

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdos
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	40882	(12) A1
(21) FECHA DE PRESENTACION	14 ABR 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
15.885/77	16 de abril de 1.977	Inglaterra
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B22D; C25C // B41N	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA GRANULAR ELECTROLITICAMENTE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES.		
(71) SOLICITANTE (S)		
VICKERS LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 177, Vickers House, Millbank Tower, Millbank, Londres SW1P 4RA.		
(72) INVENTOR (ES)		
Marshall Ould, Geoffrey Normal Stevens.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se relaciona con el granulado electrolítico de aluminio y, más particularmente pero no de forma exclusiva, se relaciona con el granulado electrolítico de aluminio en la producción de sustratos adecuados para utilizarse en la fabricación de planchas sensibles a la luz en la producción de planchas litográficas.

Las planchas litográficas se producen convencionalmente mediante una técnica fotomecánica a partir de planchas sensibles a la luz, que comprenden un sustrato revestido con una composición sensible a la luz. El revestimiento sensible a la luz se expone a modo de imagen a la luz actínica de modo que partes del mismo sean incididas por la luz y lleguen a ser más o menos solubles en líquidos adecuados que aquellas partes que no son incididas por la luz. El revestimiento expuesto a modo de imagen se desarrolla entonces en dicho líquido para separar selectivamente las partes más solubles del revestimiento. Aquellas partes del revestimiento que permanecen sobre el sustrato después del desarrollo, constituyen normalmente la imagen de impresión repeledora de agua y receptora de tinta de la plancha de impresión y las partes del sustrato reveladas tras el desarrollo constituyen normalmente las áreas de no imagen, receptoras de agua y repeledoras de tinta, de la plancha de impresión. Será evidente que la superficie del sustrato debe ser tal que la imagen de impresión pueda adherirse fuertemente al mismo, siendo al mismo tiempo fácilmente humectable con agua. Es conocido ya mejorar la adhesión de la imagen de impresión y mejorar las características de humectación de las áreas de no imagen mediante embastecido (denominado convencionalmente granulado) del sustrato antes de aplicar el revestimiento sensible a la luz. El embastecido o profundidad

5 del grano superficial de un sustrato se mide normalmente atravesando un punzón a través de la superficie para dar una lectura media en un aparato de medida. Esta lectura media, conocida como Roughness Average (Ra), es la media aritmética de las desviaciones del perfil superficial por encima y por debajo de una línea de referencia definida como una línea trazada de modo que la suma de las áreas abarcadas por el perfil superficial por encima de la línea sea igual a la suma de las áreas abarcadas por debajo de dicha línea. Normalmente, el valor Ra se mide en micras y es el resultado de diversas longitudes de muestreo a lo largo de la superficie.

10 Sin embargo, podrá apreciarse que dos superficies que tengan los mismos valores Ra no tienen porque ser necesariamente del mismo tipo de grano. De este modo, una superficie que tiene un tipo de grano de profundidad homogénea, es decir todas las depresiones son practicamente de la misma profundidad, podrían tener el mismo valor Ra que una superficie que tenga un grano de profundidad heterogénea, es decir depresiones de diversa profundidad.

20 El tipo de grano requerido para el sustrato de una plancha sensible a la luz para la producción de planchas litográficas, depende de los requerimientos de la plancha de impresión final. De este modo, un grano fino, es decir depresiones poco superficiales, se traduce en una mejor reproducción de los semitonos mientras que un grano basto, es decir depresiones profundas, se traduce en áreas de no imagen que tienen mejores características de humectación. Sin embargo, en cualquier caso es importante que las depresiones se encuentren espaciadas homogéneamente sobre la superficie del sustrato y que se encuentren lo suficientemente próximas entre sí para que se formen crestas en lugar de altiplanos o platos entre las

25

30

depresiones.

Es conocido granular sustratos en la producción de planchas litográficas mediante una técnica electrolítica. Normalmente, se lleva a cabo sumergiendo los sustratos en un electrolito adecuado y sometiéndolos a la acción de corriente alterna. El empleo de ácido clorhídrico como electrolito para granular sustratos de aluminio es bien conocido y produce un grano homogéneo adecuado para planchas litográficas en una gama útil de valores Ra. Sin embargo, cuando se utiliza ácido clorhídrico como electrolito resulta difícil obtener un grano homogéneo con un valor Ra inferior a 0,8 micras y es necesario controlar cuidadosamente las condiciones operativas, es decir la concentración de ácido del electrolito, con el fin de asegurar la obtención de resultados consistentes.

