



27

PATENTE DE INVENCION

Ref: Your file: TRI-115-A-14-Spain.

REGION	CLASIFICACION
CLASE	Ho1 Bol
SUBCLASE	f f

Go!  
j

Memoria Descriptiva 378431

sobre:

Perfeccionamientos en la construcción de elementos sensibles a la radiación electromagnética.

=====

Solicitante: TEEG RESEARCH, INC., entidad norteamericana, residente en 20316 Hoover Road, Detroit, Michigan, 48205, EE.UU. de A.

=====

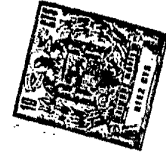
ELEMENTO SENSIBLE A LA RADIACION QUE TIENE UNA SUPERFICIE DE CONVERSION QUE MODIFICA LAS CARACTERISTICAS SENSIBLES A LA RADIACION DEL ELEMENTO

Extracto del descubrimiento

5. Elemento sensible a la radiación electromagné

POOR QUALITY

378431<sup>2</sup>



5. tica que comprende una capa de un primer material inorgánico, preferiblemente sobre un elemento de soporte, cuyo material puede tener normalmente, después de una exposición selectiva y discontinua a radiación electromagnética, áreas expuestas con características químicas y físicas diferentes a las de las áreas sin exponer. Antes de la exposición se modifica la superficie del material inorgánico o se convierte poniéndola en contacto con un segundo material, con el resultado de que las características originales del material inorgánico se ven realizadas o cambian drásticamente.
- 10.

Principios fundamentales del invento

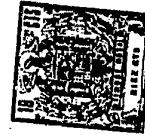
15. En una solicitud Española anterior Nº 365.378, presentada el 1 de agosto de 1968, se describen elementos sensibles a la radiación que tienen utilidad particular para elaborar, entre otros artículos, placas litográficas de offset y similares. Dichos elementos sensibles a la radiación consisten esencialmente en un elemento de soporte o sustrato provisto de una capa sensible a la radiación,
20. y de un modo más particular fotosensible, compuesta de un material inorgánico que experimenta sensibles cambios químicos y/o físicos como resultado de la exposición a la radiación, como puede ser la luz, de una intensidad determinada durante un periodo de tiempo determinado. Los
25. cambios en las características de la capa sensible resultantes de la exposición a la radiación comprenden cambios esenciales en la oleofilia relativa, o cualidad de las superficies de la capa para ser receptiva a la tinta e hidrófuga, y cambios sensibles en la hidrofilia relativa,
30. o cualidad de la superficie de la capa para ser receptiva



- al agua y repelente a la tinta. Se comprenderá que los términos tales como oleofilia e hidrofilia son términos relativos, y donde se menciona en esta solicitud y en otras solicitudes anteriores relacionadas con la presente que una superficie es, por ejemplo, hidrófila, se quiere decir que la superficie es sensiblemente más receptiva al agua que receptiva a la tinta, y que si se humedece primero, tiende a repeler la tinta.

- El presente invento se deriva del descubrimiento de que las características originales químicas y/o físicas de los elementos sensibles a la radiación descritos en la solicitud pendiente N<sup>o</sup> de serie 756.709 presentada el 1 de agosto de 1968, se pueden modificar en diversos grados dotando al material sensible a la radiación de una superficie modificada o convertida, que en adelante se denominará como superficie de conversión, resultante de la interacción del material sensible a la radiación con el elemento, compuesto con mezcla. La superficie de conversión se forma sobre la superficie del material sensible a la radiación como parte del proceso de manufactura del mismo, y después de una exposición selectiva y discontinua a radiación electromagnética, como puede ser la luz, del elemento, las cualidades químicas y/o físicas de las áreas sin exponer y expuestas se ven realizadas sensiblemente, si se compara con los elementos sensibles a la radiación sin modificar, o aún cambian en tal grado que dichas cualidades son realmente opuestas a las de los elementos sin modificar. Los modificadores superficiales o convertidores comprenden plata, bromo, iodo, nitrato de cobre, nitrato de plata, etc., puestos en contacto con la superficie del

378431 - 4 -



material inorgánico durante un corto periodo de tiempo.

Resumen del invento

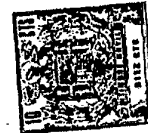
- El presente invento permite obtener artículos útiles tales como placas litográficas negativas, relieves decorativos, circuitos impresos eléctricos, materiales químicamente neutros sobre una superficie que hay que proteger, y otros. El presente invento proporciona un elemento sensible a la radiación electromagnética consistente en una capa de un primer material inorgánico, colocada o no sobre un elemento de soporte o substrato que tiene una superficie que se ha modificado por contacto con el elemento químico, compuesto o mezcla, preferible pero no necesariamente aplicada a la superficie en forma de solución acuosa. Después de una exposición selectiva y discontinua a radiación electromagnética, como es la luz ordinaria, las áreas expuestas del elemento tienen características químicas y/o físicas diferentes de las áreas sin exponer, siendo las diferencias en características químicas y/o físicas, por ejemplo, la oleofilidad e hidrofilidad relativa de las áreas, la resistividad relativa eléctrica, la solubilidad relativa en disolventes apropiados. Tales características químicas y/o físicas pueden ser las mismas que las de los elementos provistos de una capa sensible a la radiación sin modificar superficialmente por contacto con un segundo material, pero muy realzadas si se comparan con el elemento sin tratar, o bien las características químicas y/o físicas de los elementos sensibles a la radiación tratados puede ser opuestas a las de los elementos sin tratar.
- 5.
- 10.
- 15:
- 20.
- 25.
- 30.
- Por ejemplo, según se explicará más adelante con



