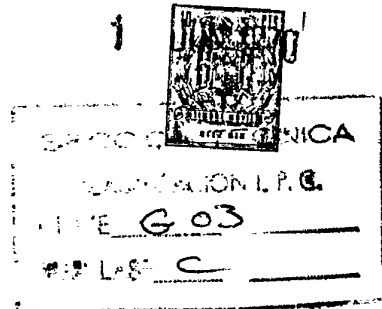


P-40.373

44GFCS-L/JAB

361827

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 343 State Street, Rochester, Nueva York,  
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE HACER UNA PLACA LITOGRAFICA SENSIBLE A LA  
RADIACION".-

(Clase Internacional G03c B4ln)



Esta invención se relaciona con los métodos y materiales para las reproducciones fotoquímicas y más particularmente con las capas sensibles a la radiación, las solubilidades de las cuales son modificadas diferencialmente de acuerdo con su exposición a la radiación.

Es conocido en la técnica fotográfica preparar planchas y estenciles para imprimir por medio de procesos que implican como rasgos esenciales la exposición a una imagen de un revestimiento de un material sensible a la radiación, la solubilidad del cual es modificada diferencialmente por la acción de la radiación y tratamiento subsecuente del revestimiento con un solvente o sistema de solvente que remueve preferentemente porciones del revestimiento de acuerdo con su exposición a la luz. Los procesos en los cuales los materiales expuestos son removidos preferentemente para proporcionar un duplicado del original a través del cual fueron expuestos son llamados procesos positivos y los procesos en los cuales los materiales no expuestos son removidos preferentemente son llamados procesos negativos. Muchos de dichos procesos son conocidos en la técnica, entre los cuales son notables aquellos que emplean como materiales sensibles a la luz coloides bicromados, resinas y compuestos diazo sensibles a la luz. Sin embargo, muchos de estos compuestos sensibles a la luz, tales como los compuestos diazo, no pueden ser sensibilizados espectralmente. Por lo tanto, ha sido conveniente tener materiales sensibles a la luz que puedan ser sensibles a la luz de varias longitudes de onda.

Es un objeto de esta invención proveer elementos sensibles a la radiación empleando sales de aniones de

30  
8.1.69.



1969

boro tetra-substituídos y cationes orgánicos, las solubili-  
dades de los cuales son modificadas diferencialmente de  
acuerdo con sus exposiciones a la radiación. Es otro obje  
to de esta invención proveer capas fotográficas que com-  
prenden materiales sensibles a la radiación que son com-  
puestos de boro tetra-substituídos. Es además otro objeto  
proveer elementos fotográficos que comprenden un soporte  
con una capa sobre él que comprende por lo menos un mate-  
rial sensible a la radiación de un compuesto de boro te-  
tra-substituído. Es además otro objeto mejorar el funcio-  
namiento de ciertos materiales sensibles a la radiación  
que son por sí mismos, útiles para la preparación de plan-  
chas litográficas del proceso negativo o imágenes de  
"Photoresist". Es además otro objeto proveer capas foto-  
gráficas para planchas litográficas que comprenden sales  
insolubles en agua o complejos de azonia-diazo-cetonas.  
Otro objeto es demostrar que las sales de borato de mu-  
chos compuestos de diazonio pueden ser sensibilizadas pa-  
ra aumentar la velocidad efectiva de fotodescomposición  
y para aumentar su sensibilidad espectral. Además, otro  
objeto es demostrar que las sales orgánicas poliméricas  
de borato de diazonio pueden ser sensibilizadas espectral-  
mente. Aun más, otro objeto es demostrar que muchas sales  
de borato simples y complejas de compuestos de S, O, P, N,  
Co, As, Sb, Sn, Ti, Pd y Cr son sensibles a la radiación  
y pueden ser sensibilizadas en reacciones fotoquímicas de  
formación de imágenes. Además, otro objeto es proporcionar  
ciertos productos sensibles a la radiación que pueden ser  
sensibilizados espectralmente a por lo menos 500 m $\mu$ .

