

401505



P.- 50.502

U.S.S.N. 134.615;
file 907.527
Keith E. Dahlman

ANULADO

**PROHIBIDA LA CONSULTA
Y LA EXPOSICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

-7 JUN. 1976

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101,
Estados Unidos de América.

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN ARTICULOS
ADECUADOS COMO PLACAS LITOGRAFICAS PRE-SENSIBI-
LIZADAS"

(Clase Internacional B41n, G02c)

29-7-74

27 APR 1972

Esta invención se refiere a una composición de materia adecuada como capa receptiva de tinta de una placa impresora presensibilizada, y a la placa impresora y a otras aplicaciones de este modo proporcionadas.

5 Larson, en la Patente norteamericana 3.136.637, describe una placa litográfica presensibilizada teniendo una capa de resina diazoica sensible a la luz sobre la que hay una capa de resina organoflica transmisora de radiación actínica. La exposición de esta placa insolubiliza la resina diazoica impresionada por la luz. El revelado de la placa se realiza mediante la separación de la resina diazoica no impresionada por la luz y su capa de resina organoflica superpuesta. Para separar selectivamente la resina diazoica no expuesta, se requiere en primer lugar un revelador que, tan rápido como sea posible, (1) pueda penetrar sin disolver la capa de resina organoflica con el fin de llegar hasta la capa diazoica y (2) pueda disolver la resina diazoica no expuesta subyacente. Una vez que se ha disuelto la resina diazoica no expuesta, la resina organoflica superpuesta a la resina diazoica disuelta puede separarse mediante un ligero raspado o por acción de frotamiento.

Sin embargo, los reveladores que pueden cumplir esta doble función ablandan inevitablemente toda la capa de resina organoflica. Una vez eliminada la resina diazoica no expuesta mediante el frotamiento físico de la superficie de la placa, no solo se separa la capa de resina organoflica superpuesta,

27 APR 1972

sino que, a veces, se separa también parte de la resina organoflica que cubre a la resina diazoica expuesta, debido al estado completamente ablandado de la resina organoflica. Esta pérdida de resina organoflica en zonas don imagen supone, desde luego, una pérdida en la vida de impresión y en la nitidez de la imagen en las copias producidas con tal placa.

La presente invención incorpora la resina diazoica y la resina organoflica en una capa única, evitando de esa forma el empleo de un revelador que pueda penetrar la capa de resina orgánica, lo que produce los problemas antes mencionados. Así, en una realización, esta invención proporciona una composición oleófila organoflica adecuada como superficie receptiva de tinta para placas impresoras y para otros usos, comprendiendo una mezcla de una resina de poliamida y una resina diazoica sensible a la luz, solubles mutuamente, presentes en proporciones suficientes para proporcionar un recubrimiento seco que comprende, por lo menos, 50% en peso de dicha resina diazoica y no más de aproximadamente 50% en peso de dicha resina de poliamida. Generalmente, el recubrimiento seco comprende una proporción principal de resina diazoica y una pequeña proporción de resina de poliamida, con preferencia desde más de aproximadamente 50% hasta aproximadamente 90% de resina diazoica y desde 10% hasta menos de aproximadamente 50% de resina de poliamida. Lo más preferiblemente, las proporciones de la mezcla son tales que el recubrimiento seco comprende desde aproximadamente 60%

20.4.72
FC



hasta aproximadamente 70% en peso de resina diazoica y desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 40% en peso de resina de poliamida.

5 En otra realización, se proporciona una placa impresora que comprende un substrato estable dimensionalmente que tiene una superficie hidrófila, pasivada y un recubrimiento sobre dicha superficie de una composición organoflica, hidrófoba, que comprende una mezcla homogénea compuesta de una resina diazoica y una resina de poliamida mutuamente solubles,
10 estando presentes dicha resina diazoica y dicha poliamida en las cantidades indicadas anteriormente.

Las composiciones organoflicas de la descripción anterior se ha encontrado que son tenaces, resistentes a la abrasión y de una resistencia mejorada a los efectos
15 degradantes del calor y de la humedad. Más aún, se ha encontrado que tales composiciones cuando están presentes como un recubrimiento sobre la superficie de una placa impresora pueden revelarse por medios que atacarán sustancialmente con exclusividad sólo las porciones no expuestas de ella sin ablandar o
20 debilitar las porciones expuestas.

