

309505

27 FEB. 1965

P - 28.563

File 22501 DAR  
Jack J. ITO  
U.S. Serial No 345.848



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 18 de Febrero de 1965 con el No 309.505

en

E S P A Ñ A

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,  
entidad norteamericana, establecida en 2501 Hudson Road,  
Saint Paul, Minnesota, Delaware, Estados Unidos de América,  
por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" núm. 271.499, expedida el 2 de enero de 1962, por:  
"Mejoras introducidas en la fabricación de placas sensibilizadas de acción positiva".

---

La presente invención es una mejora o una modificación de la invención descrita en la patente española nº 271.499.

5 Esta invención se refiere a hojas litográficas que tienen un soporte o respaldo transparente y claro, las cuales son utilizables para emplearlas como películas de acción positiva para la tirada de pruebas en color y, también, se refiere a placas de impresión que tienen una duración mejorada en la prensa en comparación con las nuevas



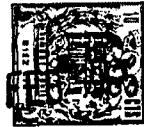
placas metálicas revestidas ya descritas en la patente española nº 271.499.

5 Como se acaba de mencionar, la invención es valiosa para la tirada de positivas de cámara fotográfica de medios tonos, con separación de color, en relación con la litografía en color. En la cromotipia o impresión en colores, se preparan fotográficamente negativos con separación de color, de tono continuo, representando éstos respectivamente tres o más colores. De cada uno de éstos se prepara una positiva de cámara fotográfica de medios tonos, utilizando (es decir, exponiendo a través de) una trama de contacto para medios tonos. Frecuentemente, se hace después un negativo de contacto a partir de cada una de las positivas de cámara fotográfica y, a partir de estos negativos, se preparan placas de impresión.

10 Los negativos de contacto con separación de color pueden ser tirados empleando películas de acción negativa para tirada de pruebas en color, tales como las que se describen en la patente italiana nº 671.517, o véase la correspondiente patente de EE.UU. nº 3.136.637 que fué expedida el 9 de junio de 1964.

20 Sin embargo, es ventajoso poder tirar las pruebas fotográficas lo más pronto posible. Por consiguiente, la presente invención encuentra aplicación en la tirada de positivas de cámara fotográfica directamente, sin tener que hacer primeramente un negativo de contacto, como ha de hacerse cuando se utilizan en las pruebas hojas litográficas de acción negativa.

25 En las películas de acción negativa para tirada en color anteriormente mencionadas, descritas específicamen-



te en la patente italiana nº 671.517, se emplea una capa  
superpuesta pigmentada que se adhiere a las zonas de inci-  
dencia de luz de la hoja expuesta, siendo eliminada dicha  
capa de las zonas a las que no ha llegado la luz, durante  
5 el revelado. Las técnicas de la presente invención hacen  
posible obtener una capa superpuesta pigmentada que se ad-  
hiere a las zonas a las que no ha llegado la luz, mientras  
es eliminada con sal de diazonio descompuesta en las zonas  
de incidencia de la luz.

10 El siguiente ejemplo ilustra este aspecto de la pre-  
sente invención, en el cual se aplica una sal de diazcnio  
de anión oxigenado policomplejo, en forma previamente réac-  
cionada, desde una solución (similar al procedimiento des-  
crito en el Ejemplo 4 de la patente española nº 271.499 a  
15 que se ha hecho referencia anteriormente).

#### Ejemplo 1

Una película de poliéster de poli(tereftalano de eti-  
leno), biaxialmente orientada, incolora y transparente, de  
aproximadamente 0,005 cm de espesor, recibe, opcionalmente,  
20 un tratamiento de descarga en corona suficiente para hacer  
hidrófila la superficie de la película. El tratamiento de  
superficie es preferido y recomendado, en particular cuando  
sobre la película están presentes agentes de deslizamiento  
o lubricantes (comúnmente aplicados por los fabricantes de  
25 películas). La superficie tratada se recubre, primeramente,  
con una solución de material sensible a la luz, constituida  
de la manera siguiente:

3 095 05

27



Partes en peso

	Sal de diazonio de ácido fosfo- túngstico sensible a la luz y monómero de para diazo difenil- amina	4
5	Copolímero resinoso de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo (asequible comercialmente como "Saran F-220")	1
	Acido clorhídrico (concentrado)	0,03
	Eter monometílico de etilén gli- col (asequible comercialmente como disolvente metil "Cellosolve")	146,5

10            La sal de diazonio sensible a la luz se prepara de  
la manera siguiente: En un recipiente se disuelven 1342 g  
de sulfato de para diazo difenilamina en unos 64 litros  
de agua caliente (a 60°C aproximadamente). Esta solución  
se filtra seguidamente para eliminar el material no di-  
15            suelto.

