclaje como a la capa de película diazo hidrófila, son las capas de poliamidas tales como la Ultramid 10 (producto de la Badische Aniline and Soda Fabrik A.G., Ludwigshafen a. R. Alemania) y capas que consisten en una mezcla de un copolímero de estireno/ácido maleico, tal como Lutron X 820 (producto de la Monsanto Chemical Co., Plastics Division, Massachusetts U.S.A.) con un poli(acetato de vinilo), tal como Rhodopas HV 2 (producto de Rhône-Poulenc S.A., Paris, Francia).

La cara no sensibilizada del material diazotipo de acuerdo con la presente invención, puede ser recubierta con una capa sobre la cual puede escribirse con lápiz y con tinta. Una capa como ésta comprende un aglutinante hidrófilo o hidrófobo y una carga inerte. Cargas adecuadas son, por ejemplo, sílice, sulfato de bario y dióxido de titanio. Aglutinantes adecuados son, por ejemplo, alcohol polivinílico, acetato de celulosa, poli(acetato de vinilo), acetal de polivinilo, etil celulosa, nitrocelulosa y acetato-butirato de celulosa. También puede incorporarse una carga a la capa sensible a la luz, para mejorar la receptividad para el lápiz y para la tinta de la cara portadora de imagen de la copia.

Aunque las capas de anclaje de la clase descrita se adhiere satisfactoriamente a las superficies de poliéster usuales lisas e hidrófobas y, por lo tanto es superfluo cualquier tratamiento químico, o físico de tales super-



ficies, tales como sulfonación, asperización o someterlas a una descarga en corona, esté dentro del alcance de la presente invención utilizar películas de poliéster así tratadas.

5 Un material diazotipo de un componente de acuerdo
7 con la presente invención, es muy adecuado para hacer co-
- pias intermedias estables dimensionalmente y de gran trans-
parencia. Como la imagen sobre la capa de película diazo
puede ser borrada, la imagen de una copia intermedia pue-
10 de ser fácilmente corregida borrándola y volviéndola a di-
bujar. La invención se ilustra además en los siguientes
ejemplos específicos:

EJEMPLO 1

15 Se recubre una hoja de película de poliéster, por
ejemplo una película de Melinex, de un espesor de 300
(producto de la Imperial Chemical Industries Ltd. Londres)
con la dispersión acuosa de Chemigum Latex 245 CHS (pro-
20 ducto de la Goodyear Tyre and Rubber Co.), de tal manera
que después de secar, se obtiene una capa seca de unos 8
gramos por metro cuadrado.

25 A la capa de anclaje seca se le aplica un sub-re-
cubrimiento por medio de una solución que comprende 100
gramos de copolímero de estireno/ácido maleico Iatron X
820, y 30 g de la emulsión de poli(acetato de vinilo)
Rhodopas HV 2, en una mezcla de 900 ml de etanol y 50 ml
de acetato de etilo, de tal manera que la capa resultante
después de secada, tenga un peso de unos 9 gramos por me-
30 tro cuadrado.



Seguidamente, se provee la película así recubierta con una capa hidrófila de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, por aplicación de una solución de 5 % en peso de poli(acetato de vinilo) que está hidrolizado en un alto grado, por ejemplo Gelvatol 40-20 (Shawinigan Products Corpn., New York 1, U.S.A.), en una mezcla de 50 partes de etanol y 50 partes de agua a la superficie del sub-recubrimiento, y se seca a continuación. La capa hidrófila seca tiene un peso de unos 5 gramos por metro cuadrado y se adhiere firmemente a la película de poliéster.

La capa hidrófila se sensibiliza con una solución que comprende 32 gramos de la sal doble de cloruro de zinc de cloruro de p-dietilamino-m-cloro-benceno diazonio, 10 gramos de alumbre, 2,5 g de ácido tartárico y 18 gramos de ácido naftaleno-1,3,6-trisulfónico (sal sódica) en una mezcla de 400 ml de agua y 600 ml de etanol.

