

342481

P.- 35.588



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 KODAK, SOCIEDAD ANONIMA, entidad española, establecida en Irun 15, Madrid, por:

"UN METODO DE PREPARAR UNA PLANCHA LITOGRAFICA", (Clase Internacional G03c B41n)

342481



U.S. No. 567,031

Esta invención se relaciona con mejores superficies litográficas de aluminio anodizado y con sus usos en la litografía. Muy en particular, esta invención se relaciona con materiales presensibilizados para hacer planchas litográficas comprendiendo nuestros mejorados soportes.

10 El aluminio se usa generalmente como el soporte de las planchas litográficas de imprimir debido a su disponibilidad, bajo costo, peso liviano, flexibilidad, buena estabilidad dimensional, etc. La receptividad de agua, que resulta de la presencia de una capa superficial de óxido de aluminio formada por la oxidación aérea, se puede aumentar anodizando el aluminio en una solución electrolítica como de ácido sulfúrico, ácido oxálico o ácido crómico. Sin embargo, ha sido difícil aprovechar por completo esta propiedad beneficiosa, especialmente en las aplicaciones fotolitográficas, debido a la alta actividad química de la superficie de óxido de aluminio y la tendencia resultante a una interacción con los revestimientos sensibilizadores que produce velo, vetas, desensibilización, endurecimiento, etc.

20 Es posible emplear revestimientos aislantes u obstaculizantes entre la superficie de aluminio y el revestimiento sobrepuesto sensible a la irradiación, pero estos presentan otros problemas como la adhesión inadecuada de la capa fotosensible y dificultad de remover completamente el revestimiento sensible a la luz inexistente en las zonas del fondo, de la plancha litográfica de imprimir elaborada.



342481

Existe la necesidad de una plancha de aluminio de imprimir que posea mejor superficie, que provea receptividad de agua por lo menos tan buena como los mejores soportes de aluminio anodizado litográficos comunes y corrientes, que provea buena adhesión para las imágenes receptoras de tinta mecánicamente aplicadas, y que evite los problemas provenientes de las capas aislantes necesarias cuando las capas presensibilizadores son revestidas sobre soportes de aluminio anodizado litográficos comunes y corrientes.

10

Nosotros hemos descubierto planchas litográficas de aluminio anodizado y métodos para preparar tales planchas, que proveen planchas que poseen características que se prestan especialmente para este fin comparadas con las planchas litográficas de aluminio previamente conocidas.

20

Un objeto de la presente invención es proveer un substrato de mejor aluminio anodizado para planchas litográficas de imprimir y materiales para planchas litográficas con extraordinaria inactividad química en relación con los sobrerrevestimientos, con excelente receptividad de agua y que proporcione una adhesión extraordinaria a los sobrerrevestimientos sensibilizados y a las imágenes litográficas de imprimir.

Otro objeto es proveer substratos de mejor aluminio anodizado que eviten las intercapas aisladoras gruesas normalmente necesarias con las sobrecapas sensibles a la irradiación para impedir interacciones entre la superficie del soporte y el elemento fotográfico.



342481

Otro objeto es proveer substratos de mejor aluminio litográfico para materiales para planchas litográficas presensibilizadas de imprimir.

Otro objeto es proveer un mejor procedimiento para la preparación de soportes de aluminio sumamente hidrófilos y químicamente inertes para planchas de imprimir y para materiales para planchas de imprimir litográficas.

10 Aún otro objeto es proveer un procedimiento electrolítico modificado para preparar planchas litográficas de aluminio que cuando se usan como el substrato para los materiales litográficos presensibilizados para planchas de imprimir, mejora las propiedades de preservación y simplifica la elaboración.

Todavía otro objeto es proveer un substrato de mejor aluminio anodizado que se preste para la aplicación de diseños de imágenes receptoras de tinta y de capas formadoras de imágenes.

Estos y otros objetos se han logrado con un mejor soporte litográfico que comprende un substrato de aluminio que lleva una superficie anódica modificada.

20 Los revestimientos superficiales, obtenidos en los soportes de aluminio mediante el anodizado, son esencialmente óxido de aluminio que tiene una estructura celular en la cual la superficie de aluminio está completamente cubierta con la capa de óxido de aluminio. Al parecer, las células son de una forma hexagonal y están tan juntas que la estructura de las células, con respecto a la forma, no parece ser un detalle significativo. Sin embargo,



30 JUN 1911

342481

10 cada una de las células al parecer contiene un poro que no se extiende completamente a través de la capa de óxido de aluminio y no tiene una forma completamente redonda, sino que al parecer tiene más la forma de una estrella. El tamaño promedio del poro depende de los medios electrolíticos que se usen en la operación de anodizar y puede ser afectado por otras condiciones observadas durante la operación de anodizar, como la concentración del electrólito, el voltaje, la duración del anodizado, etc. Por lo tanto, como estas condiciones se pueden variar, la superficie resultante es aquí definida a base del tamaño promedio del poro de la superficie resul-

tante. Como el electrólito que mejor se presta para obtener el producto deseado es el ácido fosfórico, la superficie es aquí también definida a base del fosfato de aluminio que es formado en la capa de óxido de aluminio. También se ha podido determinar que la capa anódica tiende a formar una superficie irregular u ondulada cuando se toma en sección transversal de modo que se puedan observar los valles y los picos.