              En otro recipiente se disuelven 4473 g de ácido fos-  
fotúngstico 1:12 en aproximadamente 13,3 litros de agua  
no calentada. Esta solución se añade, seguidamente, con  
agitación, a la solución del diazo compuesto. Se forma un  
20            precipitado que indica la formación de la sal de diazonio  
compleja insoluble del diazo monómero y el ácido fosfo-  
túngstico. La reacción se deja llegar hasta el fin, lo que,  
generalmente, requiere aproximadamente una hora. Se separa  
el precipitado por filtración en un filtro prensa, laván-  
25            dose con agua la torta obtenida hasta que el pH del agua  
de lavado resulta constante. La torta de filtración lava-  
da se dispersa seguidamente en alcohol isopropílico hasta  
que la torta de filtración varía desde su color amarillen-  
to hasta un color naranja. A continuación, se filtra la  
30            dispersión, se separa la torta de filtración y, seguida-



mente, se seca en una estufa a 32°C durante unas 24 horas.

La sal de diazonio resultante es sensible a la luz y es insoluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos comunes.

Para preparar la solución de recubrimiento sensible a la luz, se disuelve el copolímero resinoso de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo en el éter monometílico de etilenglicol como disolvente, y a esta solución se añade la sal de diazonio sensible a la luz. La mezcla se agita hasta que se obtiene como resultado una suspensión fina, después de lo cual se añade el ácido clorhídrico para llevar a efecto la solución completa de la sal de diazonio.

La solución resultante se agita durante unos 15 minutos y, seguidamente, se recubre con ella uniformemente la película de poliéster hasta un peso de recubrimiento seco de aproximadamente 23 mg/929 cm<sup>2</sup>. La película revestida se calienta gradualmente hasta aproximadamente 65°C, en una estufa, para evaporar el disolvente.

La superficie sensible a la luz se recubre seguidamente con resina de polivinil-formaldehído que contiene un pigmento transparente apropiado, en este caso un pigmento de ftalocianina, por ejemplo "Monastral Blue BT 284 D". La solución de recubrimiento se prepara dispersando primeramente el pigmento en 1,1,2-tricloroetano como disolvente, y añadiendo resina de polivinil-formaldehído, ajustándose la cantidad de los ingredientes para obtener una mezcla que tenga 65 partes de resina, 35 partes de pigmento y 900 partes de disolvente. Esta mezcla se amasa

3 095 05

27 FEB 1954



apropiadamente. La base de amasado resultante se diluye seguidamente por adición de más disolvente hasta obtener aproximadamente una solución al 3%. Esta solución o dispersión de recubrimiento de resina pigmentada se aplica sobre la capa seca y sensible a la luz hasta un peso de recubrimiento seco de aproximadamente 50 a 70 mg/929 cm<sup>2</sup>. La construcción de hoja recubierta se seca como antes para evaporar el disolvente.

5  
10 Todas las operaciones de manufactura precedentes tienen lugar bajo una luz suave o amortiguada.

En la ilustración precedente, se preparó una hoja litográfica cian. Las estructuras recubiertas con magenta y amarillo asociadas (las cuales junto con la hoja cian, constituyen un sistema completo de tirada en tres colores) fueron preparadas similarmente empleando el mismo recubrimiento superior de polivinil-formaldehído, utilizando pigmentos coloreados apropiadamente, por ejemplo "Watchung Red RT 761 D" y "Benzidine Yellow YT 564 D" (amarillo de bencidina).

15  
20 Las hojas litográficas resultantes se emplean como película para tirada en color, exponiéndolas (preferiblemente por "exposición posterior" a través de la película de soporte) a través de la positiva de cámara fotográfica que representa el color correspondiente.

