



-7 JUN.

415643

P - 54.574

AJH/2998 Spain

Memoria descriptiva F.E. 29-4-75

Int. Cl. B01K//B41C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ALCAN RESEARCH AND DEVELOPMENT LIMITED

entidad norteamericana

con domicilio en 1, Place Ville Marie, Montreal, Quebec, Canadá.

por: "UN METODO DE PREPARAR ALUMINIO PARA UTILIZARLO EN LA PRODUCCION DE PLACAS LITOGRAFICAS" (Clase Internacional G01n)

Prioridad reivindicada: Gran Bretaña, en 8 de Junio de 1972, bajo el N° 26899/72.

415643



P - 54.574

AJH/2998

Spain

El presente invento se refiere a la producción de placas de impresión litográficas de aluminio (algunas veces conocidas como placas planográficas).

5 Ya es bien sabido aplicar un recubrimiento sensible a la luz sobre una placa de aluminio y formar zonas de imagen hidrófobas sobre la placa mediante exposición del recubrimiento a la luz a través de un negativo y eliminación de las zonas sin imagen desde la placa en el curso del revelado. Entonces, las zonas de imagen hidrófobas de la placa son capaces de aceptar tintas de impresión grasas, 10 mientras que las zonas de la placa desde las que ha sido eliminado el recubrimiento permanecen esencialmente hidrófilas y no aceptan tintas de impresión de los tipos empleados en impresión litográfica.

15 Es bien sabido asperizar la superficie de la placa mediante tratamientos mecánicos o químicos tanto con el fin de mejorar la adherencia del recubrimiento a la placa como para mejorar las características hidrófilas de la superficie de la placa.

20 Así, pueden producirse placas litográficas de aluminio de bajo costo mediante corrosión en fosfato de sodio o mediante tratamiento con chorro de arena e inmersión en silicato de sodio, en calidad de tratamiento previo antes de recubrir con material sensible a la luz. Estos tratamientos son eficaces para placas empleadas en ediciones cortas 25

415643



(5.000 a 25.000 impresiones) y en que la calidad de la impresión es de menor importancia.

La adherencia del recubrimiento en zonas de imagen y la capacidad de retención de agua de las zonas sin  
5 imagen son mejoradas ambas mediante asperización de la superficie de la placa. Para este fin las placas de aluminio son frecuentemente graneadas o moleteadas, bien sea mediante un tratamiento electrolítico o mediante graneado con cepillos con un cepillo de alambre o mediante cepillado con  
10 suspensión, que implica la utilización de un cepillo de nylon en unión con piedra pómez en calidad de abrasivo. El graneado electrolítico es preferido a causa de la máxima calidad que produce, ya que el graneado no está orientado (en comparación con el graneado con cepillos).

15 Particularmente cuando se emplean estos tratamientos de graneado fino, se encuentra que se obtiene una gran mejora en la duración en servicio de la placa si la superficie de la placa es anodizada después del tratamiento de graneado, proporcionando la película de óxido anódico satisfactorias propiedades hidrófilas a las zonas no recubiertas y  
20 un soporte duradero a las zonas de imagen hidrófobas que resultan del revelado final del recubrimiento sensible a la luz aplicado.

25 Ha sido normal aplicar una película de óxido anódico de 5 micras de espesor a una placa litográfica de alu-

415643

7



minio por las operaciones de desengrasar en primer término el aluminio de manera convencional y luego llevar a cabo la anodización en ácido sulfúrico al 15% a una temperatura de aproximadamente 20-25°C, siendo de aproximadamente  
5 10 minutos el tiempo de tratamiento. Debido al tiempo de tratamiento relativamente grande, esto se ha llevado a cabo como un tratamiento de anodización discontinuo convencional. Se ha encontrado asimismo que la película porosa de óxido anódico producida por el tratamiento de anodización  
10 tiene propiedades hidrófilas mejores que las de una superficie graneada que no ha sido sometida a un tratamiento de anodización. No obstante, se comprenderá que las placas litográficas producidas de este modo son relativamente caras a causa del costo del tratamiento de oxidación anódica.

15 También se ha propuesto preparar la superficie de una placa litográfica de aluminio mediante formación de una capa muy delgada de boehmita, óxido de aluminio monohidratado, sobre ella por tratamiento en vapor de agua o agua caliente bajo condiciones neutras en agua desionizada.