20 El diámetro promedio de los poros o aberturas en las células, que caracteriza la superficie anodizada de nuestra invención, está en la escala de unos 200 A° a unos 750 A°, que es mucho más grande que el tamaño promedio del poro producido en las operaciones normales de anodizar aluminio comercialmente. El fosfato de aluminio que caracteriza nuestras superficies litográficas de mejor aluminio, representa una concentración de unos 10 a 200 mgr. o más de fosfato de aluminio por metro cuadrado. De acuerdo con nuestra invención,



342481

es posible obtener resultados excelentes en las operaciones litográficas y fotolitográficas con soportes de aluminio que tienen poros en la superficie de diámetro promedio de unos 400 a 600 A° y como 50 mgr. por metro cuadrado de fosfato de aluminio combinados en la superficie anodizada.

10 En la práctica de nuestra invención, nosotros obtenemos una capa de óxido de aluminio anodizando la superficie de aluminio en una solución acuosa conteniendo ácido fosfórico. La concentración de ácido fosfórico se puede variar ampliamente. Es posible obtener buenos resultados usando ácido fosfórico concentrado como un jarabe (85% H_3PO_4); también es posible emplear diluciones hasta de 3 por ciento o 4 por ciento o menos. Comúnmente, se escogen las concentraciones de 25 por ciento a 60 por ciento para evitar rellenar frecuente el electrólito. Entonces podemos adherirle firmemente una capa hidrófila en una cantidad que esencialmente cubre la capa anódica, excepto en ciertas discontinuidades donde al parecer los picos de la capa de óxido se extienden a través de la capa hidrófila. Sin embargo, estos picos pueden estar cubiertos con un revestimiento muy delgado.

20 En una forma de la invención, se limpia una hoja o lámina de aluminio para remover cualquier sucio o capa aceitosa que tenga, como mediante la inmersión en una solución cáustica de limpiar seguido de un enjuague y tratamiento con una solución de bifluoruro de aluminio al 10 por ciento. La lámina limpia entonces es anodizada en un tanque de ácido fosfórico que tiene una concentración de

342481³⁰



poco más o menos 15 por ciento, usando el aluminio como ánodo y usando un material relativamente inerte como el plomo o el acero inmanchable, como el cátodo. Esto tiene como resultado una capa anódica que tiene una superficie única porosa que entonces se puede revestir, si se desea, con un revestimiento delgado de un material hidrófilo. Es especialmente ventajoso usar un material hidrófilo permanentemente, soluble en agua que se pueda revestir partiendo de una solución acuosa. Una solución conteniendo poliacrilamida se presta especialmente para este fin. Desde luego, para ciertos fines, puede aplicarse directamente en la capa anódica un diseño receptor de tinta u otra capa.

El revestimiento hidrófilo es revestido sobre la superficie porosa en una cantidad apropiada para llenar esencialmente los poros o valles de la superficie, pero dejando que los picos de la superficie sobresalgan del revestimiento.

Después que el revestimiento hidrófilo se ha secado, entonces se puede aplicar a la superficie un revestimiento sensible a la luz. Es posible emplear varios materiales sensibles a la luz que se prestan para formar imágenes para uso en el procedimiento litográfico de imprimir. Sin embargo, los materiales que se prestan especialmente son las resinas de policarbonato sensibles a la luz descritas en la patente canadiense 696.997 de Borden et al, expedida en noviembre 3 de 1964. Este material es disuelto en un disolvente apropiado como un monoclorobenceno y revestido sobre la capa hidrófila. Después de la exposición, las zonas no expuestas son removidas empleando un material apropiado como el alcohol de bencilo y

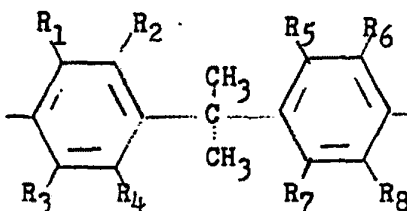


342481

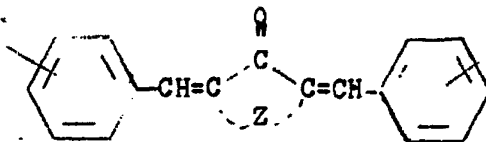
la plancha se monta en una prensa litográfica de imprimir en la cual las zonas de imágenes son entintadas con la tinta grasosa de imprimir y las capas hidrófilas son mojadas con agua.

En una forma especialmente útil, la capa sensible a la luz es un polímero sensible a la luz que tiene los siguientes grupos recurrentes en la cadena del polímero:

10



en la cual R a R₈ son cada uno hidrógeno o halógeno. Otro polímero valioso sensible a la luz tiene grupos recurrentes en la cadena del polímero que son:



20

en la cual Z es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2-)_4$ o $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$.

Otras capas sensibles a la luz apropiadas que se pueden usar incluyen los polímeros fotosensibles aplicados partiendo de soluciones acuosas o disolventes, emulsiones de haluro de plata, coloides bicromatados, compuestos de diazonio, etc.

342481



Después de la elaboración, la placa entonces queda lista para ser montada en una prensa litográfica y usarse en la impresión o reproducción de las letras o imágenes deseadas. Sin embargo, antes de montarla en la prensa litográfica, es común tratar la superficie de imprimir de la plancha con una solución desensibilizadora que desensibiliza las zonas del fondo e impide que acepten tinta. La solución desensibilizadora puede tomar varias formas. La goma arábiga se usa común y generalmente. La imagen se puede hacer visible usando una laca o una tinta reveladora antes de imprimir en la prensa.