- mayor detalle, una estructura particular que comprende una delgada capa de película de arsénico-azufre, por ejemplo, sobre un sustrato apropiado como puede ser una lámina de aluminio granulada, colocándose la capa de arsénico-azufre sobre el sustrato recubriendo el sustrato con una solución apropiada de un material en un vehículo líquido apropiado, después de su exposición a la acción de la luz que pasa a través de una transparencia apropiada, normalmente se comportan como una placa litográfica negativa porque las áreas que han sido irradiadas se vuelven oleófilas, mientras que las áreas que han quedado virtualmente enmascaradas permanecen hidrófilas.
5. Si, con anterioridad a la exposición, la superficie de la capa sensible a la radiación de la placa se somete a un
10. tratamiento sumergiendo la placa o humedeciendo la superficie de la capa sensible con una solución acuosa de nitrato de plata, las áreas que han sido irradiadas se vuelven oleófilas después de la exposición hasta un grado mucho más elevado que en una placa sin tratar. Las características normales del elemento se han realizado de este modo enormemente.
15. 20.

- No obstante, si una placa litográfica normalmente positiva, consistente en un elemento de soporte como puede ser aluminio granulado, provista de una capa o película sensible de arsénico-azufre que se ha depositado por vapor sobre el sustrato, se trata con la misma solución acuosa de nitrato de plata, las áreas que han sido irradiadas se vuelven oleófilas después de la exposición mientras que las áreas que han quedado enmascaradas permanecen hidrófilas. La película de arsénico-azufre depositada por
25. 30.

378431 - 6 -



vapor normalmente oleófilas con anterioridad, se ha convertido en una superficie normalmente hidrófila, en su estado sin exponer, como resultado de haber sido tratada con la solución de nitrato de plata. Por consiguiente, 5. el elemento provisto de una superficie modificada o convertida se comporta litográficamente en una forma exacta- mente opuesta a la de un elemento no sometido al trata- miento.

Una ventaja particular que ofrecen las placas ela- 10. boradas según el invento es que dichas placas se pueden exponer a una imagen conveniente de luz, por ejemplo una impresión de contacto por medio de una lámpara de arco a través de una máscara negativa, y sin elaboración adicio- 15. nal las placas se pueden utilizar directamente en una prensa de impresión litográfica cuando funcionan contra un sistema humectador apropiado.

Otro aspecto del presente invento, que tiene tam- 20. bién utilidad particular en el arte de la impresión lito- gráfica, comprende el dotar a la superficie convertida de la capa sensible a la radiación de una capa superior sen- siblemente oleófila o protectora. La capa oleófila o pro- tectora, después de la exposición de la placa litográfica, se separa automáticamente de las áreas superficiales hidró- 25. filas de la placa mientras que permanece adherida a las áreas superficiales oleófilas tan pronto como la placa fun- ciona en la prensa de impresión litográfica offset contra un sistema humectador apropiado.

Resultará fácilmente evidente que el presente inven- 30. to tiene muchas aplicaciones distintas al arte litográfico, como puede ser por ejemplo la fabricación de artículos de-

378431<sup>7</sup>



- corativos consistentes en elementos sensibles a la radiación, según el invento, los cuales, al estar provistos después de la exposición de áreas que son relativamente oleófilas si se comparan con las otras áreas, pueden quedar adaptadas para poderse decorar absorbiendo de una forma selectiva tintas de diversos colores.
- 5.

- Adicionalmente, como en las tintas se pueden incluir diversos materiales conductores, el invento se puede utilizar para artículos provistos de conductores de corriente y diversos elementos eléctricos formados sobre la superficie de los artículos, definiendo de este modo circuitos impresos eléctricos y similares. Además, la resistividad eléctrica de las áreas expuestas es per se sensiblemente diferente a la de las áreas sin exponer, de forma que la exposición a radiación electromagnética solo o en combinación con una aplicación de tinta ulterior se puede emplear para formar circuitos eléctricos apropiados. Como las áreas expuestas tienen una solubilidad en disolventes apropiados diferentes de la de las áreas sin exponer, el presente invento se puede utilizar también para la formación de materiales protectores o similares.
- 10.
- 15.
- 20.

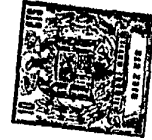
- Estos y otros objetos y ventajas del presente invento resultarán evidentes a los expertos en la materia en el transcurso de la descripción que sigue de algunos de los métodos mejores encontrados para poner en práctica el invento, tomando como referencia los dibujos adjuntos, en los que:
- 25.

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es una vista esquemática en sección, que ilustra de una forma muy exagerada un ejemplo de es-
- 30.

378431

- 8 -



estructura inicial para un elemento sensible a la radiación según el presente invento.

5. La figura 2 es una vista en sección esquemática de una estructura similar a la figura 1, pero ilustra de una forma muy exagerada un ejemplo de un elemento sensible a la radiación según el presente invento, obtenido por medio del elemento de la figura 1 provisto de una superficie modificada o convertida; y

10. La figura 3 es una vista esquemática en sección que ilustra, de una forma muy exagerada, una modificación del elemento sensible a la radiación de la figura 2.

Descripción detallada de las formas preferentes de realización del invento

15. Refiriéndonos ahora a los dibujos, de un modo más particular a la figura 1 de los mismos, se elabora un elemento sensible a la radiación según el invento inicialmente de una estructura de elementos sensible a la radiación 10 que comprende un elemento de soporte o substrato 12 provisto, sobre una de sus caras, de una capa adherente 14 de un material sensible a la radiación. Para algunas aplicaciones, el elemento de soporte o substrato 12 se puede omitir.

20. El elemento sensible a la radiación 10 tiene la misma estructura y se elabora en la misma forma y con el mismo material que los descritos en la solicitud de patente pendiente N° de serie 756.709, presentada el 1 de agosto de 1968. Según se describe en dicha solicitud pendiente, el elemento de soporte o substrato 12 se puede fabricar de cualquier material apropiado como puede ser papel, cartón, plástico o lámina metálica. El material preferi-
- 25.
- 30.