25  
30 Después de exposición a la luz ultravioleta, cada una de las hojas es cubierta con una solución reveladora consistente en una parte de alcohol propílico normal y tres partes de agua (en volumen) que contiene 0,3% de agente humectante (tal como "Aquarex D", un sulfuro sódico de alcoholes grasos superiores). Seguidamente, se frota la



5 hoja con una almohadilla frotadora litográfica para eliminar el recubrimiento superior y con él algo o todo el diazo compuesto expuesto en la zona desprovista de imagen. Las hojas se lavan seguidamente con agua fría y se secan con papel secante. Se obtiene como resultado una imagen positiva de tonos medios.

10 La hoja resultante es todavía sensible a la luz en las zonas coloreadas. Asimismo, las zonas coloreadas no representan el color verdadero en sus líneas de unión, puesto que el color amarillento del material de diazonio sensible a la luz es considerablemente visible. Por lo tanto, las hojas resultantes se tratan adicionalmente tanto para eliminar la sensibilidad como el color de la capa sensible a la luz.

15 Para desensibilizar las áreas previamente no expuestas, se exponen las hojas por completo en un aparato de exposición. Cada hoja se sumerge seguidamente en una solución de blanqueo durante 1 minuto aproximadamente, después de lo cual se lava ésta, se enjuaga en agua fría y se seca. La composición de una solución de blanqueo adecuada es la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
Agua	82,60
Bisulfito sódico	0,99
25 Fosfato dipotásico	0,55
Fosfato monopotásico	2,76
Alcohol isopropílico	13,10

30 Después del blanqueo, se exhiben los verdaderos colores de las hojas y sus imágenes corresponden con las imágenes de medios tonos de las positivas de la cámara

309505



fotográfica de la correspondiente separación de color.

5 Cuando las tres hojas se superponen en registro sobre un fondo blanco, se obtiene una prueba exacta de la impresión a tres colores, tal como la que resultaría si se hubieran utilizado las positivas de cámara fotográfica para hacer las planchas de impresión a partir de las cuales se efectuaron las impresiones en color (denominadas "pruebas en la máquina antes de empezar a tirar"). La necesidad de una prueba en la máquina antes de empezar a  
10 tirar queda grandemente disminuida o eliminada.

Aunque la resina de recubrimiento superior empleada en este ejemplo era la de polivinilo-formaldehído, en términos generales se pueden utilizar en su lugar cualesquiera polímeros resinosos que puedan ablandarse en los disolventes, que sean insolubles en agua, hidrófobos, organofílicos, resistentes a la abrasión. Varias de estas resinas se describen en la patente italiana nº 671.517 anteriormente mencionada. Sin embargo, se ha encontrado que cuando se emplea un recubrimiento superior de resina, como  
15 en el presente ejemplo, debe emplearse una resina apropiada, tal como el copolímero resinoso de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo arriba indicado, en la capa sensible a la luz, para mejorar la adherencia de (a) la capa intermedia sensible a la luz con la película de soporte, y (b)  
20 del recubrimiento inferior con dicha capa intermedia.  
25

Las propiedades de la resina de recubrimiento superior empleada deben ser tomadas en cuenta cuando se selecciona la resina que ha de ser incorporada a la capa sensible a la luz y viceversa. Por ejemplo, la resina de la capa sensible a la luz debe ser insoluble en el disolvente  
30



que ha de ser empleado para depositar el recubrimiento superior de resina. (Generalmente, ésta debe ser también soluble en el disolvente empleado para aplicar el recubrimiento de complejo de diazonio).

5           La resina de ftalato ácido de polivinilo empleada en el Ejemplo 2 de la patente española nº 271.499 es también utilizable en combinación con la resina de recubrimiento superior de polivinilo y formaldehído, en particular en reproducciones de medios tonos finos, aunque se prefiere la estructura del presente ejemplo. Son utilizables otras diversas resinas, tomando en cuenta las enseñanzas precedentes.

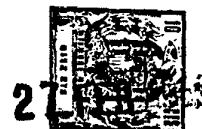
15           La cantidad de resina empleada en la capa sensible a la luz es, generalmente, pequeña en relación a la cantidad de complejo de diazonio sensible a la luz presente en ella, pero las cantidades relativas pueden variar ampliamente. Se han preparado hojas utilizables en las que la relación de resina a complejo de diazonio sensible a la luz varía de 1:10 a aproximadamente 2:1.

20           La cantidad de pigmento empleado en el recubrimiento superior de resina está dictada principalmente por la intensidad de color que se desea lograr. Sin embargo, de una manera general, la cantidad de pigmento no debe exceder mucho, generalmente, de la cantidad de resina existente en la capa de recubrimiento superior (sobre una base en volumen).