10

La subcapa u otras capas convenientes usadas en nuestros mejores soportes litográficos de aluminio pueden tener un cubrimiento de poco más o menos 2 a 25 mgr./pie cuadrado, prácticamente en seco, lo que ayuda a estabilizar la capa sensitiva, a facilitar la elaboración, la receptividad de agua de las zonas no imprimibles de la plancha elaborada, etc., cuando se usa el aluminio no graneado. Con aluminio graneado, el cubrimiento puede llegar hasta 32 mgr./pie cuadrado. La actuación de ciertas capas de resinas sensibles a la luz como revestimientos presensibilizadores para planchas litográficas, es mejorada por la presencia de la intercapa hidrófila suspendible en agua o álcali. La remoción de la resina en las zonas del fondo es efectuada más fácilmente y más completamente cuando tal intercapa está presente.

20

El dibujo acompañante ilustra una forma de nuestra invención:

342481



La Figura 1 muestra una lámina de aluminio 11 con una capa porosa de óxido anódico electrolítico 12 formada mediante el tratamiento de una superficie de metal de aluminio como ánodo en una solución de ácido fosfórico.

La Figura 2 muestra el elemento de la Figura 1 después que se le ha aplicado un revestimiento delgado de un material hidrófilo permanentemente, soluble en agua, de modo que el nivel general del revestimiento es más bajo que los picos del revestimiento de óxido 12.

10

La Figura 3 muestra el elemento de la Figura 2 con una capa sensible a la luz 14 revestida sobre el revestimiento hidrófilo 13.

La Figura 4 muestra el elemento de la Figura 3 después que la capa sensible a la luz 14 ha sido expuesta a una imagen y revelada de modo que las zonas sin imágenes han sido removidas dejando una zona de imagen 15 sujeta a entintarse con tinta grasosa de imprimir y las zonas sin imagen sujetas a mojarse con agua.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar nuestra invención, pero no para limitarla de ningún modo.

Ejemplo I

20

Tres láminas de aluminio no graneado de 10 x 15 x 0,015 pulgadas se lavaron durante 30 segundos en una solución cáustica limpiadora a la temperatura del local, se enjuagaron con rociador de agua caliente, se metieron en una solución de bifluoruro de amonio al 10 por ciento a la temperatura del local, durante 1 minuto, y se volvieron a enjuagar con agua caliente. Después, las

342481



laminas fueron anodizadas de acuerdo con el siguiente procedimiento:
para actuar como ánodo, cada plancha se metió separadamente en un
tanque conteniendo 3 galones del electrolito de ácido fosfórico al
42 por ciento a una temperatura de 25°C. en el cual una lámina de
plomo de 10 x 15 x 0,125 pulgadas sirvió de cátodo. Se aplicó
corriente a los electrodos, de una densidad de 25 amperios por pie
cuadrado durante 6 minutos. Cada plancha se sacó del baño de
anodizar y fué completamente enjuagada con agua caliente y se secó.
El análisis de la superficie de la capa anodizada indicó la presen-
cia de poco más o menos 50 mgr./metro cuadrado de fosfato de
aluminio. El tamaño del poro del revestimiento de óxido que se
determinó con micrografías electrónicas era de un promedio de poco
más o menos 200 A°. Dependiendo de la forma de los poros, había
una escala de tamaños entre 150-500 A°. Una superficie de cada
plancha fué revestida en torniquete a una velocidad de 78 rpm -
primero, con una solución acuosa al 0.5 por ciento de PAM-200, una
poliacrilamida de alto peso molecular que vende la American Cyan-
amide Co., y después, con un revestimiento sensible a la luz de
una composición como se describe en el Ejemplo 1 de la patente
norteamericana 2.852.379, publicada en septiembre 16 de 1958. El
cubrimiento en seco de la poliacrilamida fué de 15 mgr./pie cuadra-
do, y el de la resina sensible a la luz, 85 mgr./pie cuadrado.

Una de las planchas se usó como control, la segunda y tercera
se guardaron a una temperatura de 90°C. durante 2 y 4 horas, re-
spectivamente. Después, cada plancha fué expuesta por contacto a



342481

través de un negativo de líneas durante 45 segundos usando una lámpara de carbones a una distancia de 5 pies, fueron reveladas frotando con una mezcla de 60-40, por partes, de un disolvente de Stoddard y ciclohexanol, tratadas con un desensibilizador de goma arábica, y se imprimieron en una prensa litográfica "offset" común y corriente. (Offset, de impresión indirecta.) Se obtuvieron 5000 reproducciones de excelente calidad de cada una de las tres planchas.

Ejemplo II

10 Se prepararon láminas de imprimir, idénticas en todo respecto a las descritas en el Ejemplo I, excepto que se omitió la subcapa hidrófila. Los tamaños de los poros del revestimiento de óxido eran de 150-500 Å°. Si bien, la muestra de control dió reproducciones impresas de igual número y calidad a las obtenidas con las planchas del Ejemplo I, las dos muestras tratadas a calor por dos y cuatro horas respectivamente, rindieron pobres impresiones inaceptables que mostraron fondos muy manchados e imágenes parciales difusas.

Ejemplo III

20 Los experimentos descritos en el Ejemplo I y II se repitieron esencialmente reemplazando la resina sensible a la luz por un policarbonato sensible a la luz comprendiendo el producto de una reacción de condensación entre 0,11 gramomol. de bisfenol "A", 0,142 gramomol. de ciclopentanona divanillal y 0,30 gramomol. de fosgeno, como se describió en la patente canadiense 696.997. Los resultados obtenidos fueron similares a los obtenidos con las planchas descritas en los Ejemplos I y II.