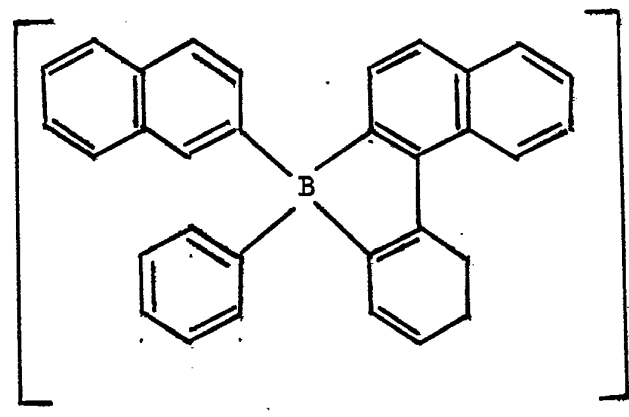
30  
8.1.69.

Yo he hallado que compuestos, las solubilidad-

des de los cuales son modificadas diferencialmente por la acción de la luz, son proporcionados por sales que comprenden un anión borato tetra-substituído tal como, por ejemplo, un anión de tetrafenilborato de un metal álcali y un  
5 cation orgánico conteniendo un átomo seleccionado del grupo compuesto de nitrógeno, azufre, oxígeno, iodo, fósforo, titanio, cobalto, arsénico, estaño, paladio, cromo y antimonio.

Los boratos espirales

10  
15



o aniones biscíclicos tal como, por ejemplo, borato de bis-2,2'-bifenileno, son particularmente estables y las  
20 sales de estos aniones son igualmente útiles para reaccionar con los cationes orgánicos anteriores. Este descubrimiento nos ha proporcionado materiales para preparar capas sensibles a la luz que conjuntamente con el revelado por medio de solvente, proporciona ambas capas, la del proceso  
25 positivo y la del negativo.

Los productos de reacción del borato de esta invención pueden ser referidos aquí, como sales orgánicas de borato. El término "sales" como aquí se usa tiene por  
30 objeto incluir los boratos tetra-substituídos o sus productos de reacción que pueden ser complejos etc. Tales pro  
8.1.69.



ductos de reacción del borato se caracterizan por ser in-  
 solubles en agua y generalmente más oleófilos y menos so-  
 luble en solventes polares, tales como alcoholes, por ejem-  
 plo, metilo, etilo, etc. que los compuestos orgánicos de  
 los cuales ellos son obtenidos. Además, en la ausencia de  
 otros grupos competidores sensibles a la luz en la molécula,  
 los compuestos de esta invención al ser expuestos a  
 la luz tienden a ser más solubles en estos solventes. Si  
 grupos sensibles a la luz también están presentes en la  
 molécula o si la sal orgánica de borato es aplicada como  
 revestimiento junto con otro material sensible a la luz,  
 el mecanismo se vuelve más complejo.

Con el propósito de explicar mi invención,  
 los revestimientos sensibles a la luz que cambian sus so-  
 lubilidades características al ser expuestos a la luz pue-  
 den ser divididos arbitrariamente en dos categorías:

(1) los revestimientos donde un gran número de  
 grupos sensibles a la luz por unidad de área tienen que  
 ser modificados exponiéndolos a la luz para efectuar un  
 cambio apreciable en sus solubilidades características y

(2) los revestimientos donde un número relati-  
 vamente pequeño de grupos sensibles a la luz por unidad  
 de área tienen que ser modificados exponiéndolos a la luz  
 para efectuar un cambio apreciable en sus solubilidades  
 características. Los revestimientos representativos de la  
 categoría (1) comprenden materiales tales como las sales  
 orgánicas de boratos de esta invención que no contienen  
 otros grupos sensibles a la luz, por ejemplo diazidas  
 o-quinonas, sales simples de diazonio, etc, donde para  
 cambiar apreciablemente las solubilidades, un gran número

30  
 8.1.69.