Se han descrito previamente mezclas de resinas diazoicas sensibles a la luz y resinas de poliamida como recubrimientos organoflicos para placas impresoras en las patentes norteamericanas 2.826.501 (Hodgin) y 3.201.247 (Leonard). Sin embargo, ambas patentes indican que los constitu-
25

27 APR 1972

yentes del compuesto de recubrimiento deben estar presentes en ciertas proporciones críticas, siendo la proporción de resina diazoica a poliamida aproximadamente 1 a 9 en peso, respectivamente. Esto debe contrastarse con la composición de la presente invención que requiere una cantidad mayor de resina diazoica con relación a la resina de poliamida. Más aún, mientras que las patentes anteriores describen una aplicación para después del revelado de una emulsión de laca, la composición de la presente invención proporciona una placa impresora lista para imprimir completamente exenta de la necesidad de tratamientos de revelado posterior.

Substratos adecuados para la composición de esta invención incluyen papel, películas de polímeros, tales como poliésteres, por ejemplo poli(acetato de vinilo), tejidos tales como seda, metales tales como cinc, cobre, aluminio, y vidrio. Antes de la aplicación de la composición de recubrimiento a la superficie de un substrato de ese tipo con fines litográficos, es normalmente necesario pasivar la superficie para evitar cualquier interacción perjudicial entre la superficie y la resina diazoica. Tales tratamientos de pasivado pueden favorecer también un enlace firme entre las porciones del recubrimiento expuestas a la luz y el substrato, y pueden ayudar también a proporcionar una superficie hidrófila durante el proceso de impresión. El tratamiento de silicato descrito en la patente norteamericana 2.714.066 de Jewett y

27 ABR 1972

y Case, es el tratamiento de pasivado preferido para substratos metálicos. Se describen otros tratamientos de pasivado en la patente norteamericana 2.946.638 (hexahalogenuro de zirconio), en la patente norteamericana 3.201.247 (tratamiento con fosfomolibdato) y en la patente norteamericana 3.148.984. En las patentes norteamericanas 3.161.517 y 3.196.785 se describen recubrimientos adecuados para lograr el mismo fin.

Las resinas de poliamida adecuadas en la práctica de esta invención son materiales oleófilos, hidrófobos, que son tenaces, flexibles y resistentes a la abrasión. La resina de poliamida debe ser soluble mutuamente con la resina diazoica. Se entiende por solubilidad mutua al hecho de que la resina de poliamida y la resina diazoica sensible a la luz son tanto una como otra solubles en un medio o sistema común, que puede ser un ingrediente, o una mezcla de ingredientes, que permitan a los dos componentes ser aplicados a un substrato para producir un recubrimiento homogéneo después del secado. Se prefieren las poliamidas solubles en alcohol. Los disolventes adecuados incluyen alcoholes alifáticos inferiores (C_1-C_6), mezclas de ellos con agua o hidrocarburos clorados, alcohol bencílico, alcohol furfurílico, ácido fórmico y fenol. Se prefieren copolímeros de caprolactama, la sal de hexametildiamina del ácido adipico, y la sal de hexametildiamina del ácido sebácico. Tales copolímeros que se encuentran en el comercio bajo las marcas registradas Elvamide 8061, 8062 y 8063, son solubles en alcohol, claros, incoloros, transparentes, tenaces, flexibles,

27 ABR 1972

resistentes a la abrasión, resistentes al medio ambiente y tienen las siguientes propiedades físicas:

ELVAMIDES (marca registrada)

		Método			
		ASTM	8061	8062	8063
5	Punto de Fusión				
	Fisher Johns	D 789	149-160°C	141-149°C	157°C
	Peso molecular		20.000	20.000	20.000
	Densidad 22,7°C	D 742	1,08	1,08	1,08
10	Absorción de .				
	agua % 24 horas	D 570	2,0	2,3	3,0
	Dureza Rockwell	D 785	R 83	R 45	R 14
	Resistencia a la tracción				
15	22,7°C	D 638	518 kg/cm2	350 kg/cm2	217 kg/cm2
	Alargamiento				
	22,7°C	D 638	300%	300%	mayor que 650%

La Elvamide 8061 (marca registrada) presenta una tenacidad y una resistencia a la brasión superiores, la Elvamide 8062 (marca registrada) tiene una flexibilidad superior, pero en la práctica de esta invención se prefiere la Elvamide 8063 (marca registrada), debido a que su estabilidad en solución es superior.

Las resinas diazoicas para mezclar con la resina de poliamida son materiales sensibles a la luz, insolubles en agua.