20 La formación de la capa de boehmita puede ser acelerada en cierto modo mediante la inclusión de amoníaco o una amina orgánica, que ayudan a la eliminación de aceites y grasas residuales adsorbidos sobre la superficie de la placa. De acuerdo con una última propuesta se prefiere llevar  
25 a cabo el procedimiento en agua desionizada caliente

415643



sin adición de agentes alcalinos, al tiempo que se hace pa  
sar una corriente entre la placa y electrodos sumergidos  
en el agua. A causa de la ausencia de adición de iones al  
agua, la densidad de corriente en dicho tratamiento es muy  
5       baja y el recubrimiento formado sobre el metal es de una  
naturaleza diferente de la del producido por anodización en  
ácido sulfúrico.

En la patente británica nº 1.235.661 se describe  
un procedimiento en el que la superficie de una banda con-  
10       tinua de aluminio, sin ningún tratamiento previo de desen-  
grasado para eliminar el lubricante de laminación, es pre-  
parada para recibir un barniz protector haciendo pasar la  
banda a través de un electrolito de ácido sulfúrico ca-  
liente mantenido a alrededor de 90°C y en el que unos elec-  
15       trodos distanciados están colocados sin contacto con la  
banda continua. Una corriente alterna fluye entre los elec-  
trodos a través de la banda en movimiento con una elevada  
densidad de corriente, del orden de alrededor de 10 ampe-  
rios/dm<sup>2</sup>. De este modo puede formarse una película de óxido  
20       anódico del orden de 0,05 micras de espesor con un tiempo  
de permanencia de 2 a 5 segundos en la zona de tratamiento  
electrolítico. Tratamientos incluso más rápidos para efec-  
tuar el tratamiento electrolítico de aluminio para reci-  
bir barnices protectores han sido descritos en la solici-  
25       tud de patente española nº 396.998. En este tratamiento

415643 -7 JUN



la superficie del metal es hecha, sucesivamente, primero catódica, luego anódica y finalmente catódica durante el paso de la banda en movimiento a través del baño de ácido sulfúrico.

5                   Mediante examen con microscopio electrónico se ha encontrado que la película de óxido anódico muy delgada pro  
ducida por estos dos procedimientos está caracterizada por la presencia de un gran número de picaduras con un tamaño de 300 a 400 Å, que la firma solicitante ha supuesto que  
10                   son la causa de la excelente adherencia de los barnices pro  
tectores a la banda de aluminio sometida al tratamiento pre  
vio descrito en la patente británica número 1.235.661. No obstante, cuando el material previamente tratado fue ensayado en cuanto a su idoneidad como un sustrato para recu-  
15                   brimiento con un material sensible a la luz, se encontró que era insatisfactorio.

                  No obstante, se ha encontrado ahora con sorpresa que pueden obtenerse resultados extremadamente satisfactorios con aluminio que ha sido anodizado en ácido sulfúrico  
20                   caliente a una temperatura superior a 70°C y preferiblemente  
te a una temperatura en el margen de 80 a 90°C, con la condi  
ción de que el tratamiento previo se continúe hasta que el espesor de la película de óxido anódico sea al menos de 0,1 micras y, del modo más preferible, esté dentro del marg  
25                   gen de aproximadamente 0,5 micras o incluso llegue hasta 1

415643

-7



micra de espesor. Se ha encontrado que, con películas de  
óxido anódico producidas de este modo, los resultados obte-  
nidos cuando el material es empleado en una placa litográ-  
fica son al menos iguales, y frecuentemente superiores, a  
5 los logrados con placas litográficas sobre las que se ha  
formado una película de óxido anódico mucho más gruesa me-  
diante anodización convencional con ácido sulfúrico a una  
temperatura relativamente baja.

Se ha encontrado que pueden desarrollarse sobre  
10 aluminio superficies apropiadas para la aplicación de mate-  
riales fotosensibles con gran rapidez cuando la anodización  
se lleva a cabo en un proceso continuo en el que la banda  
es hecha pasar a través de un electrolito de ácido sulfúri-  
co acuoso a una temperatura superior a 70°C y preferiblemen-  
15 te dentro del margen de 80-90°C mientras está siendo some-  
tida a corriente alterna o a corriente continua en circuns-  
tancias tales que la banda es inicialmente catódica, subsi-  
guientemente anódica y de modo preferible finalmente cató-  
dica, de manera que en la primera porción de su desplaza-  
20 miento a través del baño la banda es sometida a limpieza  
electrolítica. Con el fin de formar una película anódica  
suficientemente gruesa para la producción en un procedimien-  
to continuo de una placa litográfica que tenga una duración  
prolongada en servicio útil se aplican grandes densidades  
25 de corriente. Durante su tránsito a través de la cámara de