378431

- 9 -



- ble para el elemento de soporte 12 consiste en una lámina sensiblemente delgada de aluminio que tiene una cara granulada, preferiblemente anodizada o silicatada. La capa 14, que consiste en un material sensible a la radiación, en estructura en la que el elemento de soporte 12 consiste en una lámina de aluminio granulado y anodizado o silicatado se dispone a medida sobre la superficie granulada y anodizada o silicatada. Para algunas aplicaciones, se ha visto que es conveniente proporcionar una capa intermedia o capa de barrera, no ilustrada, entre el elemento de soporte o substrato 12 y la capa sensible a la radiación 14, fabricándose dicha capa intermedia por ejemplo de resina, óxido metálico, laca, plástico, oro, cristal de roca u otro material, para mejorar la adherencia de la capa sensible a la radiación sobre el elemento de soporte o substrato, o para evitar la interacción espontánea o inducida por radiación entre el material de la capa sensible a la radiación 14 y el material del elemento de soporte o substrato 12, cuando dichos materiales pueden reaccionar entre si.

- La capa sensible a la radiación 14 se fabrica de un compuesto inorgánico o mezcla por ejemplo de sulfuros de arsénico, sulfuros de antimonio, sulfuros de plata, sulfuros de bismuto, sulfuros de cromo, Yoduro de plomo, cloruro de cobre, cloruro de mercurio, seleniuros de arsénico, arsénico-azufre, selenio-azufre, arsénico-azufre-halógeno y arsénico-azufre-antimonio, mezclas de óxidos y otros. El trisulfuro de arsénico,  $As_2S_3$ , es un material muy conveniente y preferible para la capa sensible a radiación 14. La capa de trisulfuro de arsénico u otro mate-



rial, se puede disponer sobre el elemento de soporte 12 empleando cualquiera de los diversos métodos apropiados que se describen en la citada solicitud pendiente Número de serie 756.709 presentada el 1 de agosto de 1968.

5. Uno de dichos métodos consiste en vaporizar trisulfuro de arsénico y condensar los vapores de trisulfuro de arsénico sobre el elemento de soporte 12, preferiblemente bajo presión atmosférica reducida.

10. Otro método de aplicar la capa sensible a la radiación 14 sobre el elemento de soporte o substrato 12 es preparando una mezcla del material sensible a la radiación apropiado, como puede ser un compuesto de arsénico-azufre o mezcla, en un vehículo líquido apropiado, como es una solución acuosa de carbonato potásico, hidróxido de amonio, glicerina o agua, y pintando o rociando la superficie del elemento de soporte o substrato con la mezcla líquida, seguido si se desea de evaporación del disolvente o vehículo líquido, quedando de este modo sobre la superficie del elemento de soporte una delgada ca  
15. pa de material sensible a la radiación.  
20.

- Otro método adicional para dotar al elemento de soporte o substrato de una capa sensible a la radiación consiste en rociar, pintar con pincel o sumergir el elemento de soporte en una mezcla de arsénico-azufre-yodo, rica en yodo para proporcionar fluidez, seguido de la eva  
25. poración de la mayoría del yodo para formar una capa dura rica en arsénico-azufre 14 sobre el elemento de soporte 12.

- Otro método para preparar un elemento sensible a la radiación, que también se describe en la solicitud pendiente  
30. te mencionada, consiste en aplicar directamente el material



- sensible a la radiación, por ejemplo como una mezcla preparada de arsénico-azufre en forma de polvo, en el elemento de soporte o substrato simplemente aplicando con pincel el polvo sobre la superficie del elemento de soporte o substrato. La mezcla de arsénico-azufre se prepara calentando los elementos en un recipiente de vidrio a una temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  y triturando y moliendo el material resultante hasta conseguir una forma pulverulenta. La adherencia del polvo y la sensibilidad a la radiación se realzan notablemente exponiendo la placa recubierta a la acción de vapores de amoníaco. La pulverización electrostática, sublimación catódica y deposición iónica son métodos alternativos adicionales para aplicar la capa sensible a la radiación sobre el elemento de soporte o substrato.
- 5.
- 10.
- 15.

- La sensibilidad de la capa 14 a la radiación electromagnética, como puede ser la luz, se puede realzar notablemente en muchos casos por tratamiento térmico, por ejemplo calentando el elemento 10 seguido de un enfriamiento rápido del elemento caliente, según se describe también en la citada solicitud pendiente mencionada.
- 20.

- Según el presente invento, el elemento sensible a la radiación electromagnética 10 de la figura 1, se modifica según se ilustra esquemáticamente en 10' en la figura 2, como resultado de dotar a la capa 14 de una superficie modificada o convertida, según se ilustra arbitrariamente en 16 en la figura 2. La superficie modificada o convertida 16 se forma como resultado de permitir que la superficie de la capa 14 se ponga en contacto con cualquiera de una pluralidad de elementos, compuestos o mezclas
- 25.
- 30.

378431 - 12 -



que realzan notablemente las cualidades naturales del elemento sensible a la radiación o que hacen que el elemento quede dotado de cualidades enteramente diferentes a las de los elementos sin tratar.

5.