Las resinas diazoicas deben ser solubles en un disolvente común, esto es, solubles mutuamente con la resina de poliamida, para asegurar una mezcla íntima y homogénea en el recubrimiento final. La preparación de resinas diazoicas adecuadas se describe en la

5 Patente norteamericana 2.714.066. Ejemplos de sales adecuadas del producto de condensación del paraformaldehído y la p-diazodifenilamina incluyen las sales de fenol, ácido fluorocaprílico y los ácidos sulfónicos siguientes: ácido triisopropil-naftalen-sulfónico, ácido 4,4-bifenildisulfónico, ácido 5-nitro-orto-toluensulfónico, ácido 5-sulfosalicílico, ácido 2,5-dimetil-bencenosulfónico, ácido 2-nitrobencenosulfónico, ácido 1,3,6-naftalentrisulfónico, ácido 3-clorobencenosulfónico, ácido 3-bromobencenosulfónico, ácido 1-butanosulfónico, ácido 2-cloro-5-nitrobencenosulfónico, ácido 2,4-dinitrobencenosulfónico, ácido 2-fluorocaprílico-naftalensulfónico, ácido fluorocaprílico-sulfónico, ácido 4-nitrobencenosulfónico, ácido 2,5-diclorobencenosulfónico, ácido 2,4-dimetilbencenosulfónico, ácido 1-naftol-5-sulfónico, y

15 ácido paratoluensulfónico. Una sal diazoica preferida es la derivada del producto de condensación del paraformaldehído y de la p-diazodifenilamina y del ácido triisopropil-naftalensulfónico.

20

Además de la resina diazoica y la resina de poliamida, la composición del recubrimiento puede incluir uno o más aditivos que pueden recubrirse a partir del mismo disolvente empleado para las resinas diazoicas y de poliamida. Son aditivos preferidos los colorantes solubles en alcohol

25

27 ABR 1972



que proporcionarán un contraste visible entre las zonas impresionadas por la luz y las zonas no impresionadas por la luz de la placa expuesta y entre las zonas de imagen impresionadas por la luz y la superficie pasivada de la base litográfica de la placa
5 revelada. Los colorantes adecuados que pueden incluirse como parte de la solución de recubrimiento con las resinas diazoicas y de poliamida incluyen Orasol azul marino 2RB, violeta de metilo, rojo Congo y azul Neozapón BASF HFL. Tales colorantes pueden estar presentes en una cantidad suficiente para dar un color
10 visible por exposición de la placa litográfica, generalmente hasta aproximadamente 7 partes por cien partes en peso basadas en el peso seco de la capa organofílica. Se obtiene alguna mejora en la resistencia a la abrasión por la adición a la composición de recubrimiento de materiales organofílicos, tales como resinas
15 epoxídicas, poli(cloruro de vinilo), cloruro de vinilideno, poli(acetato de vinilo), etilcellosolve y butirato-acetato de celulosa, siendo preferido este último. El butirato-acetato de celulosa preferido se encuentra bajo la marca registrada EAB 272-20 de la Eastman Chemical Products. Se ha demostrado que son adecuadas cantidades de aditivos resistentes a la abrasión hasta aproximadamente 7-8, preferiblemente hasta 5, partes por cien partes
20 en peso basadas en el peso seco de la capa organofílica.

La capa organofílica se presenta como una capa única superponiendo el substrato litográfico que es hidró
25 filo y está pasivado para evitar una interacción perjudicial con

27 APR 1972

la capa organoflica, especialmente la resina diazoica de
ella. La capa organoflica se aplica como una solución al
substrato y el disolvente se separa mediante secado, bien
en condiciones ambiente, o bien a temperaturas elevadas, o bien
5 a presiones reducidas, o bien en combinaciones de éstas elegi-
das para no ser perjudiciales a la resina diazoica. Un sis-
tema de disolvente preferido es una mezcla 1:1 en peso de
2-metoxietanol y n-propanol. Se incluyen 2-metoxietanol-me-
tanol, diclorometano-metanol, alcohol bencílico, y metanol-
10 agua, entre otros.

En términos generales, la vida de im-
presión de la placa litográfica es proporcional al peso de
recubrimiento seco. Pesos de recubrimiento de 220-330 mg/m²
son adecuados para asegurar una vida de impresión de 5-
15 10.000 copias. Un recubrimiento tan ligero como de 100 mg/m²
proporcionará una placa capaz de 5.000 copias cuando se lle-
va a cabo un cuidado razonable para mantener una prensa lim-
pia y bien ajustada. Pueden usarse pesos de recubrimiento más
elevados de hasta varios cientos de mg/m² con un aumento con-
20 siderable de exposición cuando se requiere una vida de impre-
sión mucho más larga.