342481



Ejemplo IV

Varias láminas de aluminio no graneado fueron anodizadas en un electrólito de ácido fosfórico al 24 por ciento y preparadas para revestimiento como se describió en los ejemplos anteriores. Una de las planchas fué revestida en torniquete con una solución acuosa al 0,5 por ciento de poliacrilamida de alto peso molecular para dar un cubrimiento en seco de poco más o menos 30 mgr./pie cuadrado y, después de secarse, se sobrerrevistió con una solución al 2 por ciento en clorobenceno de un policarbonato sensible a la luz comprendiendo el producto de una reacción de condensación entre 10 0,10 gramomol. de ciclopentanona de divanillal y 0,13 gramomol. de formiato biscloro neopentilo, como se describió en la patente canadiense 696.997 para dar un cubrimiento en seco de poco más o menos 96 mgr./pie cuadrado. Después de la exposición a un negativo de líneas, se trató de revelar la plancha con alcohol de bencilo. La capa entera del polímero, es decir, las zonas de imagen y sin imagen porosas, fueron eliminadas.

Ejemplo V

20 Se prepararon para anodizar cinco láminas de aluminio sin granear de 10 x 15 x 0,015 pulgadas, como se describió en el Ejemplo 1. Para actuar como ánodo, cada plancha fué metida separadamente en un tanque conteniendo 3 galones de electrólito de ácido sulfúrico al 15 por ciento a una temperatura de 26°C., en el cual una plancha de plomo de 10 x 15 x 0,125 sirvió de cátodo. Se aplicó corriente a los electrodos durante 5 minutos a una densidad

342481



de 26 amperios por pie cuadrado. Las planchas se sacaron del electrólito y se enjuagaron completamente con agua caliente y se secaron. El análisis del tamaño del poro de la capa de óxido de aluminio determinado mediante micrográficas electrónicas indicó un tamaño de poro no mayor de 100 A°. La escala de tamaños fué entre 50-100 A°.

Una superficie de cada plancha fué entonces revestida en torniquete a 78 rpm. con una preparación de anhídrido maleico de etileno para dar cubrimientos secos de 2, 5, 10, 20 y 30 mgr./pie cuadrado, respectivamente. Después de la aplicación encima de un revestimiento sensible a la luz de acuerdo con el Ejemplo I, cada plancha fué expuesta y revelada frotando como se describió en el Ejemplo I. La remoción inadecuada del revestimiento formador de imagen de arriba de las zonas no expuestas y la parcial disolución de porciones de la imagen expuesta, causaron que las planchas rindieran impresiones de calidad inaceptable. Otras planchas de aluminio fueron anodizadas en un electrólito de ácido sulfúrico al 14 por ciento en las mismas condiciones descritas más arriba, cada una durante un tiempo diferente entre 1 a 17 minutos en intervalos poco más o menos de 2 minutos. Otras dos series de planchas fueron anodizadas usando varias densidades de corriente, entre unos 5 a poco más o menos 50 amperios por pie cuadrado y a varias temperaturas partiendo de unos 20°C. a cerca de 45°C. Los experimentos de más arriba se llevaron a cabo con el fin de variar el espesor de la capa de óxido de aluminio en la superficie de aluminio y de



342481

variar el tamaño y dimensiones probables de los poros de la capa anódica. Ninguno de los soportes preparados en las condiciones arriba descritas tenía un poro de tamaño de 200 A° ni se pudo usar para preparar planchas satisfactorias de acuerdo con la invención. No se encontró ningún fosfato de aluminio en la capa de óxido de aluminio.

Ejemplo VI

10 Cincó láminas de una aleación de aluminio 3003 fueron graneadas mecánicamente, enjuagadas con agua destilada, secadas, medidas por 1 minuto en una solución de $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ al 10 por ciento, otra vez enjuagadas con agua destilada, separadamente anodizadas en un electrolito de ácido fosfórico al 68 por ciento por 6 minutos a una temperatura de 25°C. y una corriente de una densidad de 15 amperios, enjuagadas con agua destilada y secadas. El tamaño del poro de la capa anodizada estaba en la escala de 150-500 A°. Cada lámina anodizada contenía por lo menos 10 mgr./metro cuadrado de fosfato de aluminio.

20 Las planchas fueron revestidas en torniquete con las subcapas hidrófilas y a las concentraciones aproximadas como se describe más abajo:

- a) poliacrilamida PAM-200, como 18 mgr./pie².
- b) carboximetilcelulosa, como 25 mgr./pie²
- c) copolímero de éter metilvinílico y anhídrido maleico, como 7 mgr./pie²
- d) anhídrido maleico de etileno, como 15 mgr./pie²
- e) poli[ácido vinilbenzal-2,4-disulfónico], sal de sodio, como 32 mgr./pie².

342481³⁰



Cada una de las cinco subcapas fué entonces sobrerrevestida a razón de 7 ml./pie cuadrado con una emulsión fotográfica de haluro de plata de grano fino preparada combinado las siguientes porciones:

- Emulsión de cloruro de plata conteniendo 200 gramos de gelatina por gramomol. de plata que contiene 1 gramomol. de plata por 4,25 kilogramos de emulsión..... 85,0 gramos
- 10 Dispersión 4-fenilcatecol conteniendo 50 gramos de 4-fenilcatecol y 50 gramos de gelatina por 700 gramos peso total..... 28,0 gramos
- 15 por ciento de solución saponin acuosa 1,0 ml.