EJEMPLO I

Un rollo de aluminio granulado y anodizado, de 749,3 mm de ancho y 228 micras de espesor, se montó en una cámara de evaporación. Una pluralidad de navecillas de cuarzo se colocaron en la cámara sobre elementos calentadores de molibdeno, conteniendo cada una de las navecillas una mezcla molida de cristales de arsénico-azufre que contenían proporciones iguales en peso de arsénico y azufre. Se practicó el vacío en la atmósfera en el interior de la cámara hasta alcanzar una presión de aproximadamente  $10^{-4}$  mm, se activaron los calentadores y se calentó la mezcla de arsénico-azufre hasta que comenzó a evaporarse uniformemente y a condensarse sobre una superficie del rollo, haciéndose que se desenrollara el rollo y que se trasladara sobre las navecillas con su cara granulada y anodizada colocada hacia las navecillas. De esta forma se recubrieron 91,44 m de rollo de aluminio con una capa sensible a la radiación altamente adherente. Cortando el rollo en trozos apropiados, se obtuvieron muestras de elementos sensibles a la radiación, según la estructura de la figura 1, las cuales, según se ha explicado anteriormente en la solicitud pendiente mencionada, si se exponen a la acción de la luz a través de una máscara apropiada proporcionan placas impresoras litográficas positivas, v. g., placas que tienen áreas superficiales irradiadas sensiblemente oleófilas y áreas superficiales sin exponer sen

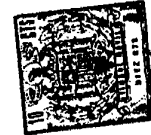
10.

15.

20.

25.

30.



siblemente hidrófilas.

- Se colocaron muestras en una cámara de vacío y se dotaron de una capa delgada de plata evaporada a una presión de aproximadamente  $0,5 \times 10^{-4}$  mm. La capa de plata tenía aproximadamente 0,5 micras de espesor. Las muestras que tenían ahora la configuración ilustrada en la figura 3, v.g., estaban provistas de una superficie convertida 16 resultante de la deposición de plata sobre la misma, se colocaron en un bastidor de impresión al vacío y se expusieron a una fuente luminosa de lámpara de arco a través de una máscara negativa por espacio de unos 3 minutos. Cada una de las muestras, una vez quitada del bastidor de impresión, tenía una imagen legible de gran contraste, teniendo las áreas no expuestas una coloración algo metálica, mientras que las áreas expuestas habían quedado oscurecidas. Se midió la resistividad eléctrica de algunas muestras y se averiguó que las áreas oscurecidas dispuestas eran prácticamente no conductoras, mientras que las áreas sin exponer eran muy conductoras.
5. Algunas muestras expuestas se trataron humedeciendo la superficie con una solución de agua-goma arábiga y se entintaron fácilmente después de humedecer la superficie. Otras muestras se dieron de laca después de humedecer la superficie con una solución de goma arábiga. Las diversas muestras se colocaron cada una en una prensa de impresión litográfica offset y se obtuvieron varios miles de copias con una impresión de tinta perfecta sin deterioro, comportándose dichas muestras como placas impresoras litográficas negativas al contrario que las muestras que no se habían convertido con una capa de plata.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

378431 - 14 -



5. La solución distribuidora de tinta utilizada en el sistema humectador de la prensa impresora consistía en un 87 % en volúmen de agua 10 % de isopropanol y 30 % de una solución de goma arábica al 1 %. Por cada litro de la solución se incorporaron 4 g de nitrato de plata y 5 g de ditartato potásico.

#### EJEMPLO II

10. Algunas de las muestras del ejemplo I se colocaron en una prensa impresora litográfica offset directamente después de la exposición, sin humedecer la superficie y sin entintar la superficie. Se produjeron varios cientos de copias de buena calidad, demostrando de este modo una verdadera capacidad de exposición e impresión de las placas litográficas elaboradas según el invento, puesto que  
15. se averiguó que dichas muestras tomaban tinta de una forma debida directamente en la prensa.

#### EJEMPLO III

20. Se obtuvieron elementos de soporte apropiados o placas de substrato cortando trozos de un rollo de aluminio granulado y anodizado. Las placas de aluminio se recubrieron con mezclas de arsénico-azufre vaporizadas, en las mismas condiciones descritas anteriormente con relación al ejemplo I. Las muestras se recubrieron por lotes empleando varias proporciones de arsénico-azufre con el  
25. fin de explorar la influencia de diversos contenidos relativos de arsénico y azufre para formar la capa sensible a la radiación. Se utilizaron varios compuestos cubriendo toda la gama de porcentajes en peso de 90As-10S a 10As-90S demostrando todos ellos fotosensibilidad en diversos  
30. grados.



- Se eligió un lote de muestras que comprendían una capa fotosensible cuya capa contenía aproximadamente un 50 % de arsénico y un 50 % de azufre en peso. La superficie de la capa sensible a la radiación de cada muestra se humedeció con una esponja empapada en una solución acuosa de 1.000 cc de agua destilada, 30 cc de solución de goma arábica al 1 %, 10 g de nitrato de plata y 3 gotas de ácido nítrico concentrado. Se averiguó que la pequeña cantidad de ácido nítrico en la solución era conveniente para aumentar el grado de reacción de la solución con la superficie del material de arsénico-azufre. Se obtuvieron resultados similares calentando la solución.
- 5.
- 10.

- La superficie humedecida con la solución se volvió de color marrón y pruebas apropiadas determinaron que la superficie era decididamente hidrófila habiéndose así convertido de normalmente oleófila a hidrófila. El elemento sensible a la radiación se expuso según se ha explicado anteriormente con relación al ejemplo I, después de la exposición, la coloración de las áreas irradiadas se volvió más ligera que las áreas sin exponer, proporcionando de este modo una placa legible. Se averiguó que las áreas irradiadas eran receptivas a la tinta, correlativamente oleófila, después que la superficie de la placa se había humedecido con solución de goma arábica. También se averiguó que la superficie de la placa se podía entintar en seco y, si se humedecía ulteriormente, proporcionaba la debida separación y debido entintado de la placa cuando funcionaba en la prensa impresora.
- 15.
- 20.
- 25.