El revelado de la placa de esta in-
vención se lleva a cabo poniendo en contacto la placa expues-
ta con un medio revelador comprendiendo una solución acuosa
25 de un agente humectante. Un medio revelador preferido es una

27 APR 1972

solución acuosa de Duponol ME (marca registrada de la sal sódica del sulfato de alcohol laurílico técnico). Conforme a la concentración del agente humectante aumenta, el tiempo de revelado disminuye. Por encima de una cierta concentración, generalmente aproximadamente del 8% en peso en el caso del Duponol ME, hay rendimientos decrecientes con relación a la velocidad de revelado. Más aún, la formación de espuma y geles aumenta con el incremento de la concentración de agente humectante. Un margen de concentración de agente humectante adecuado es desde 0,005 % hasta 30%, con preferencia 0,5% hasta 30%, y con mayor preferencia 4% a 8% en peso basado en el peso total del revelador. La separación completa del recubrimiento oleófilo no expuesto (mezcla de las resinas de poliamida y diazoica) se presenta entre 15-20 segundos sin ningún efecto adverso sustancial sobre las porciones expuestas del recubrimiento. Esto está en contraste con otras placas impresoras que tienen una superficie de poliamida y el revelador empleado en conjunción con ella. El revelador para el recubrimiento poliamida-diazoica descrito en las patentes norteamericanas 2.826.501 y 3.201.247 antes mencionadas, que consiste de N,N-dimetilformamida y alcohol furfúrico y una cantidad menor de ácido cítrico, disuelve casi el 50% del recubrimiento expuesto en los 5 segundos requeridos para separar las zonas no expuestas para revelar la imagen. En contraste, la combinación de la placa y del revelador preferido de solución acuosa de agente humectante de esta invención, permite la separación completa de las zonas no expuestas sin separación de zo-

20.4.72
FC

27 ABR 1972

nas expuestas o con una separación sustancialmente pequeña.

Otros agentes humectantes (detergentes y emulsionantes) que pueden usarse en forma de soluciones acuosas para revelar la placa de esta invención incluyen Alconox (marca registrada de un alcohol-laurilsulfato sódico), octilsulfato sódico, sal amónica de laurilsulfato, xilensulfonato de sodio, Duponol LS (marca registrada para una mezcla de sulfatos de sodio de cadena larga), Salvo Laundry Soap (marca registrada), Soy Dome Hand Cleaner (marca registrada), y la sal monosódica de la N,N-dihidroxietilglicina. Los reveladores de la lista anterior son generalmente más lentos que la sal sódica del sulfato de alcohol laurílico preferida, y en la mayoría de los casos separarán parte de las zonas expuestas (por ejemplo, hasta aproximadamente 10% en peso) del recubrimiento oleófilo poliamida-diazo, así como también de las zonas no expuestas, aunque mucho menos de lo que se separa por el revelador descrito en la patente norteamericana 2.826.501.

La capacidad para revelar con soluciones acuosas de agentes humectantes es sorprendente en que la mezcla de resinas de poliamida-diazoica es insoluble en agua antes de la etapa de exposición, aunque no obstante después las zonas no expuestas pueden separarse completamente mediante reveladores acuosos como los descritos en esta memoria.

Como resultado de las capacidades de revelado de la placa impresora de esta invención, se consiguen li-

27 ABR 1972

mites definidos, claros y regulares entre las zonas de imagen y no imagen. Siendo el revelado un fenómeno de solubilidad en una escala molecular como opuesto a un ablandamiento de la capa de imagen, se obtienen resoluciones extremadamente elevadas, disolviendo la resina diazoica expuesta subyacente y removiendo físicamente la capa de imagen superpuesta. Se han obtenido más de 2.090 líneas por centímetro, un grado de resolución que excede en más de tres veces al que se considera normalmente para imprimir en papel de calidad media. Además, debido a la presencia de un porcentaje elevado de la resina diazoica fuertemente oleófila, es posible extender la tinta más suavemente y por igual, lo cual no solamente proporciona una calidad excelente de copias, sino que permite una flexibilidad mayor en las formulaciones de tintas.

15 Para ilustrar mejor la invención se hace referencia a los dibujos adjuntos en los que:

la FIGURA 1 es una vista en alzado de un corte transversal de la placa litográfica de esta invención antes de exposición;

20 la FIGURA 2 es la placa de la Figura 1 después de exposición; y

la FIGURA 3 es la placa de la Figura 1 después de revelado.

25 Con referencia a la Figura 1, se muestra una placa litográfica 1 teniendo una base 3 que lleva una super-

27 ABR 1972

ficie tratada al silicato 5 sobre la que está una capa superficial 7 que contiene, entre otros, una resina diazoica estable, insoluble en agua, sensible a la luz y una resina de poliamida como se describe en esta memoria, y un colorante que hace visible el modelo de la imagen con el revelado.

En la Figura 2, las zonas 9 de la capa superficial 7 han sido expuestas a la luz a través de una transparencia o un patrón para estarcir provocando que la resina diazoica en las áreas 9 reaccione para hacerse insoluble. Como consecuencia, las zonas 9 también llegan a hacerse firmemente adherentes a la capa de silicato 5 de la placa 1. En las zonas restantes no expuestas 11 de la capa superficial 7, la resina diazoica permanece sin reaccionar y las zonas 11 son separables mediante un medio revelador acuoso como se define en esta memoria.