25           En las hojas litográficas de la presente invención para ser empleadas como película para tirada de pruebas en color, el pigmento debe ser transparente a la luz visible (de tal manera que se muestren a través de él las verdaderas profundidades de los colores). El pigmento no necesita ser trans-

30

3 095 05



parente a la luz ultravioleta, a menos que la hoja haya de ser expuesta por su frente.

5 Se puede obtener una plancha de impresión litográfica de acción positiva, metálica, presensibilizada, como la que aquí se describe, con un recubrimiento superior duradero, duro, continuo y delgado, encima y en contacto con la capa sensible a la luz, estando compuesto el recubrimiento superior predominantemente por un polímero resinoso que puede ablandarse en los disolventes, insoluble en agua, hidrófobo, organofílico. Con relación a estos tipos de placas litográficas y otras estructuras véase la patente italiana nº 671.517 a que se hace referencia anteriormente. El recubrimiento superior, realizaciones específicas del cual se describen también anteriormente en relación a las hojas litográficas empleadas como película para tirada en color, no debe contener, en términos generales, más de aproximadamente un 50% en volumen de pigmento.

10

15

20 Como es natural, cuando el recubrimiento superior se emplea en una placa litográfica metálica, el pigmento debe ser transparente a la luz ultravioleta. De otro modo, las zonas de incidencia de la luz no serán hechas adecuadamente solubles por exposición de la placa.

25 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 19 de Febrero de 1964, bajo el núm. 345.848, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

3 0 9 5 0 5



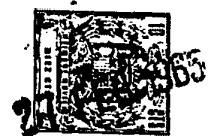
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 271.499, es decir, en la fabricación de placas presensibilizadas de acción positiva, para ser utilizadas en la preparación de película para pruebas en color, caracterizadas porque las mismas comprenden una hoja de soporte transparente y clara, que tiene sobre una de sus superficies una delgada capa de una sal de diazonio de anión oxigenado policomplejo, sensible a la luz, insoluble, organofílica, firmemente unida, y que contiene una resina organofílica, y recubriendo a dicha capa sensible a la luz, un recubrimiento duradero, duro, continuo y delgado, compuesto predominantemente por un polímero resinoso ablandable por los disolventes, insoluble en agua, hidrófobo y organofílico, que no contiene más de aproximadamente un 50% en volumen de pigmento; caracterizándose dicha sal de diazonio porque por exposición de dicha hoja a la luz ultravioleta a través de una diapositiva, se descompone en las zonas de incidencia de la luz en un material que es fácilmente eliminado por lavado, siendo dicha resina soluble en un disolvente de dicha sal de diazonio y substancialmente insoluble en un disolvente de dicho polímero resinoso.

2. - Mejoras de acuerdo con el punto 1, según las cuales dicha resina organofílica de dicha capa sensible a la luz es un copolímero de cloruro de vinilideno y acrí-

3 0 9 5 0 5



lonitrilo.

3a. - Mejoras de acuerdo con los puntos 1 ó 2, según las cuales dicha sal de diazonio es el producto de reacción de un heteropoliácido y de un material diazo sensible a la luz.

5

4a. - Mejoras de acuerdo con el punto 3, según las cuales dicha sal de diazonio es el producto de reacción del ácido fosfotúngstico y la para diazo difenilamina.

10

5a. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, según las cuales dicho polímero resinoso ablandable en los disolventes es una resina pigmentada de polivinil-formaldehído.

15

6a. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 271.499, es decir, en la fabricación de placas presensibilizadas de acción positiva, caracterizadas porque dicha capa sensible a la luz contiene una resina organofílica y, encima y en contacto con dicha capa sensible a la luz, un recubrimiento duradero, duro, continuo y delgado, compuesto predominantemente por un polímero resinoso ablandable por los disolventes, insoluble en agua, organofílico, que no contiene más de un 50% en volumen de un pigmento transparente a la luz ultravioleta-

20

25

7a. - Mejoras de acuerdo con el punto 6, caracterizadas porque dicha resina organofílica de dicha capa sensible a la luz es un copolímero de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo.

8a. - Mejoras introducidas en el objeto de la Paten-

309505



te principal núm. 271.499.

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

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

Madrid,

27 FEB 1965

P. A.

Alberto de Escobedo  
Por Poderes

DG/

M. G.