Igualmente, es conocido granular sustratos de aluminio empleando una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fosfórico como electrolito. Esto produce un grano homogéneo que tiene un valor Ra inferior al obtenido con ácido clorhídrico solamente, pero tiene la desventaja de que se produce una cantidad excesiva de hollín en el sustrato. La presencia de hollín sobre el sustrato puede causar, en ciertos casos, que el revestimiento sensible a la luz de la plancha llegue a insolubilizarse durante el almacenamiento de la plancha. De este modo, normalmente ha de ser eliminado dicho hollín. Otra desventaja que surge del empleo de una mezcla de ácido clorhídrico/ácido fosfórico como electrolito, es que resulta difícil producir granos que tengan una gama de valores Ra, es decir el proceso es inflexible con respecto al tipo de grano que puede obtenerse.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el empleo

de un electrolito que comprende ácido clorhídrico en mezcla con ciertos ácidos carboxílicos, permite la obtención de diversos tipos de grano electrolítico sobre los sustratos de aluminio.

5 Existen ciertas aleaciones de aluminio cuya utilización como sustratos en la producción de planchas litográficas es particularmente deseable, debido principalmente a su mayor resistencia, pero que son difíciles de granular electrolíticamente de forma satisfactoria empleando como electrolito
10 ácido clorhídrico solo o una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fosfórico, debido al hecho de que ambos electrolitos atacan a las impurezas de la aleación y causan así picaduras.

 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que el empleo de los citados electrolitos que comprenden ácido
15 clorhídrico en mezcla con ciertos ácidos carboxílicos, permite la granulación electrolítica satisfactoria de las aleaciones de aluminio.

 En consecuencia, la presente invención proporciona un método para granular electrolíticamente aluminio o una aleación de aluminio, que comprende sumergir el aluminio o aleación
20 de aluminio en un electrolito acuoso que comprende una mezcla de ácido clorhídrico y un ácido monocarboxílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; y pasar una corriente alterna a través del electrolito, siendo la concentración de ácido clorhídrico en el electrolito de 0,05 a 0,5 M y la concentración
25 de ácido monocarboxílico en el electrolito del orden de 0,05 a 2,20 M.

 El ácido carboxílico puede ser ácido fórmico, ácido propiónico o ácido butírico, pero preferiblemente es
30 ácido acético.

5
Generalmente, la concentración de ácido clorhídrico en la mezcla será de 2 a 17 g por litro aproximadamente (expresado como HCl) y la concentración del ácido carboxílico en la mezcla será de 5 a 40 g por litro aproximadamente. Preferiblemente, la relación molar de ácido clorhídrico:ácido carboxílico en la mezcla es de 2,7:1 a 1:7 respectivamente. En general, la relación de ácido clorhídrico:ácido carboxílico en la mezcla será de 1,1:1 a 1:10, en gramos por litro.

10
Particularmente se prefiere utilizar un electrolito que comprende una relación molar de ácido clorhídrico:ácido acético de 1:2, siendo convenientemente la concentración de ácido clorhídrico de 8,3 g/litro (expresado como HCl) y la de ácido acético de 30 g/litro.

15
El granulado se puede efectuar por medio de un proceso discontinuo utilizando una lámina de aluminio o de aleación de aluminio, sumergida en el electrolito, pasándose la corriente alterna a través del electrolito utilizando la lámina como electrodo. Se puede utilizar una segunda lámina similar como segundo electrodo. Alternativamente, el granulado
20
se puede efectuar por medio de un proceso continuo pasando una banda continua a través del electrolito. En este caso, los electrodos usados para introducir la corriente alterna en el electrolito, pueden ser electrodos de carbón situados en los lados opuestos de la banda.

25
El granulado electrolito se puede efectuar con una tensión de, por ejemplo, 5 a 40 V, con preferencia de 9 a 25 V, durante 2-4 minutos. En general, la densidad de corriente será de 3 a 4 amperios/dm². El electrolito se puede encontrar a cualquier temperatura adecuada, pero con preferencia la temperatura es de 25 a 30°C y la separación de electrodos es en general
30
de 10 a 100 mm.