Con referencia a la Figura 3, la placa 1 se ha revelado para separar las zonas no expuestas 11 fuera de la capa de silicato 5. La capa de silicato 5 es hidrófila y oleófila. Las áreas 9 de la capa 7 sobreviven al revelado. Debido al carácter oleófilo e hidrófobo de las zonas 9, aceptarán la tinta oleosa de acuerdo con los principios litográficos convencionales. La placa 1, tal como se presenta en la Figura 3 está ahora lista para la prensa litográfica.

Los ejemplos siguientes son ejemplos ilustrativos, no limitativos de la invención. La concentración de todas las soluciones de recubrimiento, o las composiciones,



se basan en el peso del material en gramos disueltos por 100 g de peso total de solución.

EJEMPLO 1

Se preparó una solución de recubrimien-
to al 2% en sólidos, que tenía las siguientes proporciones de
5 ingredientes:

10	Diazoica: producto de condensación de paraformaldehido y triiisopropilnaftalensulfo nato de p-diazodifenila- mina	1,26 g (63% de sólidos)
	Poliamida, Elvamida 8063 DuPont (marca registrada)	0,50 g (25% de sólidos)
15	Butirato-acetato de celulosa (CAB) (Eastman 272-20, marca registrada)	0,10 g (5% de sólidos)
	Azul marino Orasol 2RB	0,14 g (7% de sólidos)
	Alcohol n-propílico	49 gramos
	2-metoxi-etanol	49 gramos
20		

TOTAL SOLUCION DE RECUBRIMIENTO 100,00 gramos

Por conveniencia y para asegurar que los
ingredientes sólidos están en solución, cada sólido se prepara,
almacena y emplea como una solución madre:

27 APR 1972

	Disolvente	Sólidos %	Gramos de sólido por 100 gramos de solución madre	
	Diazoica	2-metoxietanol	5%	5
5	Poliamida	alcohol n-pro pilico	5%	5
	CAB	2-metoxietanol	10%	10
	Azul marino			
	Orasol	2-metoxietanol	10%	10

10 Durante la preparación de la solución de recubrimiento todos los ingredientes se mantienen a 50°C y las adiciones se hacen con una agitación suave para evitar la precipitación. Se añaden a 25,2 gramos de solución madre diazoica, 1,0 gramo de solución madre de CAB y 1,4 gramos de solución madre de azul marino Orasol. Para completar la solución de recubrimiento se añaden

15 22,90 gramos de 2-metoxietanol, 39,5 gramos de n-propanol y, finalmente, 10,0 gramos de poliamida. La solución de recubrimiento se filtra a través de un filtro de una micra y se transfiere a un depósito de recubrimiento con ventilación adecuada.

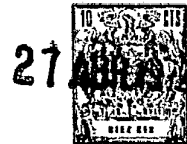
20 A continuación se recubre una construcción de placas presensibilizadas formada continuamente bajo luz amortiguada de longitud de onda amarilla con la solución de recubrimiento preparada previamente. La construcción de placa presensibilizada se fabrica continuamente de acuerdo con el ejemplo específico de Jewett

25 y Case de la patente norteamericana número 2.714.066. Brevemente, tal



estructura de placa litográfica se prepara limpiando una plancha de aluminio de superficie lisa, de 0,09 mm a 0,30 mm de espesor, con fosfato trisódico, seguido por un tratamiento con solución de ácido nítrico y enjuagado en agua. La plancha se trata a continuación con una solución de silicato soluble en agua (silicato sódico) y se lava para dejarla limpia de cualquier material remanente soluble en agua. La armadura continua de aluminio se recubre entonces pasándola alrededor de un rodillo inmerso parcialmente en la solución de recubrimiento antes descrita a una velocidad de la armadura de aproximadamente 180-210 cm por minuto. La temperatura de la solución de recubrimiento en el depósito se mantiene a aproximadamente 20°C. Se aplica un peso de recubrimiento seco de aproximadamente 330 mg/m², el peso exacto de recubrimiento aplicado está determinado por la velocidad de la armadura, la temperatura de la habitación, y la viscosidad de la solución de recubrimiento.

La armadura recubierta, recubierta principalmente por la parte superior, se seca a continuación con aire haciendo pasar la armadura a lo largo de una cubierta ventilada. A temperatura ambiente normal el exceso de recubrimiento se seca en escasos minutos. Bajo luz amortiguada la armadura así preparada se corta a continuación a troquel a tamaños normalizados de placa y se envasa en recipientes impenetrables a la luz, en los que son enviados a los clientes. Toda la operación se lleva a cabo bajo luz amortiguada.