Después de secar, se obtiene así un material diazotipo de un componente que proporciona después de exposición a la imagen y de revelado semihúmedo, copias muy transparentes y dimensionalmente estables, que tienen una gran resistencia mecánica y muestran imágenes pardas sobre un fondo transparente.

EJEMPLO II

Una hoja de la película de policarbonato Pokalon K (fabricada por Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G.m.b.H., Weil a. R. Alemania) se provee por ambos lados con capas de anclaje de unos 4 gramos/metro cuadrado, re-



cubriendo ambos lados de la hoja con la dispersión acuosa de copolímero de butadieno-acrilonitrilo Perbunan N 3810 (producto de la Bayer A.G. Leverkusen, Alemania) y se seca a continuación.

5 A la capa de anclaje seca se le aplica un recubrimiento de un acetato-butirato de celulosa que tiene un peso en seco de unos 20 gramos/metro cuadrado, sumergiendo la película en una solución de 100 gramos del acetato-butirato de celulosa Cellit B.L. 700 (producto de la Bayer
10 A.G.) y 100 gramos de sulfato de bario en 1000ml de acetona, y secando.

La capa seca de acetato-butirato de celulosa se hidroliza después en su superficie, sumergiéndola durante 2 minutos en una solución que contiene 30 g de hidróxido
15 potásico, 300 ml de agua y 700 ml de metanol, y a una temperatura de unos 38° C. Con el fin de eliminar los productos químicos hidrolizantes, la superficie así tratada se lava cuidadosamente con agua.

Las capas superficiales hidrolizadas tienen un espesor de unas 4 micras. Una de ellas se sensibiliza como se describe en el Ejemplo 1.
20

Después de secar, se obtiene un material diazotipo transparente de un componente, que es muy adecuado para hacer copias intermedias dimensionalmente estables de una gran resistencia mecánica y que muestran una imagen
25 parda sobre un fondo turbio pero todavía translúcido. Las copias tiene en ambas caras una buena receptividad al marcado con lápiz y con tinta.

Puede ser ventajoso incorporar un plastificante al líquido que contiene el acetato-butirato de celulosa.
30



Los plastificantes adecuados son, por ejemplo, citrato de triacetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-(etoxi etilo) y N-etil tolueno sulfonámid.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 25 de Mayo de 1962, bajo el número 20295/62 y 9 de Abril de 1963 completa, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales diazotipo de un componente caracterizadas porque las mismas comprenden un soporte translúcido de película de poliéster y una capa de película diazo hidrófila sensible a la luz y, entre el soporte y la capa sensible a la luz, una capa de anclaje que consiste esencialmente en un copolímero de butadieno y acrilonitrilo o de butadieno y estireno, y la cual ha sido formada a partir de una dispersión acuosa del copolímero.

2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, según las cuales hay presente un sub-recubrimiento hidrófobo entre la capa de anclaje y la capa de película diazo hidrófila.

3.- Mejoras de acuerdo con el punto 2, caracterizadas porque dichos materiales comprenden, sucesivamente, un soporte translúcido de película de poliéster, una capa de an-

2 8 8 2 8 3



claje que consiste esencialmente en un copolímero de butadieno y acrilonitrilo o de butadieno y estireno y que ha sido formado a partir de una dispersión acuosa del copolímero, un sub-recubrimiento que consiste esencialmente en una mezcla de un copolímero de estireno/ácido maleico con poli(acetato de vinilo), y una capa de película diazo hidrófila sensible a la luz.

5

4.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque dichos materiales tienen un recubrimiento dorsal que es receptivo a las marcas con lápiz y tinta, y que comprende un aglutinante y una carga mineral, estando el recubrimiento dorsal anclado a la superficie de poliéster por medio de una capa de anclaje como la que se define en el punto 1.

10

5.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque dichos materiales tienen una carga mineral inerte incorporada en la capa sensible a la luz.

15

6.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales diazotipo de un componente.

20

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

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

25

Madrid,

24 MAY 1963

P. A.

Alfonso de Eizaola
 Alfonso de Eizaola

288283