



326791

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 16 de mayo de 1.966, con el núm. 326.791

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KODAK S.A., entidad española, establecida en  
Irún 15, Madrid, por:

" MEJORAS RELACIONADAS CON LA PREPARACION DE UN BARNIZ PARA  
IMAGENES DE PLACAS LITOGRAFICAS DE IMPRENTA "

5 Esta invención se refiere a un barniz para su em-  
pleo en litografía. El barniz de esta invención comprende  
una composición líquida coloreada de dos fases, que tiene una  
fase acuosa que comprende agua y un espesador soluble, y una  
fase resinosa líquida no acuosa. El barniz de esta invención  
se caracteriza por que dicha fase resinosa líquida no acuosa  
comprende un polímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo.

10 La impresión litografica tiene un tipo particular  
de problema que no se presenta en otros procedimientos de im-  
presión. En la preparación de las placas de impresión lito-

326791<sup>8</sup>



gráfica, es costumbre exponer a la luz un material resinoso sensible a la luz, después de lo cual el material se trata para obtener el endurecimiento o curación de algunas zonas sin endurecer las restantes, y la resina no endurecida se  
5 separa de la placa. En algunos sistemas, la resina no endurecida está en las zonas expuestas, mientras que en las placas negativas de impresión que se emplean comúnmente, las zonas no endurecidas están en las partes no expuestas de la placa. La resina que se deja sobre la placa de impresión se barniza después para dar una superficie de impresión resistente  
10 al desgaste.

El barniz que se emplea con las placas de impresión litográfica contiene usualmente una fase acuosa y una fase líquida no acuosa. La fase de agua contiene un espesador soluble, mientras que la fase no acuosa contiene un material  
15 resinoso. Los barnices de la técnica anterior eran deficientes en algunas propiedades que eran esenciales en un barniz para uso en litografía.

Los barnices preferibles han de tener características que permitan la absorción de las tintas de imprenta en las zonas hidrófobas sin dejar un material residual de fase aceitosa en las zonas en que no se forma imagen. Estos barnices han de ser inertes a la acción de la tinta, de los disolventes de las tintas y de los productos químicos de las  
20 disoluciones de reserva, incluyendo el agua. No han de aglomerarse en las zonas de imagen, ni han de ser pegajosos, y han de ser resistentes al rayado durante su tratamiento y después de él.

Se han necesitado barnices perfeccionados, particularmente barnices que tuvieran una amplia adaptabilidad para  
30

326791



5 varios tipos de recubrimientos sensibles a la luz, incluyendo las resinas diazoicas que se emplean comúnmente y que pueden obtenerse en placas de impresión presensibilizadas. Han de ser adaptables a otras resinas sensibles a la luz empleadas en li grafia, así como a los recubrimientos del tipo de dicromato- albúmina.

10 La presente invención proporciona un barniz para su empleo en placas de impresión litográfica, que puede aplicarse a las zonas de imagen, tanto de las placas de impresión de tipo positivo como negativo, y que proporciona mayor duración en prensa, y que tiene las características deseables de impresión anteriormente mencionadas.

15 Un material particularmente útil como espesador que se incorpora en la fase acuosa es un copolímero de anhídrido maleico y éter vinil metílico, en la forma de amida. Sin embargo, pueden emplearse otros espesadores tales como los polisacáridos, incluyendo los compuestos de polisacáridos procedentes de fuentes naturales, tales como los derivados de las algas marinas. Otros polisacáridos son los que se conocen como carboxi éteres de polisacáridos. La goma arábiga es también útil, ya que es carboximetil celulosa. Para ciertos fines, puede incluirse un agente humectante tal como el lauril sulfato de sodio. En la fase del disolvente, se emplea un disolvente que, de un modo útil, es inmiscible con el agua, y que contiene el copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo. También se incorpora en la fase del disolvente un material que da color, tal como un colorante, un pigmento o una laca. La fase acuosa y la fase del disolvente se combinan y se emulsionan empleando un equipo convencional, tal como un  
25  
30 mezclador del tipo de rueda de paletas de velocidad variable.

326791



Se observarán que la emulsión resultante puede ser, o bien una emulsión de agua en aceite o una emulsión de aceite en agua. Para algunos fines será preferible tener una fase acuosa externa que comprende agua y un espesador soluble, con una fase líquida interna no acuosa que comprende el copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo y el disolvente volátil inmiscible con el agua. Para otros usos, será deseable tener una fase acuosa interna que comprende agua y un espesador soluble, y una fase resinosa líquida externa no acuosa que comprende el copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo y un disolvente volátil no miscible.