415643 -7 JUN. 1973



tratamiento la banda es sometida preferiblemente a una en  
trada de carga de al menos 50 culombios/dm<sup>2</sup> y más preferil  
blemente de al menos 150 culombios/dm<sup>2</sup> y todavía más pre-  
feriblemente de alrededor de 300 culombios/dm<sup>2</sup>. La dura-  
5 ción del tratamiento de anodización deberá ser al menos  
de 10 segundos y se prefiere que la densidad de corriente  
sea al menos de 15 amperios/dm<sup>2</sup>. Si bien no hay ningún lí-  
mite de tiempo superior para la continuación del tratamien-  
to anódico, las consideraciones económicas establecen un  
10 límite superior de aproximadamente 60 segundos. Los lími-  
tes superiores de la densidad de corriente son determina-  
dos por el peligro de quemar la superficie del aluminio por  
razón del excesivo aumento de temperatura. Si bien pueden  
emplearse densidades de corriente más altas, el máximo que  
15 se utilizará en la producción comercial será de aproximad  
mente 100 amperios/dm<sup>2</sup> y más usualmente se prefiere un va-  
lor por debajo de 50 amperios/dm<sup>2</sup>, por ejemplo de aproxima-  
damente 15-25 amperios/dm<sup>2</sup>. Ordinariamente, el límite supe-  
rior de la entrada de carga será de aproximadamente 500 cu-  
20 lombios/dm<sup>2</sup> por razones de economía.

El proceso de tratamiento previo con corriente al-  
terna o con corriente continua desengrasa la chapa de alumi-  
nio, produciendo una superficie limpia con una película de  
óxido anódico, porosa, uniforme y delgada. A diferencia de  
25 una película anódica convencional, que se fisura y agrieta

415643

-7 JUN 1977



al efectuar una deformación, la delgada película de tratamiento previo anódico es flexible y no se fisura ni queda desprendida del metal al efectuar una deformación. La película de óxido formada en las condiciones arriba descritas es de aproximadamente 0,3-0,5 micras de espesor, medido mediante un microscopio electrónico de exploración, con un tamaño de celdas de aproximadamente 0,05  $\mu$  y un diámetro de poros de aproximadamente 0,02  $\mu$ . A diferencia de los procedimientos desarrollados para mejorar la adherencia de barnices protectores, la película no exhibe la presencia de grandes picaduras que tienen un diámetro dentro del margen de 0,03-0,04 micras.

La película anódica producida en estas condiciones de tratamiento previo puede ser utilizada para aplicaciones litográficas bien sea sólo bien sea en combinación con un graneado electrolítico precedente o con un cepillado. El tratamiento de anodización puede ser seguido por un tratamiento químico adicional de la superficie, tal como silicatización (por ejemplo cuando se utilizan recubrimientos de frotamiento con base diazoica que trabajan como negativos).

Pueden emplearse la concentración del electrolito de ácido sulfúrico y cualquier concentración de ácido sulfúrico convencionalmente empleada en anodización. Así, el electrolito de ácido sulfúrico puede contener, por ejemplo,

415643 - 7



5-30% en peso de ácido sulfúrico.

La ventaja del proceso de tratamiento previo electrolítico en comparación con el procedimiento de anodización convencional es su bajo costo debido al corto tiempo de tratamiento que se utiliza y a otras ventajas que resultan del tratamiento continuo en bobina que da un gran rendimiento de producción a bajo costo comparado con los procedimientos convencionales de anodización, que se llevan a cabo normalmente como un procedimiento discontinuo.

10

EJEMPLO I.