Cuando se secaron, cada una de las capas de emulsión de haluro de plata contenía por pie cuadrado:

- 130 mgr. de plata
- 123 mgr. de 4-fenilcatecol
- 370 mgr. de gelatina

20 Cada una de las planchas revestidas fué dividida en dos partes, una de las cuales se retuvo como control, mientras la otra fué incubada por una semana a una temperatura de 135°F. y humedad relativa de 35 por ciento.

Todos los revestimientos fueron expuestos a un negativo de línea de contraste fuerte y activados durante 15 segundos en una solución acuosa de K₂CO₃ al 15 por ciento a una temperatura de 72°F. Las zonas no expuestas, y por consiguiente no endurecidas, de la emulsión fueron eliminadas lavando con rociador y agua corriente a una temperatura de 105°F. Después que se secaron, el lado revestido de cada plancha fué frotado con un acondicionador de imagen,



342481

divulgado en la patente británica 934.691, para mejorar la receptividad a la tinta de las porciones no removidas de la imagen coloidal. Los ejemplares obtenidos imprimiendo las muestras incubadas, así como la de control, en una prensa litográfica, eran reproducciones excelentes de los originales.

Ejemplo VII

Tres láminas de aluminio no graneado, designadas (a), (b) y (c), se limpiaron como se describió en el Ejemplo I y se anodizaron en un electrólito de ácido fosfórico al 85 por ciento a una temperatura de 20°C. y a una corriente de una densidad de 15 amperios/pie cuadrado durante los varios períodos de tiempos mostrados más abajo:

- a) 4 minutos
- b) 2 minutos
- c) 1 minuto

Las medidas microscópicas de secciones transversales de las planchas de más arriba indicaron un aumento de espesor de la capa de óxido de aluminio en la superficie. La capa anodizada en la superficie de cada una de las láminas contenía fosfato de aluminio.

El tamaño de los poros era esencialmente el mismo para las tres anodizaciones; es decir, la escala de tamaños era entre 150-500 Å. Las planchas fueron revestidas en torniquete idénticamente a una velocidad de 78 rpm con una solución de la siguiente composición:

| | |
|-------------------------------|---------|
| agua | 152 ml. |
| peróxido de hidrógeno (27,5%) | 35 ml. |
| titaniato de tetraisopropilo | 3 ml. |
| ácido fosfórico (85%) | 10 ml. |

342481



Las planchas, con cubrimientos uniformes de la subcapa hidrófila formados por un depósito de unos 15 mgr./pie cuadrado de la solución de más arriba, fueron sensibilizadas con una solución al 2 por ciento del producto descrito en la patente canadiense 696,997, de una reacción de condensación entre 0,02 gramomol. de ciclopentanonona de divanillal, 0,01 gramomol. de salicalacina y 0,02 de bisfenol "A", se expusieron, revelaron frotando con alcohol de bencilo y se imprimieron en una prensa litográfica. La plancha (a) dió 1500 ejemplares excelentes, pero las planchas (b) y (c) eran inferiores manchándose el fondo después de 20 impresiones y con ciertas porciones de la imagen faltándoles tinta después de 50 impresiones.

Se hicieron otras planchas revistiendo muestras anodizadas de (b) y (c) con el material hidrófilo de más arriba que fué diluído 1:1.con agua, de modo que el cubrimiento de los sólidos sobre la capa anódica porosa fuera reducida a la mitad. En estas condiciones, la muestra (b), después de sensibilizada y elaborada, produjo una plancha aceptable para impresión. Fué necesario diluir la capa hidrófila a una cuarta parte de su concentración original para producir resultados satisfactorios con la muestra (c) que tenía la capa anodizada más delgada.

Ejemplo VIII

Una plancha litográfica positiva se puede preparar usando el soporte de nuestra invención con una emulsión fotográfica tipo de inversión o con dos capas sensibles a la luz que tienen diferentes

342481



sensibilidades fotográficas. Si la capa de arriba es más sensible a la luz que la capa que va debajo, puede ser expuesta separadamente para obtener una imagen positiva, y la imagen resultante revelada se puede usar como un negativo, y la exposición de la capa que va debajo cuya sensibilidad es tal que no es afectada por la exposición, se usa para formar la imagen en la capa de arriba. Se preparó una plancha para positivo basada en esta última construcción usando la plancha sensible a la luz preparada en el Ejemplo I. El soporte de aluminio con la capa hidrófila y capa sensible a la luz
10 fué revestido con una emulsión de haluro de plata de sensibilidad adecuada para una cámara, de la clase descrita en el Ejemplo 1 de la patente norteamericana 2.596.756. La plancha se expuso en una cámara invertidora a una imagen lineal por un corto período de tiempo. La plancha expuesta fué activada en una solución cáustica por 1 1/2 minutos. La plancha se enjuagó con un rociador de agua a 110 F. y se secó al aire. En este estado, la plancha conten  una imagen de plata densa en ligero relieve sobre la capa de polímero sensible a la luz. Se hizo una reexposición de la misma de un minuto, a una distancia de 20 pulgadas de una lámpara fotoflood
20 de 300 vatios. La plancha volvió a elaborarse como en el ejemplo anterior. La imagen de haluro de plata y la capa de policarbonato formadora de imagen no expuesta fueron removidas. Solamente se quedaron las zonas foto-endurecidas que eran receptoras de tinta sobre la capa hidrófila. Así, pues, se obtuvo una plancha positiva. La plancha fué desensibilizada y se obtuvieron varios miles de ejemplares de buena calidad.