Una vez que la resina sensible a la luz, tal como la obtenida en una placa diazoica presensibilizada, se ha expuesto y tratado con una disolución adecuada para separar las zonas solubles, se aplica el barniz mientras la placa está húmeda y se hace penetrar por frotamiento en las zonas de imagen, para producir una imagen uniforme y claramente delineada o definida. Después de separar el barniz en exceso, la placa se seca y se coloca en la prensa, se entinta, y se emplea para preparar impresiones litográficas.

El polímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo puede prepararse por métodos conocidos, tal como por polimerización en emulsión. Puede tener un contenido de cloruro de vinilideno que puede variar. Un intervalo útil es de 60-80% de cloruro de vinilideno, siendo el resto acrilonitrilo. Sin embargo, se comprenderá que pueden emplearse otras proporciones siempre que sean suficientemente solubles en la fase del disolvente. El peso molecular del polímero resultante puede variar también, pero un intervalo útil de pesos moleculares se caracteriza por una viscosidad inherente de desde 0'14 a 0'20

326791



decilitros/gramo en dimetil formamida.

En la fase del disolvente puede emplearse un extendedor, como adición al copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, o sustituto parcial para el mismo, para variar las características de tratamiento del barniz. Los compuestos extendedores útiles incluyen los plastificantes para resinas, tales como, por ejemplo, el ftalato de dioctilo. Un compuesto particularmente útil es un condensado de para-tolueno sulfonamida y formaldehído. Hasta un 50% del copolímero puede sustituirse por un extendedor adecuado.

La materia colorante puede ser un colorante, un pigmento, una laca, o una combinación de éstos, siempre que sea mojada preferentemente por el aglomerante o el disolvente y proporcione un color que defina la imagen. Son útiles un gran número de estos compuestos, pero es particularmente útil un pigmento azul de ftalocianina, tal como la laca azul Bahama (Índice de color N° 74160), debido a la facilidad de dispersión y humectación, uniformidad de la dispersión, etc.

El disolvente no miscible empleado para la fase de aceite puede elegirse a voluntad, siempre que sea un disolvente para el copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo y sea inmisible con el agua. La elección particular puede depender también de las propiedades tóxicas, volatilidad, y características similares. No obstante, un disolvente particularmente útil es la 3-heptanona, y la fase no acuosa ha de contener al menos 50%. Otros disolventes útiles incluyen otras cetonas, y las mezclas de disolventes.

Las placas de impresión litográfica sobre las que pueden emplearse estos barnices incluyen las preparadas por medio de resinas diazoicas, así como otros tipos de recubri-

3267918



mientos sensibles a la luz, incluyendo los tipos solubles en disolventes. Una vez obtenida la imagen, el barniz de esta invención puede emplearse para reforzar la imagen, sus propiedades de impresión, y otras características similares. Estas imágenes pueden estar sobre soportes metálicos, tales como aluminio, cinc, etc., o sobre otros tipos de soportes, tales como papel, substratos poliméricos hechos de material sintético, tales como los poliésteres, las poliolefinas, los polietirenos, etc.

10 Con los siguientes ejemplos se pretende ilustrar la invención:

Ejemplo 1 (Preparación de polímero solamente)

15 En un matraz de 1 litro, estriado, de fondo redondo y de 3 bocas, equipado con un agitador de paletas de velocidad variable y un condensador de agua fría, se colocó lo siguiente:

	Agua	400 ml
	Sulfato de alcohol laurílico	4 g.
	Cloruro de vinilideno	75 g.
20	Acrilonitrilo	25 g.
	1-dodecanotiol	4 g.
	Persulfato de potasio	1 g.
	Bisulfito de sodio	1'25 g.

25 El matraz se termoestabilizó a 30°C, y se agitaron durante 6 horas las sustancias contenidas en él. Se interrumpió la agitación y se dejó reposar el contenido a 30°C durante toda la noche. La emulsión se coaguló vertiéndola en un volumen igual de disolución de cloruro de sodio al 2 por ciento. La resina coagulada está en forma de partículas muy finas, y se aísla filtrándola a través de un papel de filtro, empleando

30

32679



un embudo de Büchner. El polímero resultante se lava y se filtra dos veces más y se seca a 60°C.

La viscosidad inherente aparente (0'25 g/100 ml.) en N,N-dimetil formamida es de 0'15. El rendimiento es cuantitativo.

Con una cantidad de 2'5 g. de 1-dodecanotiol se obtiene un polímero de viscosidad inherente = 0'19. El aumento de la concentración de 1-dodecanotiol por encima de 4 g. no produce un polímero con una viscosidad inherente inferior a 0'15.

Ejemplo 2

Se preparó la siguiente formulación de barniz

3'0% de Azul Bahama (Índice de color N° 74160)

3'0% de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, de viscosidad inherente = 0'14 a 0'18

3'0% de resina de para-tolueno sulfonamida-formaldehído

0'15% de éster de ácido de aceite de coco de isetonato de sodio

20'0% de 3-heptanona

0'75% de sulfato de alcohol laurílico

0'75% de copolímero de anhídrido maleico y éter vinil metílico en la forma de amida.