El cliente para usar la placa separa la misma de su envase bajo luz amortiguada y expone entonces la placa a luz actínica a través de un negativo fotográfico o un patrón para estarcir. Las condiciones de manejo de la placa deben ser las mismas que para cualquier otra placa metálica. Es característica de esta construcción una mejora sustancial sobre las placas impresoras existentes, en resistencia al calor, por ejemplo, a 60°C durante varios días, a la humedad, y a la formación de halos. La placa puede frotarse para limpiarla de humedad. Después de la exposición, la placa no se afecta virtualmente por el calor, por ejemplo a 60°C durante varios días, a la humedad, o a las huellas dactilares. La forma de exposición es la misma que la descrita en la patente norteamericana número 2.714.066 de Jewitt y Case. Por ejemplo, la exposición de la placa a un arco de carbón a 140 amperios a una distancia de aproximadamente 135 cm durante un tiempo de desde 1,5 a 3 minutos proporciona una exposición adecuada para la resina diazoica sensible a la luz.

Después de la exposición se vierte libremente sobre la superficie de la placa una solución acuosa de tratamiento de la siguiente composición:



27 ABR 1972

<u>Solución reveladora</u>	<u>(Porcentaje en peso)</u>
H ₂ O	89
Duponol ME (marca registrada)	8
5 Formaldehído (37%)	0,8
Acido Tartárico	0,425
Nitrato Magnésico	1,775

10 La formación de espuma del revelador puede controlarse mediante la adición de 0,5% en peso de un desespumante de silicona que se encuentra bajo la marca registrada SAG 470 Anti-Foam. Después de algunos segundos es posible la separación de toda la zona sin imagen simplemente mediante la aplicación de una goma o enjuagando la mezcla con agua de la superficie de la placa.

15 Después del revelado, la placa está entonces lista para ser montada en la prensa. Si se observó una demora antes de ponerla en funcionamiento, toda la superficie de la placa debe entonces tratarse limpiándola a fondo con una solución acuosa de goma; por ejemplo con una solución en agua ligeramente acidificada de goma arábiga que protege la superficie de aluminio tratada
20 con silicato subyacente en las zonas sin imagen. Antes de usarla, la placa se limpia con agua que separa la goma arábiga. Sin ningún tratamiento posterior se monta a continuación la placa en una prensa litográfica convencional "offset" para imprimir.

25 Antes de la exposición, la superficie de la



placa tiene un color verde-amarillento debido a la presencia de la resina diazoica sensible a la luz y al colorante. Después de la exposición, las zonas atacadas por la luz tienen ahora un color azul debido a la presencia del colorante; habiendo sido eliminada la
5 contribución del color amarillo de la resina diazoica. Las zonas no expuestas permanecen de color verde amarillento y están claramente diferenciadas de las zonas azules, atacadas por la luz.

Cuando se han hecho los ajustes óptimos en la prensa para producir una calidad impresora con la presión má-
10 nima de la cubierta contra la superficie de la placa, la placa anterior produce copias de más de 15.000 líneas y más de 5.000 reproducciones exactas de tamices y tonos medios finos, de una sola placa. La transferencia de tinta por la placa es infrecuentemente igualada y el balance tinta-agua es muy fácil de mantener
15 a través de la secuencia completa. El pH óptimo de distribuidor de tinta es 3,5-4,5 produciendo una placa de operación limpia durante toda la secuencia, incluso con paradas prolongadas. Durante períodos que exceden una hora, el frotamiento con una solución en agua ligeramente acidificada de goma arábiga facilitará enrolla-
20 mientos fáciles y rápidos.

En el ejemplo precedente el peso de recubrimiento era aproximadamente 330 mg/m². Se han preparado pesos de recubrimiento satisfactorios desde tan bajo como aproximadamente 220 mg/m² hasta más de 22.000 mg/m². La vida de impresión
25 en una prensa convencional ajustada adecuadamente está en general

27



en la zona de 150 impresiones por miligramo de peso de recubrimien-
to. Parece ser que la calidad de la estructura de la imagen no es-
tá afectada por el espesor del recubrimiento. De esa forma esta
construcción descrita aquí es aplicable a todas las longitudes
5 de operación de prensa y está limitada solamente por un tiempo
de exposición necesario aumentando rápidamente, para obtener una
conversión satisfactoria de las cantidades anormalmente elevadas
de sensibilizador diazoico. Así, con placas de mayor servicio de
operación de 1.100 mg/m² o más, la exposición puede estar por en-
10 cima de 5 minutos.