342481

Ejemplo IX

Una lámina de aluminio fué anodizada en un baño de ácido fosfórico al 50% a 40°C. por dos minutos usando una corriente de una densidad de 20 amperios por pie cuadrado. La escala de tamaño de los poros era entre 150-500 Å. Se encontró fosfato de aluminio en la capa anodizada de la superficie alrededor de 50 mgr./m². Después de enjuagar y secar, la superficie anodizada fué revestida en torniquete con una solución de poliacrilamida al 0,3 por ciento a 24°C. La capa hidrófila se puso en un baño acuoso de acetato de plata de 0,1N por 30 segundos, después se enjuagó y secó. La plancha nucleada, preparada como se ha descrito más arriba, fué usada como plancha receptora para una película de haluro de plata expuesta que fué revelada en un revelador conteniendo un disolvente. Una placa positiva fué producida tratando la imagen de plata en la plancha con mercaptan de etilo. La superficie se enjuagó ligeramente con agua y la plancha se usó en una prensa litográfica imprimiendo muchos centenares de ejemplares.

Ejemplo X

Una lámina de aluminio fué anodizada como en el Ejemplo I. Fué tratada con una solución de poliacrilamida al 0,5 por ciento para producir un cubrimiento de 15 miligramos por pie cuadrado de revestimiento seco. La capa de emulsión fué expuesta y revelada usando un procedimiento de transporte de plata y gelatina, como se describió en la patente norteamericana 2.596.756, en el cual la gelatina no endurecida es transportada partiendo de una lámina

342481



sensible a la luz a una lámina litográfica receptora. Las zonas de la imagen fueron transportadas bajo presión al soporte litográfico descrito arriba. Inicialmente, las zonas de la imagen eran pobres receptoras de tinta. Sin embargo, después de tratar la plancha con un acondicionador de imagen, como se describió en el Ejemplo VI, se pudieron sacar ejemplares satisfactorios. No hubo manchas en el fondo.

Ejemplo XI

10 La superficie de una plancha de aluminio, limpiada y anodizada como se describió en el Ejemplo 1, fué analizada y se encontró que contenía aproximadamente 50 mgr./m² de fosfato de aluminio. Esta plancha fué revestida con una subcapa hidrófila a un cubrimiento de 15 mgr./pie cuadrado de poliácido vinilbenzal-2,4-disulfónico⁷ y sobrerrevestida con el policarbonato comprendiendo el producto de condensación de 0,035 gramomol. de calcona 4,4'-dihidroxi, 0,03 gramomol. de bisfenol "A" y 0,035 gramomol. de tiazolidina 2-(4-hidroxifenilimino)-3-(4-hidroxifenilo)-5-(4-azidobenzal), a un cubrimiento de 100 mgr./pie cuadrado como se describió en la patente canadiense 696.997. Cuando se expuso, 20 reveló e imprimió como se describió en el Ejemplo III, la plancha rindió más de 5000 ejemplares excelentes. Similarmente, se prepararon otras tres planchas adicionales y se incubaron a una temperatura de 135°F. y una humedad relativa de 75 por ciento por 1, 2 y 3 semanas respectivamente. Cada plancha rindió 5000 ejemplares excelentes.

342481

30



Ejemplo XII

A. Una plancha de aluminio bruizado fué anodizada con ácido fosfórico como se describió en el Ejemplo I. Cinco planchas de aluminio bruizado fueron anodizadas con ácido sulfúrico como se describió en el Ejemplo V. Las últimas cinco planchas se metieron por tres minutos en soluciones de 30% H_3PO_4 , 15% Na_2HPO_4 , 60% H_3PO_4 , 3% H_3PO_4 y 15% H_3PO_4 , respectivamente, y se secaron. Todas las seis planchas fueron subrevestidas con hidroxietilcelulosa a un cubrimiento seco de 25 mgr./pie cuadrado y sobrerrevestidas con la resina de acida del Ejemplo II. Fueron incubadas por 5 dias a una temperatura de 120°F. y humedad relativa de 75%. Los resultados obtenidos después de la exposición, revelado e impresión demostraron que la plancha anodizada con ácido fosfórico era litográficamente superior a cualquiera de las otras cinco planchas.

B. Se repitieron los experimentos similares a los descritos en A reemplazando el electrólito de ácido sulfúrico con ácido crómico al 30 por ciento en un caso y con 42 por ciento de ácido oxálico en otro. Los resultados obtenidos con estos experimentos revelaron otra vez una superioridad considerable de la plancha anodizada en ácido fosfórico sobre las anodizadas en los otros dos ácidos.

Ejemplo XIII

Cuando varias planchas fueron provistas con imágenes resinosas receptoras de tinta aplicadas partiendo de una solución alcohólica de goma laca a través de una matriz de serigrafía, la diferencia



342481

entre la tinta y el agua fué mucho mejor con la superficies litográficas de nuestra invención que con las planchas producidas con anodización de ácido sulfúrico y tratamiento posterior siguiente con compuestos fosfóricos. La comperación arriba descrita se detalla más específicadamente como sigue.