69'35% de agua.

El pigmento, el copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, la resina de p-tolueno sulfonamida-formaldehído, el éster de ácido de aceite de coco y la 3-heptanona se muelen en un molino de bolas durante 16 a 20 horas, en una cuba de porcelana que contiene cilindros de porcelana de 19 mm., a 24°C. Este sistema se añade después, con un mezclado eficiente,

32679 1:8



5 a la disolución de agua-sulfato de alcohol laurílico-copolímero de anhídrido maleico, y se agita durante 8 a 10 minutos. No es necesario ningún ajuste de pH; el pH del barniz es de aproximadamente 7'3. Si se desea, se puede omitir la molienda de parte del copolímero, resina de p-toluenosulfonamida-formaldehido y 3-heptanona, añadiéndolas después de la operación de molienda.

10 Este barniz, cuando se aplicó a una placa de aluminio graneado presensibilizada con compuesto diazoico, y se hizo penetrar en ella por frotamiento, después de una exposición adecuada a través de una copia negativa y después de un tratamiento con una disolución desensibilizadora adecuada, y estando húmeda todavía por esta disolución, produjo muy rápidamente una  
15 imagen azul netamente definida. No se encontró ninguna formación de puentes en las zonas en que este fenómeno hubiera podido aparecer. La placa seca dió 60.000 copias + en una prensa litográfica, en condiciones que se consideran normales y representativas.

20 De una manera similar a la del Ejemplo 2, se prepararon las siguientes formulaciones de barnices, y se emplearon en placas litográficas.

Ejemplo 3

25 2% de Rojo Oscuro Naftanil RT539D  
4% de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo  
4% de formaldehído-p-tolueno sulfonamida  
0'1% de éster de ácido de aceite de coco de isetionato de sodio  
20% de 3-heptanona  
0'75% de lauril sulfato de sodio  
30 0'40% de goma de polisacárido  
68'75% de agua



326791 8 JUN 1953

Ejemplo 4

- 1'5% de Azul Monastral BF (BT425D) (Indice de color N° 74160)
- 4% de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo
- 4% de formaldehido-p-tolueno sulfonamida
- 0'75% de éster de ácido de aceite de coco de isetionato de sodio
- 20% de 3-heptanona
- 0'25% de lauril sulfato de sodio
- 0'20% de goma de polisacárido
- 70% de agua

Ejemplo 5

- 1'5% de Azul Monastral BF (Indice de color N°74160)
- 4% de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo
- 4% de resina de formaldehido-p-tolueno sulfonamida
- 0'075% de éster de ácido de aceite de coco de isetionato de sodio
- 20% de 3-heptanona
- 0'75% de lauril sulfato de sodio
- 0'50% de ácido poliacrílico
- 69'18% de agua.

Ejemplo 6

- 1'5% de Azul Monastral BF (Indice de color N° 74160)
- 4% de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo
- 4% de resina de formaldehido-p-tolueno sulfonamida
- 0'075% de éster de ácido de aceite de coco de isetionato de sodio

326791



35% de 3-heptanona

0'75% de lauril sulfato de sodio

1'0% de la sal de amonio mitad amida de anhídrido  
maleico-éter vinil metílico

5 53'68% de agua

Ejemplo 7

1'75% de azul Monastral BF (Indice de color N°74160)

3% de copolímero de cloruro de vinilideno-acriloni  
trilo

10 3% de resina de p-tolueno sulfonamida-formaldehido

0'087% de éster de ácido de aceite de coco de isetio  
nato de sodio

20% de 3-heptanona

0'75% de lauril sulfato de sodio

15 0'75% de sal de amonio mitad amida de copolímero de  
éter vinil metílico-anhídrido maleico

70'66% de agua

Ejemplo 8

3% de Azul Bahama (Indice de color N° 74160)

20 3% de copolímero de cloruro de vinilideno-acriloni  
trilo

0'15% de éster de ácido de aceite de coco de isetio  
nato de sodio

20'5% de 3-heptanona

25 0'75% de lauril sulfato de sodio

0'75% de sal de amonio mitad amida de copolímero de  
éter vinil metílico-anhídrido maleico

71'85% de agua

326791



Ejemplo 9

- 2% de azul Monastral BF (Indice de color N° 74160)  
2% de copolímero de cloruro de vinilideno-acriloni  
trilo  
5 2% de resina de p-tolueno sulfonamida-formaldehido  
0'04% de éster de ácido de aceite de coco de isetio  
nato de sodio  
20% de 3-heptanona  
0'15% de monopalmitato de sorbitan  
10 0'60% de monooleato de sorbitan  
0'75% de sal de amonio mitad amida de copolímero de  
éter vinil metílico-anhídrido maleico  
72'46% de agua