#### EJEMPLO IV

30. Algunas muestras de la placa de aluminio granulado

-16-  
378431



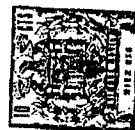
- provistas de una película de una mezcla de arsénico-azufre de 50 % a 50 % en peso, obtenidas según se ha indicado con relación al ejemplo III, se colocaron sobre un matraz que contenía cristales de yodo calientes y se expusieron a la acción de los vapores del yodo. Cuando se expusieron a la luz a través de la máscara, según se ha descrito anteriormente, las muestras, después de humedecidas y entintadas, se utilizaron como placas litográficas en prensa impresora de offset. Se averiguó que se comportaban como placas impresoras negativas de buena calidad pero de una calidad algo menor que las placas preparadas según los ejemplos I y III.
- 5.
- 10.

#### EJEMPLO V

- Otras placas de muestra provistas de una capa de muestra al 50 % de arsénico-azufre se humedecieron con una solución acuosa de bromuro al 10 % en volumen. Después de la exposición, humectación y entintado, se utilizaron en la prensa como placas litográficas y se averiguó que eran placas impresoras negativas de aproximadamente la misma calidad que las placas obtenidas según se ha descrito con relación al ejemplo IV.
- 15.
- 20.

#### EJEMPLO VI

- Se preparó una solución consistente en 500 cc de hidróxido de amonio concentrado y 25 g de polvo de trisulfuro de arsénico. Se humedecieron con la solución diversos elementos de soporte de distintos materiales o, alternativamente, se sumergieron en la solución. Se prepararon numerosas muestras, todas las cuales tenían cualidades litográficas negativas. La superficie de la capa sensible a la radiación se modificó, en algunas muestras, según el método
- 25.
- 30.



todo descrito con relación al ejemplo I, y la superficie de otras muestras se modificó según el método descrito con relación a los ejemplos III, IV y V. Todas las muestras modificadas tenían cualidades litográficas de trabajo negativo muy realizadas si se compara con las cualidades litográficas de las muestras sin tratar, y todas las muestras tratadas quedaban provistas de imágenes legibles, lo cual no ocurría con las muestras sin tratar.

5. Se prepararon algunas muestras utilizando el elemento de soporte de preferencia, aluminio granulado bien anodizado o silicatado. Otras muestras se prepararon utilizando papel, mylar, vidrio y aluminio granulado mordentado, y se averiguó que todas ellas eran de excelente calidad.

15.

#### EJEMPLO VII

Se prepararon algunas placas litográficas evaporando trisulfuro de antimonio y recubriendo placas de aluminio granulado en una atmósfera a una presión de 0,1 micra, teniendo la capa de trisulfuro de antimonio un espesor de 7.500 angstroms. La superficie del trisulfuro de antimonio se humedeció con una solución que contenía 16 g de cristales de nitrato de plata por litro de agua destilada a la cual se añadieron 40 mg de una solución de goma arábiga al 1 %. La superficie de la placa se dejó secar al aire y se expuso la placa según se ha explicado anteriormente. Después de la exposición, se humedeció se entintó la superficie de la placa. La placa litográfica así obtenida era una placa de trabajo en negativo.

20.

25.

#### EJEMPLO VIII

30.

A unas placas de muestra que tenían una capa sensi



- ble a la radiación de 50 % As-50 %S depositado por evaporación según se ha explicado anteriormente se trataron con una solución acuosa ligeramente concentrada de nitrato de cobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , que contenía adicionalmente goma arábiga. Esta solución, cuando se aplicó a la superficie de las muestras, se vió que proporcionaba los mismos resultados conseguidos por la solución de nitrato de plata descrita anteriormente, proporcionando de este modo placas fotolitográficas de trabajo en negativo. La superficie modificada o convertida del material sensible a la radiación era oleófila en áreas que se habían expuesto, mientras que las áreas sin exponer eran definitivamente hidrófilas, permitiendo de este modo la separación necesaria de tinte agua para unas características de impresiones adecuadas de placas litográficas.
- 5.
- 10.
- 15.

#### EJEMPLO IX

- Se averiguó que una solución <sup>acuosa</sup>/ligeramente concentrada de sulfato de plata actuaba del mismo modo que la solución de nitrato de plata mencionada anteriormente, cuando se utilizaba para crear una superficie convertida para placas litográficas de trabajo en negativo.
- 20.

#### EJEMPLO X

- Se preparó una solución acuosa ligeramente concentrada de acetato de plata,  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Cuando se utilizó la solución para producir una conversión de la superficie del material sensible a la radiación, averiguó que proporcionaba los mismos resultados obtenidos con la solución de nitrato de plata.
- 25.

#### EJEMPLO XI

- Se preparó una solución saturada acuosa de permanganato de potasio.
- 30.



- ganato de potasio y se aplicó frotando sobre la superficie de placa de muestra consistente en una capa de arsénico-azufre sobre aluminio. Se observó que la superficie normalmente oleófila de la capa de arsénico-azufre se volvía relativamente hidrófila como resultado de aplicar la solución a la superficie, pero cuando se expusieron las muestras, del mismo que se ha explicado anteriormente, las áreas expuestas no mostraron una oleofilia relativa suficiente para permitir que las placas se utilizaran prácticamente para impresión.

#### EJEMPLO XII

- Se frotó una placa de aluminio granulado y anodizado con un polvo fino de una mezcla preparada de arsénico-azufre que contenía un 60 % de arsénico y un 40 % de azufre en peso. Una mitad de la superficie de la muestra se expuso a la acción de vapores de amoníaco procedentes de un matraz que contenía hidróxido de amoníaco, enmascarándose la otra mitad de la superficie de la muestra. Se averiguó que la parte de la superficie de arsénico-azufre expuesta a los vapores de amoníaco era muy adherente al elemento de soporte comparadas con las áreas enmascaradas y se descubrió además que las áreas expuestas al vapor de amoníaco se comportaban como una placa litográfica de impresión negativa de buena calidad, aún cuando de una calidad algo menor que las muestras, descritas anteriormente, convertidas por nitrato de plata.