de grupos sensibles a la luz por unidad de área tienen que ser modificados. Los revestimientos representativos de la categoría (2) comprenden materiales tales como polímeros sensibles a la luz que son insolubilizados por la formación de relativamente pocos enlaces cruzados por unidad de área y polímeros que son sensibilizados con materiales que al exponerse a la luz producen los enlaces cruzados necesarios. Suponiendo que la eficiencia cuántica de los grupos respectivos sensibles a la luz de ambas categorías son aproximadamente iguales, puede observarse que los revestimientos de la categoría (2) tendrán significativamente velocidades fotográficas más altas que los revestimientos de la categoría (1). También puede observarse que, siendo iguales todas las otras condiciones y no habiendo interacción entre los materiales, si los materiales de las categorías (1) y (2) son aplicados juntos como revestimiento, los resultados debidos a la categoría (2) prevalecerán y el revestimiento será insolubilizado por exposición a la luz aun cuando el material de la categoría (1) pueda fotoreaccionar en competencia para tener la tendencia de conferir solubilidad en las áreas expuestas del revestimiento. Por consiguiente, un resultado similar será obtenido de un revestimiento de un material simple teniendo las características de ambas categorías la (1) y la (2).

Esta explicación es introducida aquí para explicar el hecho de que las sales orgánicas de borato de mi invención pueden ser empleadas en cualquiera de los sistemas positivos o negativos dependiendo del modo en el cual ellos son empleados. Ellos pueden ser empleados sepa

8.1.69.



radamente en moléculas como porciones positivas, o pueden ser empleados como partes integrales de las moléculas que contienen otras porciones positivas para conferir calidad oleófila y reducir la solubilidad en los materiales no ex  
5 puestas sin afectar adversamente la naturaleza positiva de los materiales. Por otro lado, pueden ser empleados como partes integrales de las moléculas que contienen porciones negativas en cuyo caso, cualquiera de los materiales para el proceso positivo o negativo puede ser obtenido dependiendo de si las porciones para el proceso positi  
10 vo o negativo presentes son fotográficamente más eficientes para modificar las características de solubilidad del material y dependiendo de la proporción presente de grupos positivos a grupos negativos.

15 Por consiguiente, partiendo de esta explicación de que si una molécula en particular conteniendo una o más de los aniones orgánicos de borato de nuestra inven  
ción es para proceso positivo o negativo dependerá de la constitución de la molécula completa y de su medio ambien  
20 te. Por consiguiente, también partiendo de esta explicación de que ciertos compuestos conteniendo grupos simples cargados positivamente del tipo descrito más arriba que hasta ahora eran conocidos por sufrir cambios en las solu  
bibilidades al ser expuestos a la luz pero eran de poca uti  
25 lidad debido a su calidad hidrófila o a una alta solubili  
dad en solventes polares pueden ser útiles con la práctica de mi invención. Además, las sales orgánicas de borato de mi invención pueden ser sensibilizadas añadiendo peque  
ñas cantidades de varios compuestos de forma que, las ve  
30 locidades efectivas de sus reacciones fotoquímicas puedan

30  
8.1.69.



ser aumentadas tanto como diez veces y su sensibilidad espectral pueda ser extendida en algunos casos a longitudes de onda de por lo menos 500 m $\mu$ .

5 Las sales sensibles a la radiación comprendien  
do un anión de borato tetra-substituído y un catión orgá-  
nico son preparadas fácilmente por la reacción directa,  
en un solvente apropiado, de un borato de poliarilo de un  
metal álcali con un compuesto orgánico conteniendo un ca-  
tión que contiene un átomo seleccionado del grupo compues-  
10 to de: un átomo de nitrógeno un átomo de azufre, un átomo  
de oxígeno, un átomo de iodo, un átomo de fósforo, un áto-  
mo de titanio, un átomo de cobalto, un átomo de arsénico,  
un átomo de estaño, un átomo de paladio, un átomo de cro-  
mo y un átomo de antimonio. La reacción puede ser llevada  
15 a cabo en un solvente en el que el producto de la reacción  
es insoluble y el producto es aislado para usarse más tar-  
de o, alternativamente, un solvente de reacción puede ser  
usado el cual es un solvente común para ambos, los reacti-  
vos y el producto sensible a la radiación, siendo usada  
20 directamente la solución resultante en la preparación de  
capas fotográficas. La reacción se lleva a cabo generalmen-  
te a la temperatura del local; sin embargo, pueden ser  
usadas temperaturas entre 50°C y 100°C. La terminación de  
la reacción puede ser determinada dejando caer en agua  
25 una porción alícuota de la mezcla de reacción para preci-  
pitar el producto que es insoluble en agua.