Ejemplo 10

- 15 2% de Azul Monastral BF (Indice de color N° 74160)  
2% de copolímero de cloruro de vinilideno-acriloni  
trilo  
2'0% de resina de p-tolueno sulfonamida-formaldehido  
0'1% de éster de ácido de aceite de coco de isetiona  
20 to de sodio  
20% de metil isobutil cetona  
0'5% de lauril sulfato de sodio  
0'75% de sal de amonio mitad amida de copolímero de  
éter vinil metílico-anhídrido maleico  
25 72'65% de agua

Ejemplo 11

- 2'5% de Azul Monastral BF (Indice de color N° 74160)  
2% de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilonitri  
lo  
30 2% de resina de p-tolueno sulfonamida-formaldehido

326791



- 0'05% de éster de ácido de aceite de coco de isetio  
nato de sodio
- 25% de metil isoamil cetona
- 0'50% de lauril sulfato de sodio
- 5 0'75% de sal de amonio mitad amida de copolímero de  
éter vinil metílico-anhídrido maleico
- 67'20% de agua.

Todos los tantos por ciento empleados en la Memoria  
son en peso

- 10 El barniz de esta invención puede aplicarse a pla-  
cas de impresión litográfica que tienen sobre sí imágenes pro-  
ducidas a partir de varias resinas sensibles a la luz. Por me-  
dio del barniz de esta invención se obtienen propiedades bene-  
ficiosas inesperadas. El barniz de esta invención da una ima-  
15 gen intensamente coloreada por ser absorbida preferentemente en  
las zonas hidrófobas. El barniz de esta invención da un contras-  
te claro y definido en el límite de la imagen y las zonas sin  
imagen, y no deja en las zonas sin imagen material coloreado  
residual de la fase aceitosa. El barniz de esta invención no  
20 muestra evidencia alguna de formación de puentes en los pun-  
tos sin imagen muy pequeños de la zona de media tinta de alta  
densidad de impresión. Es posible emplear el barniz de esta  
invención con imágenes litográficas obtenidas por varios ti-  
pos de resinas sensibles a la luz, incluyendo los tipos solu-  
25 bles en disolventes. El barniz de esta invención muestra bue-  
nas características de resistencia al desgaste en la prensa,  
no se aglutina en las zonas de imagen, y no es pegajosa y es  
resistente al rayado durante su tratamiento y después de él.  
El barniz de esta invención, antes de secarse, puede diluirse  
30 con agua sin ningún efecto perjudicial, y es inerte a la acción

326791



de la tinta, de los disolventes de las tintas, y de los productos químicos de las disoluciones de reserva. Las placas de mayor resistencia al desgaste obtenidas por aplicación del barniz de esta invención son particularmente receptivas para las tintas grasas de imprenta.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 17 de mayo de 1965 Nº 456.508, se acoge a los beneficios del artº 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 1.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz para imágenes de placas litográficas de imprenta, que comprende una composición coloreada de dos fases líquida, que tiene una fase acuosa que comprende agua y un espesador soluble en agua, y un líquido no acuoso, comprendiendo la fase resinosa un copolímero de cloruro-de vinilideno-acrilonitrilo, y un disolvente de ésta volátil e inmiscible en agua.

20 2.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en el punto 1, en las cuales la fase acuosa es la fase interna y la fase resinosa, líquida y no acuosa es la fase externa.

25 3.- Mejoras relacionadas con la preparación de un

326791



barniz como se reivindica en el punto 1, en las cuales la fase acuosa es la fase externa y la fase resinosa, líquida y no acuosa es la fase interna.

5 4.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en las cuales la fase no acuosa incluye un extendedor para el copolímero.

10 5.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en los cuales la fase acuosa incluye un agente humectante.

15 6.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en las cuales el espesante de la fase acuosa es un copolímero soluble en agua de éter vinil metílico y anhídrido maleico en forma de amida.

20 7.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 5, en las cuales el espesante de la fase acuosa es un polisacárido soluble en agua.

25 8.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en las cuales el disolvente volátil inmiscible en agua en la fase no acuosa contiene por lo menos el 50% de 3-heptanona.

30 9.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en las cuales el copolímero tiene un peso molecular caracterizado por una viscosidad inherente de 0,14 a 0,20 decilitros/gramo en dimetil formamida.

326791



10.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz como se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en las cuales el copolímero contiene del 60 al 80% de cloruro de vinilideno en peso, siendo el resto acrilonitrilo.

5

11.- Mejoras relacionadas con la preparación de un barniz para imagenes de placas litográficas de imprenta.

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

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

Madrid,

P.A.

28 FEB 1931

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

TRR/.