EJEMPLO 2

Como en el Ejemplo 1 anterior, se prepara-
ron soluciones madre de 5% del producto de condensación de parafor-
maldehído y 5-nitro-ortotoluensulfonato de p-diazodifenilamina en
15 2-metoxi-etanol, de Elvamide 8061 en dimetilformamida al 5% y de
Azul Neozapón HFL en 2-metoxietanol al 10%. Se mezclaron las por-
ciones de las soluciones madre y de los disolventes, a 50°C, con
agitación, en las cantidades que se indican para proporcionar una
solución de recubrimiento según se indica:

27 APR 1972

	Cantidad de solución madre usada	Cantidad de sólidos en la composición de recubrimiento	Porcentaje de Sólidos en el recubrimiento
5	Diazoica 20 gramos	1,00 gramos	50
	Poliamida 18 gramos	0,90 gramos	45
	Azul Neozapon 1 gramo	0,10 gramos	5
	Disolvente adicional	Disolvente total en la Composición de recubrimiento	
10	<u>añadido</u>		
	2-metoxietanol 29,10 gramos	49 gramos	
	dimetilformamida 31,90 gramos	<u>49 gramos</u>	
	COMPOSICION TOTAL DEL RECU-		
15	BRIMIENTO	100 gramos	

Empleando la composición de recubrimiento de este Ejemplo se prepara una placa de impresión litográfica satisfactoria de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

20 Como en el ejemplo 1 anterior, se prepararon soluciones madre del producto de condensación de paraformaldehído y 2-cloro-5-nitrobencenosulfonato de p-diazodifenilamina en diclorometano al 10% y de Elvamide 8062 (marca registrada) en metanol al 2%. Se preparó a partir de las soluciones madre y de disolvente adicional una solución de recubrimiento mezclando y agitando a 50°C se-

25



gún se indica:

	Cantidad de solución madre usada	Cantidad de sólidos en la composición de recubrimiento	Porcentaje de sólidos en el recubrimiento
5			
	Diazoica	18 gramos	1,80 gramos
	Poliamida	10 gramos	0,20 gramos
	Disolvente adicional añadido	Disolvente total en la Composición de recubrimiento	
10	Diclorometano	47,8 gramos	64 gramos
	Metanol	24,20 gramos	34 gramos

COMPOSICION TOTAL DEL RECU-

BRIMIENTO

100 gramos

15 Empleado la composición de recubrimiento de este ejemplo, se prepara una placa impresora litográfica satisfactoria de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1.

EJEMPLOS 4-9

20 Se sometieron placas preparadas en el Ejemplo 1 a revelado en soluciones acuosas de Duponol ME (marca registrada) de distintas concentraciones en peso con los resultados indicados en la tabla:

27 APR 1972


Ejemplo	Concentración de <u>DUPONOL ME en agua</u>	Tiempo de revelado
4	0,008%	5 minutos
5	0,08%	1 minuto
6	0,8%	6 segundos
7	4,0%	3 1/2 segundos
8	8,0%	3 segundos
9	30,0%	3 segundos

En todos los casos se obtuvo un revelado satisfactorio, al mismo tiempo que la pérdida de zona de imagen fué esencialmente nula. A concentraciones menores, menos del 0,1% se necesita una ligera acción de borrado. Sin embargo, esto no resulta en ninguna pérdida sustancial del recubrimiento poliamida-diazoico expuesto. Por encima de aproximadamente el 30% en peso, hay una formación sustancial de gel en el revelador, así como de espuma, lo que hace indeseables tales concentraciones.

EJEMPLOS 10-16

Para establecer el efecto de las variaciones en concentración de las resinas diazoica y de poliamida, se prepararon las formulaciones siguientes, empleando las resinas diazoica y de poliamida del Ejemplo 1:

27 ABR 1972



	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
% de diazoica, basado en la combinación diazoica-poli <u>a</u>							
5 mida	10%	25%	37%	50%	63%	80%	90%
gramos de diazoica	1,0	2,5	3,7	5,0	6,3	8,0	9,0
gramos de poliamida	9,0	7,5	6,3	5,0	3,7	2,0	1,0

Cada formulación contiene los siguientes

ingredientes en gramos:

10	Violeta de metilo	0,4
	Alcohol tetrahidrofurfurilico	0,7
	Formaldehido (so ₁) 37%	0,7
	Metanol	291,8
	Metilcellosolve	97,3
15		<hr/>
		400,9

Cada formulación se recubrió sobre alu-

minio liso tratado con silicato a aproximadamente 1100-1450 mg/m².

Las muestras de los Ejemplos 10-16 se comparan mediante ensayos

20 de prensa en una prensa litográfica convencional, hasta el primer fallo aparente y facilidad de revelado, nuevo y después de envejecimiento acelerado. No se aplicó laca o reforzador de imagen a ninguna de las placas después del revelado.