Las sales originales de las cuales las ya des-  
critas sales orgánicas de borato de mi invención, sensi-  
bles a la radiación pueden ser preparadas, incluyen casi  
30 todos los compuestos orgánicos que contienen un catión del

8.1.69.



tipo descrito más arriba. Debe ser entendido que tales compuestos pueden contener otros grupos que pueden ser sensibles a la radiación o contener un sinnúmero de, o una combinación de, dichos grupos. Además, debe ser entendido que dichos compuestos orgánicos originales pueden ser o monoméricos o poliméricos.

Las clases específicas de los compuestos orgánicos que se prestan para la práctica de mi invención comprenden compuestos heterocíclicos que contienen un catión del tipo descrito más arriba, compuestos alifáticos conteniendo radicales alquilos y aralquilos y uno de los cationes descritos más arriba, compuestos carbocíclicos teniendo átomos cargados positivamente del tipo descrito más arriba fijados directamente al anillo carbocíclico o a través de un átomo o grupos de átomos interpuestos y compuestos poliméricos conteniendo un sinnúmero de uno o más átomos cargados positivamente como los descritos más arriba. Los compuestos orgánicos tales como aminas, éteres, hidracinas, etc. que no contienen átomos cargados positivamente del tipo descrito más arriba pueden llegar a ser útiles en la práctica de mi invención simplemente tratándolos con un ácido para obtener las correspondientes sal de amonio, sal de oxonio etc., y luego tratándolas con un borato tetra-substituído como aquí se describe. El compuesto orgánico debe ser soluble en un solvente tal como un solvente orgánico, agua, etc. Por ejemplo, los solventes típicos comprenden dimetilformamida, dimetilsulfóxido, alcoholes, cetonas, etc.

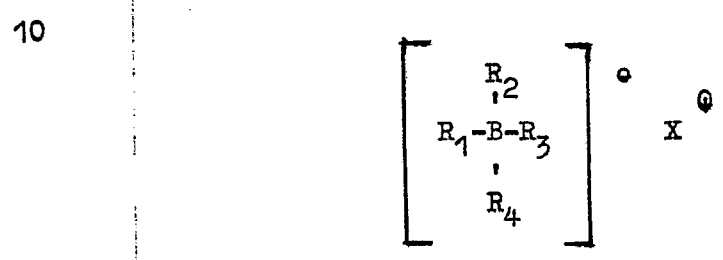
Los aniones de borato tetra-substituídos empleados en esta invención son aquellos que forman sales

30  
8.1.69.



5 orgánicas oleófilas sensibles a la radiación que son insolubles en el solvente revelador empleado, tal como agua, alcohol isopropílico o similares, y que se descomponen al ser expuestas a la luz para formar en las áreas expuestas especies solubles en el solvente revelador.

Los boratos tetra-substituidos típicos, útiles en la práctica de esta invención, comprenden boratos de triarilos, boratos de tetraarilos, boratos de bisarilenos, etc. teniendo la estructura:



15 en donde R<sub>1</sub> es un radical arilo; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno seleccionados del grupo compuesto de arilo, alquilo más bajo (preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono), aralquilo más bajo (preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena alquilo), ciano y radicales alquencilos más  
 20 bajos; y cualquiera dos de los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tomados juntos representan un radical arileno, incluyendo un arileno policíclico como por ejemplo 2,2'-bifenileno, X es un catión tal como, por ejemplo, sodio, litio, potasio, etc.

25 El término arilo quiere decir un arilo monocíclico tal como fenilo, toliilo, p-dimetilaminofenilo, 4-bifenililo, mesitilo, 4-estilbenilo, 4-estirilo, ciclopentadienilo, ciclohexadienilo y similares; un arilo policíclico, tal como 1-naftilo, 2-naftilo, antranilo y similares; así como un arilo heterocíclico, tal como 2-tienilo,

30  
8.1.69.