Una plancha de aluminio fué anodizada en ácido fosfórico como se describe en el Ejemplo I. Cuatro planchas de aluminio fueron anodizadas en ácido sulfúrico como se describió en el Ejemplo V. Las últimas cuatro planchas entonces se metieron por 2 1/2 minutos en soluciones de 15% H_3PO_4 , 5% H_3PO_4 , 3% H_3PO_4 , 60% H_3PO_4 , lavadas con agua respectivamente y se secaron. Una matriz de serigrafía fué colocada sobre la superficie de cada una de las cinco planchas arriba mencionadas y bruzada con una solución de aproximadamente 30 ml. de una goma laca comercialmente disponible en 100 ml. de alcohol etílico. Después de remover las matrices y secar la superficie de las planchas que no llevaban imágenes, éstas se usaron para imprimir en una prensa litográfica de "offset" común y corriente. Los ejemplares obtenidos con la muestra anodizada en ácido fosfórico tenían una zona sin imagen absolutamente blanca, mientras que cada una de las otras cuatro planchas produjeron ejemplares con un fondo totalmente gris y depósitos moteados de tinta de imprimir.

Ejemplo XIV

Una plancha de aluminio fué anodizada en un electrólito conteniendo una concentración de 50 por ciento de ácido fosfórico a una

342481



corriente de una densidad de 25 amperios por pie cuadrado durante un período de un minuto. La capa de óxido de la plancha de aluminio anodizado fué entonces fotografiada a través de un microscopio electrónico y el tamaño del poro y la densidad, densidad de la célula y espesor de las paredes de la célula, y el espesor de la capa de óxido, fueron medidos en la fotomicrografía-electrónica resultante que fué producida a una amplificación de 280,000 veces.

10 Se encontró que el tamaño del poro de esta muestra variaba entre 200 y 700 A° , el espesor de las paredes de la célula entre los poros era aproximadamente 100 A° , la densidad de la célula y el poro era aproximadamente 480×10^9 células o poros por pulgada cuadrada y la capa de óxido de aluminio tenía un espesor de aproximadamente 1800 A° .

La plancha litográfica hecha partiendo de esta superficie produjo ejemplares de una calidad excelente.

Ejemplo XV

20 Una plancha de aluminio fué anodizada en un electrólito conteniendo una concentración de 50 por ciento de ácido fosfórico a una corriente de una densidad de 12 1/2 amperios por pie cuadrado por un período de cuatro minutos. Como en el Ejemplo XIV, la capa de óxido de aluminio fué fotografiada y el diseño de la célula en la electron-fotomicrografía resultante fue medido.

Se encontró que el tamaño del poro variaba entre 150 y 500 A° y que la pared celular tenía un espesor entre los poros de aproximadamente 25 A° o menos en anchura promedio, y la pared celular más



grande en la muestra medida era solamente de aproximadamente 50 A° en anchura. Por otro lado, la celula o la densidad del poro, era bastante grande, aproximadamente alrededor de 1300 x 10⁹ células por pulgada cuadrada y el espesor de la capa de óxido era menos de 2 x 10⁻⁶ pulgadas o 500 A°.

Las planchas litográficas hechas con esta superficie no produjeron resultados satisfactorios.

Ejemplo XVI

10

El diseño celular en las superficies de cinco planchas, que fueron anodizadas en un electrólito conteniendo ácido fosfórico y en condiciones ligeramente variadas como se describió más arriba, fué medido y registrado como sigue:

| <u>Diámetro del poro</u> | <u>Espesor de pared celular</u> |
|-----------------------------|---------------------------------|
| 300 x 450 A° | 100 - 125 A° |
| 150 x 250 A° (200 A° prom.) | 40 - 70 A° |
| 200 x 350 A° | 75 - 100 A° |
| 150 x 250 A° (200 A° prom.) | 40 - 60 A° |
| 150 x 250 A° (200 A° prom.) | 40 - 50 A° |

20

Todas estas cinco superficies, cuando se formaron en planchas litográficas produjeron buenos resultados satisfactorios.

Por otro lado, el diseño celular en la superficie de un segundo grupo de tres planchas, que también fueron anodizadas en un electrólito conteniendo ácido fosfórico y en condiciones ligeramente variadas, como se describió más arriba, fué medido y registrado como sigue:

-25-
342481



| <u>Diámetro del poro</u> | <u>Espesor de pared celular</u> |
|--------------------------|---------------------------------|
| 300 x 550 A° | 150 - 200 A° |
| 300 x 550 A° | 200 A° |
| 300 x 450 A° | 150 - 200 A° |

Se encontró que dos de tres de estas superficies produjeron resultados no satisfactorios o marginales cuando se formaron en planchas litográficas.

10 Las mejoradas superficies de aluminio anodizado de nuestra invención se pueden usar solas como soportes litográficos con zonas de imágenes receptoras de tinta suministradas mecánicamente como por tipografía, huecograbado o impresión "offset"; por mecanografía, transporte electrostático, técnicas de serigrafía, o similares. Tales imágenes también se pueden aplicar fotográficamente, por ejemplo, usando resinas sensibles a la luz o emulsiones de haluro de plata.

Las planchas de imprimir preparadas con ácido sulfúrico, ácido crómico, o los soportes de aluminio anodizados en ácido oxálico, se ha encontrado que son claramente inferiores litográficamente a nuestras planchas.