27 ABR 1952

	10	11	12	13	14	15	16
Ensayo de prensa	0	2.000	3.000	6.000	15.000	6.000	11.000
Revelado fresco	no pudo revelar	difícil lento	lento	bueno	fácil	muy fácil	muy fácil
2 horas, temperatura							
termómetro seco							
54,4°C, temperatura							
termómetro húmedo							
48,8°C	no pudo revelar	muy difícil	difícil	bueno	fácil	muy fácil	muy fácil
72 horas, temperatura							
re termómetro seco							
54,4°C, temperatura							
termómetro húmedo							
48,8°C	no pudo revelar	no pudo revelar	no pudo revelar	muy difícil	fácil	muy fácil	muy fácil

	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	
Ensayo de prensa	0	2.000	3.000	6.000	1
Revelado fresco	no pudo re- velarse	diffcil lento	lento	bueno	f
2 horas, temperatura termómetro seco					
54,4°C, temperatura termómetro húmedo					
48,8°C	no pudo re- velarse	muy diffcil	diffcil	bueno	
72 horas, temperatu- ra termómetro seco					
54,4°C, temperatura termómetro húmedo					
48,8°C	no pudo re- velarse	no pudo reve- larse	no pudo revelarse	muy diff- cil	f



27

<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
6.000	15.000	6.000	11.000
bueno	fácil	muy fácil	muy fácil

bueno	fácil	muy fácil	muy fácil
-------	-------	-----------	-----------

muy difícil	fácil	muy fácil	muy fácil
-------------	-------	-----------	-----------

11 AGO. 1971

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 16 de Abril de 1.971, bajo el número 134.615, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1ª.- Perfeccionamientos en artículos adecuados como placas litográficas pre-sensibilizadas que comprenden un substrato dimensionalmente estable, caracterizados porque está dispuesto un recubrimiento sobre por lo menos una superficie del substrato, cuyo recubrimiento comprende como mínimo 50% en peso de una resina diazoica sensible a la luz y no más de aproximadamente 50% en peso de una resina de poliamida, solubles mutuamente.

20

25

29-7-74

- 1 AGO.



2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, según los cuales dicho substrato es un metal.

5 3ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, según los cuales dicho substrato es papel.

4ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, según los cuales dicha resina de poliamida y dicha resina diazoica son solubles en alcohol.

10 5ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, según los cuales dicha resina diazoica está presente hasta una extensión de aproximadamente 60% hasta aproximadamente 70% de dicho recubrimiento y dicha resina de poliamida está presente hasta una
15 extensión de aproximadamente 30% hasta aproximadamente 40% en peso de dicha resina de poliamida.

20 6ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, según los cuales dicha resina poliamida es un copolímero de caprolactama y las sales hexametilendiamina del ácido adípico y del ácido sebácico y dicha resina diazo es una sal del producto de condensación de paraformaldehído y p-diazodifenil-amina.

25 7ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, según los cuales la superficie que está recubierta está pasivada para que sea hidrófila.



- 1 AGO. 1974

82.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 7, según los cuales dicha superficie se ha pasivado por tratamiento con un silicato soluble.

5 83.- "Perfeccionamientos introducidos en artículos adecuados como placas litográficas pre-sensibilizadas"

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

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

Madrid, - 1 AGO. 1974

P.A.

Alberto de Elzoburu
Por Poderes

27 APR 1932



FIG. 1

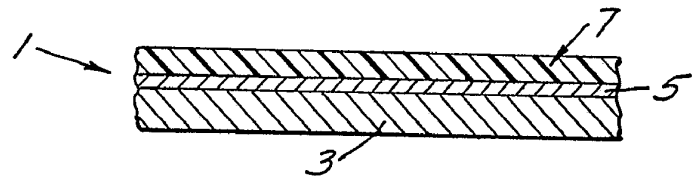


FIG. 2

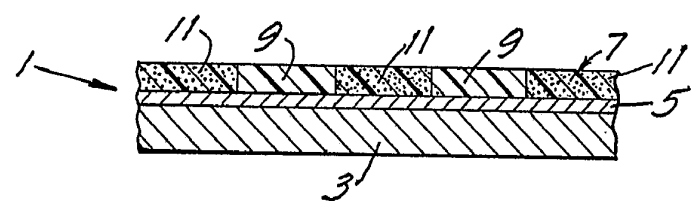
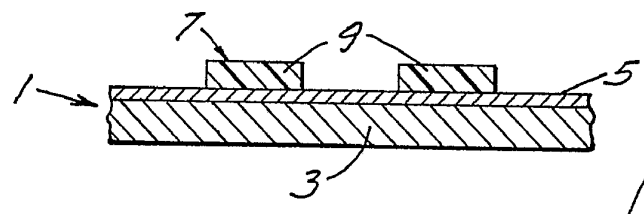


FIG. 3



Alberto de Elzaburu
For Patent