#### EJEMPLO XIII

- Unas muestras de láminas de aluminio granuladas y electrosilicatadas, recubiertas con trisulfuro de arsénico,  $As_2S_3$ , en condiciones de vacío (aproximadamente 0,1 mm

378431

- 20 -



5. cra) se trataron con una solución de conversión consistente en 260 cc de agua, 5 cc de una solución al 1 % de goma arábica, 1 g de cloruro estannoso, una cantidad muy pequeña, unas gotas por ejemplo, de ácido fosfórico, y cualquier cantidad entre 10 a 50 g de nitrato de cinc. Las placas tratadas, una vez expuestas y cuando se utilizaban en una placa impresora de offset junto con una solución distribuidora de tinta consistente en 2600 cc de agua, 50 cc de una solución al 1 % de goma arábica, 12 g de cloruro estannoso, 600 cc de alcohol isopropílico y 10 g de nitrato de cinc, mas una cantidad muy pequeña de ácido fosfórico, daba por resultado una placa negativa de gran calidad, capaz de producir la calidad de reproducción necesaria para la industria litográfica.
- 10.-
15. Se averiguó que el nitrato de cinc no es el único compuesto capaz de proporcionar una superficie convertida adecuada. Los nitratos de litio, magnesio, sodio, potasio, cadmio y en un menor grado cobre, plomo y bismuto, pueden reemplazar al nitrato de cinc.

20.

EJEMPLO XIV

25. Se prepararon varias placas con una superficie modificada o convertida, según se ha explicado anteriormente, que se dotaron adicionalmente de una capa superior o capa superpuesta sobre la superficie convertida. La estructura de dichas muestras era como la ilustrada esquemáticamente en la figura 3 de una forma exagerada, y consistían en placas de muestra 10" que comprendían un elemento de soporte o substrato 12 con una capa adherida de material sensible a la radiación 14 sobre la superficie de la misma, teniendo la capa 14 superficie convertida o modifi-
- 30.

POOR  
QUALITY

378431

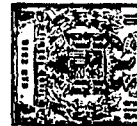
- 21 -



cada según se ha explicado anteriormente, y según se indica en 16, dotada a su vez de una capa superior de material protector 18.

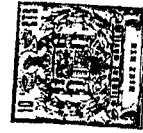
5. Como ejemplo típico, se prepararon algunas placas que tenían un substrato o elemento de soporte de aluminio granulado anodizado provisto a su vez de un recubrimiento o capa de arsénico-azufre 50-50 % que tenía su superficie modificada con una solución de nitrato de plata según se ha explicado anteriormente, para proporcionar una superficie modificada o convertida 16. La capa superior 18 se aplicó sobre la superficie convertida 16 del material sensible a la radiación 14 por recubrimiento con rodillo o frotando la superficie con asfalto disuelto en un disolvente apropiado como es el xileno, por ejemplo 30 % de asfalto en peso y 70 % de xileno en peso. Las placas de muestra se montaron después de la exposición, en una prensa impresora de offser y se utilizaron para hacer varios miles de copias buenas, sin elaboración alguna antes de colocarlas en la prensa. Se utilizó una solución humectadora apropiada, como la que se ha descrito anteriormente, aunque en las soluciones humectadoras se utilizaron diversas soluciones acuosas de sales metálicas que comprendían nitrato de plata, soluciones básicas de diversos tipos, y oxidantes tales como permanganato de potasio.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Se sometieron a prueba diversas mezclas distintas de asfalto y xileno y se averiguó que comportaban con diversos grados de éxito. Entre los ejemplos de materiales apropiados para obtener una capa superior protectora sobre la superficie sensible a la radiación se encuentra los barnices, aceites, lacas y otros materiales. La capa superior
- 30.

378431 - 22 -



5. rior o capa superpuesta 18, especialmente cuando se compone de asfalto disuelto en xileno, es oleófila, pero a pesar de todo es aparentemente permeable al agua de forma que cuando una placa litográfica preparada según el presente invento y provista de una capa superior de asfalto-xileno 18 se utiliza originalmente en una prensa de offset contra una solución apropiada distribuidora de tinta, la capa superior oleófila permite que la solución distribuidora de tinta penetre en la superficie convertida 16, y el efecto superficial del agua extendida en la superficie convertida en hidrófila levanta la capa oleófila que se separa de este modo automáticamente de las áreas superficiales de la capa fotosensible, que no han sido expuestas a la luz durante la exposición. La capa superior oleófila o protectora permanece adherida a la superficie convertida que, como resultado a la exposición de la luz, se ha convertido de hidrófila a una superficie oleófila, reforzando de este modo o por lo menos protegiendo la oleofilidad relativa, o receptividad a la tinta, de dichas áreas expuestas.
- 10.
- 15.
- 20.

- De este modo se observará que el presente invento permite la obtención de una variedad de elementos sensibles a la radiación consistentes esencialmente en un subtrato o elemento de soporte, que para algunas aplicaciones se puede omitir, y una capa de un material sensible a la radiación que tiene una superficie libre convertida o modificada de tal manera que se realzan las cualidades innatas del material sensible a la radiación o se modifican sensiblemente dichas cualidades innatas. El material que forma la capa sensible a la radiación comprende una varie
- 25.
- 30.