Sorprendentemente, la presencia del ácido carboxílico se traduce en una superficie granulada que tiene un valor Ra inferior al obtenido utilizando un electrolito que contiene ácido clorhídrico solamente, bajo condiciones por otra parte similares. Igualmente, en el caso en donde el ácido carboxílico es ácido acético, el valor Ra depende de la tensión más que de la concentración de ácido, haciendo esto más simple el control del proceso de granulado. En comparación con el empleo de una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fosfórico como electrolito, puede obtenerse una gama mayor de valores Ra utilizando un electrolito de acuerdo con la presente invención y, por otra parte, la cantidad de hollín formado es considerablemente inferior.

Después del granulado, el aluminio o aleación de aluminio se puede anodizar utilizando corriente alterna, pero preferiblemente se emplea corriente continua, y, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fosfórico como electrolito. A continuación, la superficie granulada (o la superficie granulada y anodizada, según sea el caso) del aluminio o aleación de aluminio se puede revestir con una composición sensible a la luz para formar una plancha sensible a la luz. La composición sensible a la luz puede ser una composición de trabajo positivo, tal como una mezcla de una sal de diazonio y una resina novolaca, o una composición de trabajo en negativo, tal como una resina fotopolimerizable. La plancha sensible a la luz puede exponerse entonces a modo de imagen y procesarse adecuadamente para producir una plancha litográfica.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

Se sumergen pares de láminas de aluminio de cali-

5 dad litográfica (99,5 % de Al) con un área de 1 dm², en electrolitos acuosos que comprenden diferentes concentraciones de ácido clorhídrico. La distancia entre las láminas de cada par es de 50 mm. Se conecta una fuente de corriente alterna a través de cada par de láminas y, en cada caso, se pasa corriente durante 2 minutos a una temperatura del electrolito de 28°C, bajo las tensiones mostradas. Se obtienen los siguientes resultados:

	Concentración	Tensión	Ra (μ)	Comentarios
10	1% (4,3 g/l)	9 V	0,2	Grano muy plano
		12 V	0,27	Grano plano
		18 V	0,90	Grano basto desigual
		25 V	1,25	Grano basto desigual
15	1,5% (6,5 g/l)	9 V	0,30	Grano plano
		12 V	0,40	Grano plano
		18 V	1,15	Grano basto homogéneo
		25 V	1,4	Grano basto homogéneo
20	2,0% (8,6 g/l)	9 V	0,35	Grano plano
		12 V	0,8	Grano basto homogéneo
		18 V	1,0	Grano basto homogéneo
		25 V	1,2	Grano basto homogéneo

El término "plano" aquí utilizado significa que se forman altiplanos en lugar de crestas entre las depresiones granulares.

25 A partir de este ejemplo es evidente que no es posible obtener un grano homogéneo con un valor Ra inferior a 0,8 micras y que la variación en la concentración del ácido así como en la tensión causa variaciones en los valores Ra.

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 utilizando electrolitos acuosos que comprenden las siguientes mezclas de ácido clorhídrico y ácido fosfórico bajo diversas tensiones, obteniéndose los siguientes resultados:

5

Concentración		Tensión	Ra (μ)	Comentarios
HCl	H ₃ PO ₄			
1,7% (7,3g/l)	0,7% (7,3g/l)	9	0,28	Grano fino, homogéneo
		12	0,30	" " "
		18	0,35	" " "
		25	0,35	" " "
2,0% (8,6g/l)	0,5% (5,2g/l)	9	0,2	" " "
		12	0,25	" " "
		18	0,30	" " "
		25	0,30	" " "

10

15

En todos los casos anteriores se produce una cantidad excesiva de hollín. Este ejemplo ilustra la limitación de una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fosfórico en relación con la obtención de una gama de valores Ra.

20

EJEMPLO 3

Se repite el ejemplo 1 utilizando electrolitos acuosos que comprenden las siguientes mezclas de ácido clorhídrico y ácido acético, bajo diversas tensiones, con los siguientes resultados:

25

Concentración		Tensión	Ra (μ)	Comentarios
HCl	CH ₃ COOH			
2%(8,6g/l)	1% (10g/l)	9	0,38	Grano fino homogéneo
		12	0,75	Grano medio homogéneo
		18	0,90	Grano basto homogéneo
		25	1,0	Grano basto homogéneo
2%(8,6g/l)	2%(20g/l)	9	0,31	Grano fino homogéneo
		12	0,65	Grano medio homogéneo
		18	0,80	Grano basto homogéneo
		25	1,0	Grano basto homogéneo
2%(8,6g/l)	3%(30g/l)	9	0,30	Grano fino homogéneo
		12	0,50	Grano medio homogéneo
		18	0,70	Grano basto homogéneo
		25	0,90	Grano basto homogéneo
2%(8,6g/l)	4%(40g/l)	9	0,30	Grano fino homogéneo
		12	0,62	Grano medio homogéneo
		18	0,70	Grano basto homogéneo
		25	0,85	Grano basto homogéneo
2,5%(10,75g/l)	1,5% (15g/l)	9	0,45	Grano fino homogéneo
		12	0,60	Grano medio homogéneo
		18	0,80	Grano basto homogéneo
		25	1;10	Grano basto homogéneo
2,5%(10,75g/l)	2,5% (25g/l)	9	0,36	Grano fino homogéneo
		12	0,50	Grano medio homogéneo
		18	0,75	Grano basto homogéneo
		25	1,00	Grano basto homogéneo

Este ejemplo demuestra que puede obtenerse una gama de valores Ra variando la tensión y que las variaciones en las concentraciones de ácido no tienen un gran efecto sobre el valor Ra producido.

5

EJEMPLO 4

Se granulan cuatro láminas de aluminio como en el ejemplo 3, utilizando un electrolito acuoso que comprende 2% (8,6 g/litro) de ácido clorhídrico y 3 % (30 g/litro) de ácido acético. A continuación se anodizan en un electrolito acuoso que contiene 250 g/litro de ácido sulfúrico a 14 V y 20°C durante 3 minutos, se enjuagan y se secan. La superficie granulada y anodizada de cada lámina se reviste entonces con una composición sensible a la luz que comprende la resina epoxi (éster de ácido 4-azido-bencilideno- α -cianoacético) del ejemplo 3 de la patente británica No. 1.377. 747 para dar un peso de revestimiento de 0,5 g/m². Después de secar, las planchas sensibles a la luz resultantes se exponen durante 60 segundos en contacto con negativos a una lámpara de xenon impulsada de 8.000 wattios, a una distancia de 0,65 metros. Las planchas expuestas se desarrollan utilizando una mezcla de éster glicólico y un agente humectante, se enjuagan con agua y se entintan con tinta grasa. Se obtienen sin dificultad copias buenas y limpias.

10

15

20

EJEMPLO 5

Se repite el ejemplo 4 excepto que las láminas se anodizan en un electrolito acuoso que contiene 400 g/litro de ácido fosfórico a 30 V y 20°C durante 3 minutos. Se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 6

25

Se repite el ejemplo 4 excepto que las superficies

30

anodizadas de las láminas granuladas se revisten con una composición sensible a la luz de trabajo en positivo, consistente en una resina novolaca y fluorborato de difenilamina-4-diazonio, y las planchas sensibles a la luz resultantes se exponen a través de positivos a una lámpara de xenon impulsada de 4.000 wattios durante 2,5 minutos, a una distancia de 0,6 metros, para desarrollarse a continuación con una solución de hidróxido sódico al 1%. Después de enjuagar y entintar con una tinta grasa, se obtienen de nuevo copias buenas y limpias sin dificultad alguna.

EJEMPLO 7

Se repite el ejemplo 5 excepto que las superficies anodizadas de las láminas granuladas se revisten con el revestimiento del ejemplo 6 y se procesan como en dicho ejemplo. Se obtienen de nuevo resultados similares.

EJEMPLO 8

Se repite el ejemplo 1 empleando electrolitos acuosos que comprenden las siguientes mezclas de ácido clorhídrico y ácido fórmico, con los siguientes resultados:

Concentración	Tensión	Ra(μ)	Comentarios	
				HCl
2% (8,6 g/l)	4% (40g/l)	9 V	0,25	Ligero ataque
		12 V	0,55	Grano fino plano
		18 V	0,58	Grano medio plano
		25 V	0,60	Grano basto desigual
2% (8,6g/l)	10% (100g/l)	9 V	0,35	Ligero ataque
		12 V	0,7	Grano plano
		18 V	1,0	Grano medio plano
		25 V	1,0	Grano medio plano

EJEMPLO 9

Se repite el ejemplo 1 utilizando un electrolito acuoso que comprende la siguiente mezcla de ácido clorhídrico y ácido propiónico, con los siguientes resultados:

5

Concentración		Tensión	Ra(μ)	Comentarios
HCl	CH ₃ CH ₂ COOH			
2%(8,6g/1)	4%(40g/1)	9 V	0,4	Grano fino
		12 V	0,43	"
		18 V	0,46	"
		25 V	0,46	"