20 El tratamiento sencillo con fosfato de las superficies de aluminio anodizado corrientemente es común en las operaciones litográficas. Así, pues, muchos baños y soluciones desensibilizadores para planchas litográficas contienen ácido fosfórico. Este tratamiento posterior no produce la combinación de un diseño cristallino de un fosfato de aluminio y el poro grande que caracterizan nuestra invención.



342481

Es posible añadir pigmentos insolubles a la capa de polímero fotosensible para proveer revestimientos que se pueden ver más fácilmente. La presencia de tales materiales colorantes en las zonas de la imagen que se quedan después del revelado, rinden una imagen fácilmente visible para fines de pruebas. Esto elimina la necesidad de pasos adicionales colorantes durante el revelado y pueden servir además para realzar la diferencia litográfica entre áreas que imprimen y áreas que no imprimen.

10

La invención se ha descrito con lujo de detalle especialmente con referencia a formas preferidas de la misma, pero se hace constar que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención como se ha descrito más arriba y hasta aquí y como se define en las reivindicaciones acompañantes.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 1 de Julio de 1.966, bajo el nº 567.031, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

342481

26 JUN



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 1 de Julio de 1.966, bajo el núm. 567.031, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

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:

10

1.- Un método de preparar una plancha litográfica usando una lámina de aluminio anodizado que lleva una capa receptora de tinta o formadora de imagen, caracterizado por los pasos de ajustar durante la anodización, la concentración y temperatura del electrólito conteniendo ácido fosfórico, ajustar la densidad de la corriente y ajustar el tiempo para producir sobre la superficie de dicha lámina de aluminio, una capa de óxido de aluminio arreglada en un diseño celular con aberturas porosas de 200-750 A² en anchura promedio y una densidad celular o porosa a través de la superficie del óxido de aluminio

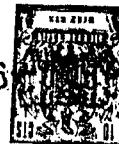
15

20

21.6.68

342481

26



dentro de la escala de 150-1250 x 10⁹ células o poros por pulgada cuadrada, y las concentraciones relativamente altas del ácido fosfórico requieren corrientes de densidades más altas y menos tiempo y las concentraciones relativamente más bajas del ácido fosfórico requieren corrientes de densidades más bajas y más tiempo.

5

10

15

20

25

30

2.- Un método de preparar una plancha litográfica como se define en la reivindicación 1, en el cual dicho baño electrolito está compuesto de por lo menos 10 por ciento por peso de ácido fosfórico.

3.- Un método de preparar una plancha litográfica como se define en la reivindicación 1, en el cual dicha densidad de corriente es mantenida entre 5 y 30 amperios por pie cuadrado durante la anodización de dicha lámina de aluminio.

4.- Un método de preparar una plancha litográfica como se define en la reivindicación 1, en el cual se mantiene una temperatura del electrolito de por lo menos 17°C.

5.- Un método de preparar una plancha litográfica como se define en la reivindicación 1, en el cual dicho paso de anodizar es continuado por un período de tiempo suficiente para permitir el revelado de la capa de óxido de aluminio de por lo menos 500 Å.

6.- Un método de preparar una plancha litográfica como se define en la reivindicación 1, caracterizado además por el hecho de que dicho baño electrolito está compuesto de por lo menos 10 por ciento por peso de ácido fosfórico, la densidad de la corriente es mantenida entre 5 y 30 amperios por pie cuadrado durante la anodiza-

342481

26



5
ción de dicha lámina de aluminio, una temperatura del electrodo es mantenida en por lo menos 17°C. y el paso de anodizar es continuado por un período de tiempo suficiente para permitir el revelado de la capa de óxido a un espesor de por lo menos 500 Å.

7.- Un método de preparar una plancha litográfica.

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

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

Madrid,

26 JUN 1968

P.A.

[Handwritten signature]
Alfonso J. Zabala
P.A.

MGM/
21.6.68

342.481

342481

2A



FIG 1

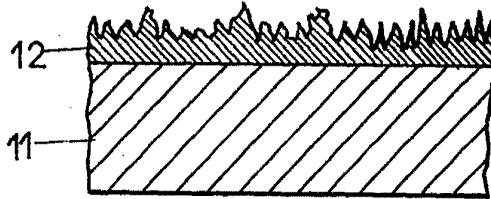


FIG.2

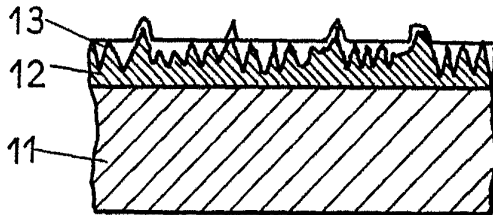


FIG.3

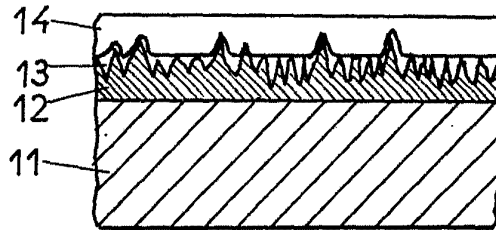
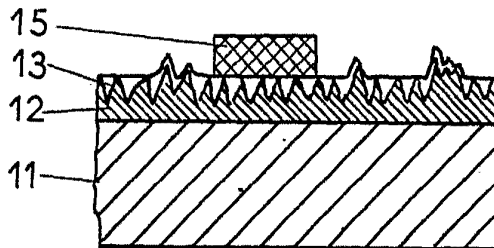


FIG.4



Albion
Kodak