378431

- dad de compuestos inorgánicos y mezclas tales como sulfuros metálicos, aluros metálicos, seleniuros metálicos, telururos metálicos, arseniuros metálicos, compuestos de arsénico-azufre y mezclas, compuestos de selenio y mezclas
5. compuestos de arsénico-azufre-halógeno y mezclas de óxido de arsénico-azufre-antimonio. El material empleado para obtener una superficie modificada o convertida pertenece a la clase general de soluciones acuosas u otras soluciones de sales metálicas, películas metálicas, vapores de
10. yodo, bromo, amoniaco y cloro, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y algunas soluciones básicas de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, carbonatos, boratos, fosfatos, silicatos y otros, sulfato de amonio ferroso y amidas hidrosolubles. Para algunas aplicaciones se ha averiguado
15. que es preferible dotar a la capa de material sensible a la radiación de una capa superpuesta de un material preferiblemente oleófilo que realce las cualidades de la estructura, especialmente las cualidades fotolitográficas.
20. Con relación en particular a placas fotolitográficas, se ha descubierto que las placas fotolitográficas que tienen una capa sensible a la radiación sin convertir compuesta de un material apropiado, como puede ser un material de arsénico-azufre, que se ha depositado en vapor sobre el sustrato, se comportan normalmente como placas litográficas de trabajo en positivo. Cuando la superficie
25. de la placa sensible a la radiación se ha convertido colocándola en contacto con bromo, iodo, amoniaco, plata, nitrato de plata, sulfato de plata, acetato de plata o nitrato de cobre, las placas litográficas resultantes se
30. comportan como placas litográficas negativas. Una placa

378431

- 24 -



- fotolitográfica normalmente negativa, consistente en un elemento de soporte o substrato que tiene una capa sensible a la radiación depositada sobre el mismo por cualquier otro método distinto al método de deposición en vapor, tiene cualidades de impresión negativa que se ven notablemente realizadas por conversión de la superficie del material sensible a la radiación como resultado de ponerse en contacto con los mismos elementos o compuestos que se han mencionado anteriormente o con cualquiera de diversos compuestos adicionales. Dichos compuestos adicionales comprenden nitrato de plomo, sulfato de cobre, nitrato de cobalto, nitrato de cromo, nitrato de cadmio, nitrato de bismuto, sulfato de níquel, nitrato de amonio, sulfato de amonio ferroso y aminas hidrosolubles.
5. Además de las aplicaciones en placas fotolitográficas, las estructuras del presente invento son útiles en diversos aspectos. Permiten obtener artículos decorativos y obtener circuitos eléctricos impresos y otros artículos, según se ha mencionado anteriormente. Es evidente que las capacidades litográficas de las estructuras se pueden utilizar, por ejemplo, para dispersar de una forma especial materiales en una configuración compleja combinando primero dichos materiales en un vehículo oleófilo, que puede ser un aceite, y depositando esta mezcla sobre la superficie de una estructura humedecida. De este modo, se pueden producir configuraciones o dibujos complejos de cualquier material, como puede ser una configuración compleja de fósforos sobre una superficie que puede ser suficientemente transparente para transmitir radiación generada al ser excitados los fósforos por un haz electrónico,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



378431

por ejemplo para utilizar el elemento en aplicaciones de televisión en color y en otras aplicaciones.

5. Además, es evidente que las placas litográficas y otros artículos que se pueden obtener por medio del presente invento no exigen elaboración ulterior o muy poca elaboración después de la exposición, y que dichas placas litográficas proporcionan grandes tiradas en prensas impresoras de offset.

10. Habiendo descrito el invento de este modo por medio de los ejemplos típicos del mismo, lo que se pretende que quede protegido por patente Estadounidense es como sigue:

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 10
20. de abril de 1969, bajo el número 815.048, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
25. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE ELEMENTOS SENSIBLES A LA RADIACION ELECTROMAGNETICA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Perfeccionamientos en la construcción de elementos sensibles a la radiación electromagnética, caracte-

30.

378431



5. terizados porque dichos elementos comprenden un primer material inorgánico, cuyo material, después de una exposición selectiva y discontinua a radiación electromagnética, tiene áreas expuestas discontinuas con características químicas y físicas diferentes a las de las áreas discontinuas sin exponer, dotándose a dicho material antes de la exposición de una superficie convertida resultante de la reacción de dicho material con un segundo material que produce características químicas y físicas modificadas de dichas áreas expuestas y sin exponer.
- 10.

15. 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la hidrofiliidad de dichas áreas expuestas es algo diferente a la hidrofiliidad de dichas áreas sin exponer.

20. 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la oleofiliidad de dichas áreas expuestas es diferente de la oleofiliidad de dichas áreas sin exponer.

20. 4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la resistividad eléctrica de dichas áreas expuestas es diferente de la resistividad eléctrica de dichas áreas sin exponer.

25. 5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dichas áreas expuestas y dichas áreas sin exponer tienen diferencias de solubilidad en un disolvente predeterminado.

30. 6ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho primer material se elige del grupo consistente en sulfuros metálicos, haluros, sele-



378431

niuros y telururos.

- 7<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho primer material se elige del grupo consistente en sulfuros de arsénico, sulfuros de antimonio, sulfuros de plata, sulfuros de bismuto, sulfuros de cromo, yoduro de plomo, cloruro de cobre, cloruro estannoso, cloruro de mercurio, seleniuros de arsénico, mezclas de óxido de arsénico-azufre, selenio-azufre, arsénico-azufre-halógeno y arsénico-azufre-antimonio.
- 5.
- 10.

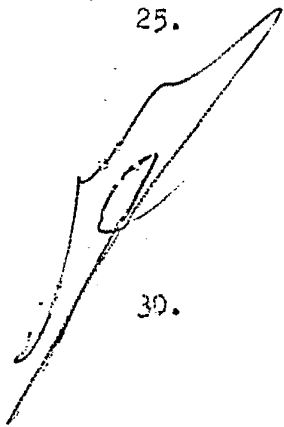
8<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho primer material se dispone sobre un substrato condensando sobre dicho substrato vapores de dicho material.