Aluminio con un grado de pureza de 99,5% y 0,3 mm de espesor en forma de banda continua fue graneado mediante cepillado con cepillos de nylon oscilantes y rotatorios al tiempo que se rociaba una suspensión de piedra pómez y agua sobre la superficie de la banda. Esto se llevó a cabo en una máquina de cepillado con suspensión fabricada por la firma Fuller Brush Company de Hartford, Conn. U.S.A. Luego la banda fue tratada previamente con corriente alterna conduciéndola a través de un baño que contenía 15% en peso de ácido sulfúrico a 80°C. Su tiempo de permanencia en el baño fue de 15 segundos, y fue sometida a corriente alterna a aproximadamente 20 amperios/dm<sup>2</sup> y 8 voltios. La tira previamente tratada fue enjuagada y luego sumergida en una solución al 5% en peso de silicato de sodio a 80°C durante 1 minuto, fue enjuagada a fondo y secada, y

20

25



415643

luego cortada a la forma de chapas. Un recubrimiento de frotamiento diazoico que trabajaba como negativo, vendido por la firma Western Litho Plate & Supply Co. de San Luis, Missouri, Estados Unidos de América, fue aplicado, expuesto a través de un negativo, y revelado. Se obtuvo una placa litográfica que dió una imagen intensa y zonas sin imagen limpias. Se encontró que esta placa tenía una duración en servicio de más de 50.000 copias sin perder su claridad.

EJEMPLO II.

Chapa de aluminio de 99,0% de grado de pureza y 0,15 mm de espesor en forma de banda continua fue tratada previamente con corriente alterna mediante paso a través de ácido sulfúrico al 15% en peso a 80°C durante 15 segundos a alrededor de 20 amperios/dm<sup>2</sup> y 8 voltios. La banda fue enjuagada a fondo y secada. Un recubrimiento sensible a la luz del tipo de poli(cinamato de vinilo) vendido bajo el nombre registrado KPR por Kodak Limited, Londres, Inglaterra, fue aplicado a chapas cortadas a partir de esta banda, fue expuesto a través de un negativo, y fue revelado. Se obtuvieron a partir de la placa impresiones de prueba que mostraron una imagen intensa y zonas sin imagen limpias. Se encontró que esta placa tenía una duración en servicio de más de 40.000 copias sin perder claridad de imagen.

En otra serie de ensayos se encontró que con el mismo recubrimiento la densidad de corriente puede ser re-



415643

ducida a aproximadamente 5 amperios/dm<sup>2</sup> durante un tiempo de tratamiento de 10 a 20 segundos para proporcionar placas que tienen una duración en servicio de 30.000 a 50.000 impresiones, pero que cuando los tiempos de tratamiento  
5 fueron reducidos a menos de 10 segundos se disminuyó mucho el número de impresiones que podían obtenerse.

En otros ensayos, una banda continua de aluminio (de 99,5% de grado de pureza) fue sometida a cepillado con suspensión, según se describe en el Ejemplo 1, y luego fue  
10 sometida a tratamiento previo con corriente alterna en ácido sulfúrico al 15% a 80°C durante 15 segundos a 15 amperios/dm<sup>2</sup>. Chapas cortadas a partir de la banda de aluminio previamente tratado fueron recubiertas con el recubrimien  
15 to de tipo diazoico presensibilizador que trabajaba como positivo. Las chapas recubiertas fueron expuestas a través de un positivo y fueron reveladas. Las placas litográficas resultantes tenían una duración en servicio de aproximadamente 50.000 copias.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
20 Gran Bretaña, el 8 de Junio de 1.972, bajo el N° 26899/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

415643 7 JUN. 1973



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-  
gen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de preparar aluminio para utili-  
zarlo en la producción de placas litográficas, en el cual,  
después de un tratamiento electrolítico o mecánico opcio-  
nal, el aluminio en forma de banda continua es sometido a  
anodización para desarrollar un recubrimiento de óxido anó-  
dico, flexible, poroso y blando, que tiene un espesor den-  
tro del margen de 0,1 a 1 micras, llevándose a cabo dicha  
15 anodización durante el paso de dicha banda a través de un  
electrolito de anodización de ácido sulfúrico acuoso mante-  
nido a una temperatura por encima de 70°C, siendo sometida  
dicha banda, durante su paso a través de dicho electrolito,  
a un tratamiento electrolítico durante un periodo de 10 a  
20 60 segundos, e implicando una entrada de carga de al menos  
50 culombios/dm<sup>2</sup>.

25 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación  
1ª, en que la entrada de carga durante el tratamiento de  
anodización electrolítica se encuentra dentro del margen  
de 150 a 500 culombios/dm<sup>2</sup>.

*mle*

5.6.73

415643

-7 JUN. 1973



3ª.- Un método de preparar aluminio para utilizarlo en la producción de placas litográficas.

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

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

Madrid,

-7 JUN. 1973

P.A.

Fernando de Cárdenas  
Por Poder

07/6

5.6.73  
AMC/