10

EJEMPLO 10

Se repite el ejemplo 1 utilizando un electrolito acuoso que comprende la siguiente mezcla de ácido clorhídrico y ácido butírico, con los siguientes resultados:

15

Concentración		Tensión	Ra(μ)	Comentarios
HCl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH			
2% (8,6 g/1)	4% (40 g/1)	9 V	0,35	Ligero ataque
		12 V	0,43	Grano fino
		18 V	0,35	"
		25 V	0,30	"

20

EJEMPLO 11

Las aleaciones de aluminio indicadas en la siguiente Tabla (las cuales no se pueden granular satisfactoriamente en un electrolito que contiene ácido clorhídrico solamente o una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fosfórico) se granulan como en el ejemplo 3 empleando un electrolito acuoso que comprende 2% (8,6 g/litro) de ácido clorhídrico y 3%

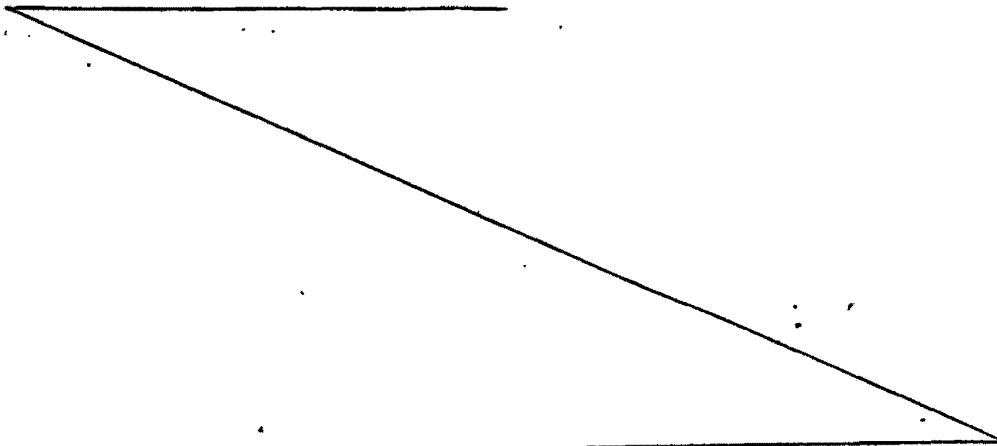
25

(30 g/litro) de ácido acético. Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos para el aluminio del ejemplo 3.

Aleación No.	Constituyentes de traza (resto Al)						Contenido total en constituyentes (resto Al)	
	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Otros		
5	1	0,18	<0,001	0,2	0,59	1,08	-	2,05
	2	0,01	0,25	0,2	0,5	0,03	-	0,99
	3	0,01	0,25	0,1	0,25	1,1	-	1,72
	4	0,01	2,7	0,1	0,25	0,8	0,1 Cr	3,96
	5	0,01	1,0	0,1	0,25	0,25	-	1,61
10	6	0,01	0,25	0,1	0,25	1,1	-	1,71
	7	0,1	0,45	0,15	0,5	1,0	-	2,20
	8	-	0,85	0,95	0,31	0,01	-	2,12
	9	0,15	-	0,20	0,52	1,1	-	1,97

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para granular electrolíticamente aluminio y sus aleaciones, mediante inmersión del aluminio o aleación de aluminio en un electrolito ácido acuoso y paso de una corriente alterna a través del electrolito; caracterizado porque la inmersión del aluminio o aleación de aluminio se lleva a cabo en un electrolito que comprende una mezcla de ácido clorhídrico y de un ácido monocarboxílico que contiene de 1 a 10 4 átomos de carbono, siendo la concentración de ácido clorhídrico en el electrolito de 0,05 a 0,5 M y siendo la concentración de ácido monocarboxílico en el electrolito de 0,05 a 2,20 M.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido fórmico, ácido propiónico o ácido butírico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido acético.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación molar de ácido clorhídrico:ácido acético es de 1:2.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el electrolito contiene 8,6 g/litro de ácido clorhídrico (expresado como HCl) y 30 g/litro de ácido acético.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la relación molar de ácido clorhídrico:ácido carboxílico es de 2,7:1 a 1:7 respectivamente.

7.- Procedimiento para granular electroliticamente aluminio y sus aleaciones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 14 ABR. 1978

VICKERS LIMITED.

J. M. COME JONES Y COMBO
p. p. Fincador J. Suarez Diaz