- 15.
- 9<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho primer material se calienta y se enfría por enfriamiento rápido.

- 20.
- 10<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho primer material se coloca sobre un substrato recubriendo dicho substrato con un vehículo líquido que contiene dicho material.

11<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho primer material se encuentra en forma de polvo y se dispone sobre un substrato.

- 25.
- 12<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho segundo material se elige del grupo consistente en bromo, iodo, amoniaco, plata, sales de plata, sales de cobre, sales de plomo, sales de níquel, sales de cobalto, sales de cromo, sales de cadmio, sales de bismuto, sales de estaño, sales de
- 30.



378431



amonio, sulfato ferroso amónico y aminas hidrosolubles.

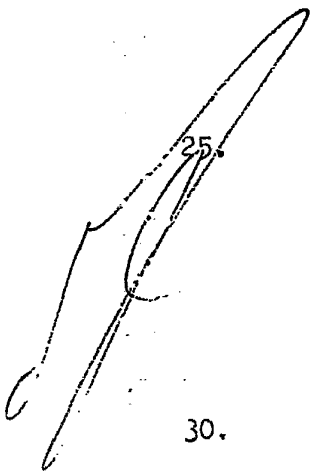
5. 13<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho segundo material se elige del grupo consistente en bromo, iodo, amoniaco, nitrato de cobre, sulfato de cobre, nitrato de plata, sulfato de plata, acetato de plata, nitrato de amonio, nitrato de plomo, nitrato de cobalto, nitrato de cromo, nitrato de caómio, nitrato de bismuto, cloruro estannoso, sulfato de níquel y sulfato ferroso amónico.

10. 14<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque dichos elementos comprenden un elemento de soporte, una capa sensible a la radiación sobre el elemento de soporte, cuya capa comprende un primer material inorgánico que tiene una superficie en general relativamente oleófila cuando no se expone a radiación y relativamente hidrófila cuando se expone, y cuya capa está a su vez provista de una superficie de conversión resultante de la reacción de dicho primer material con un segundo material capaz de volver dicha superficie en general relativamente hidrófila cuando no se expone a radiación y relativamente oleófila cuando se expone.

25. 15<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 14, caracterizados porque dicho elemento es una placa litográfica negativa.

30. 16<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 15, caracterizados porque comprende además una capa superior o capa superpuesta no fotoreactiva dispuesta sobre la superficie de conversión.

- 17<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación





378431

16, caracterizados porque dicha capa superpuesta es relativamente oleófila.

5. 18<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 17, caracterizados porque dicha capa superior o superpuesta está adaptada para permanecer adherida al humedecerse a la citada capa cuando dicha capa se ha expuesto a radiación y al separarse de la misma en las zonas no expuestas a la radiación.

10. 19<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque dichos elementos comprenden un elemento de soporte, una capa sensible a la radiación sobre el elemento de soporte, comprendiendo dicha capa un primer material inorgánico que tiene una superficie en general relativamente hidrófila donde no se expone a la radiación y relativamente oleófila donde se expone, estando dicha capa a su vez provista de una superficie de conversión resultante de la reacción de dicho primer material con un segundo material capaz de realzar la hidrofiliidad y oleofilidad relativas de dicho primer material.

20. 20<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos en la construcción de elementos sensibles a la radiación electromagnética, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

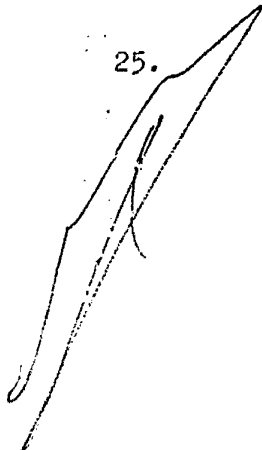
25. Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

27 JUL 1972

TEEG RESEARCH, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. p. Firmado: L. Gasto Fernández



POOR  
QUALITY

378431



FIG. 1

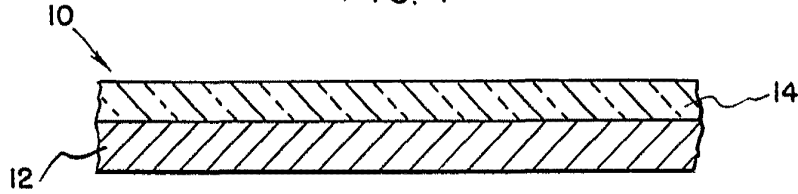


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

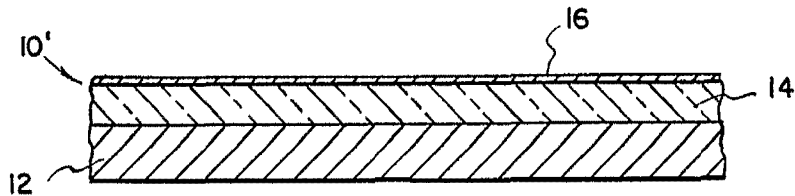
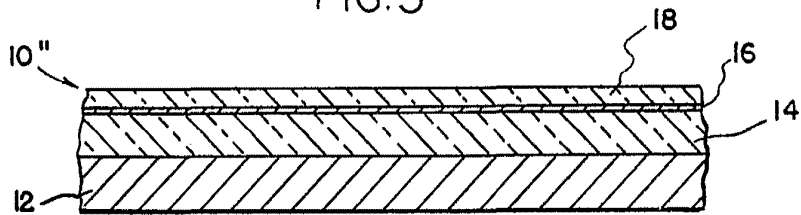


FIG. 3



27 JUL. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOLERO  
p. p. Firmados L. Gato Ferrández