2-furilo, 2-pirrolilo y similares.

5                     $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser grupos alquénilos y son preferentemente radicales alquénilos más bajos teniendo de 1 a 6 átomos de carbono y un enlace no saturado por lo menos en uno de los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$ , por ejemplo, vinilo, alilo, butadienilo y similares.

10                    Los substitutos típicos en los grupos aromáticos comprenden hidrógeno, alquilo de  $C_1$  a  $C_{10}$ , alcoxis de  $C_1$  a  $C_{10}$ , tioalquilos de  $C_1$  a  $C_{10}$ , halógenos, acetal, hemiacetal, acetal cíclico o estos acetales en los cuales uno o ambos oxígenos son reemplazados por S. Ejemplos específicos de dichos compuestos comprenden tetratolilborato, tetrafenilborato, trifenilcianoborato, borato de tetra-2-naftilo, borato de fenilo-tri-1-naftilo y borato de vinilo-1-tri-1-naftilo, etc.

15                    Los elementos fotográficos de mi invención son preparados según las técnicas convencionales, una solución de la sal orgánica de borato es aplicada como revestimiento en torniquete, por sumerción, por flujo, en tolva etc.

20                    sobre cualquier soporte conveniente, dependiendo el soporte particular escogido del uso final del revestimiento sensible a la radiación. Cuando las resinas, aquellas en particular que son solubles en solventes polares, son aplicadas en solución junto con los materiales sensibles

25                    a la radiación de esta invención, es obtenida una mejor formación de la película, una mejor adhesión de la imagen al soporte, etc.

30                    Muchos de los compuestos de los cuales son obtenidas las sales orgánicas de borato útiles en la práctica de esta invención, son sensibles a la radiación y son

8.1.69.



útiles en varios elementos fotográficos. Generalmente, es  
tos elementos se emplean en el proceso negativo, es decir,  
las áreas expuestas son menos solubles en el solvente del  
revestimiento (u otro solvente especificado) que las áreas  
5 no expuestas y pueden ser reveladas en este solvente para  
dejar las áreas expuestas como una posible resistencia o  
área receptora de tinta. En la conversión de un compuesto  
a la sal orgánica de borato y con la incorporación de un  
sensibilizador, generalmente ocurre lo siguiente:

- 10 (1) generalmente el compuesto se convierte para  
el proceso positivo, al menos cuando es  
revelado en soluciones acuosas o alcohóli  
cas;
- 15 (2) el sistema se vuelve menos soluble en agua  
y alcohol.
- (3) su velocidad fotográfica efectiva es aumen  
tada grandemente y
- (4) es capaz de ser sensibilizado con respec  
to tanto a la velocidad como a la sensibi  
20 lidad espectral mientras que generalmente  
el compuesto o la sal original es incapaz  
de tal estabilización.

Las concentraciones de las soluciones revesti  
25 doras dependen de la naturaleza de los materiales sensi  
bles a la radiación, los soportes y los métodos de revestimiento  
empleados. Por lo general, los buenos revestimien  
tos son obtenidos cuando las soluciones revestidoras con  
tienen de 1/2 a 20 partes en peso, y preferentemente de 2  
a 10 partes en peso del material sensible a la luz. Concen  
30 traciones mayores de 20 también pueden dar resultados sa-

8.1.69.



tisfactorios.

En una forma de mi invención, un borato tetra-  
-substituido tal como tetrafenilborato de un metal álcali,  
reacciona con una azonia-diazo-cetona. La sal resultante  
5 es disuelta en cualquiera de los solventes orgánicos para  
formar soluciones, preferentemente del 1 al 2% para ser  
aplicadas como revestimiento, pudiendo ser incorporados  
ligadores resinosos en cantidades que fluctúan desde una  
pequeña traza hasta 10 partes de ligador por 1 parte de  
10 sal o complejo de azonia. Una imagen fotorrevelada es ob-  
tenida al ser expuesta a la radiación actínica tal como  
la luz ultravioleta.

La preparación de azonia-diazo-cetonas es co-  
nocida en la práctica. Los derivados de diol catecol de  
15 las azonia-diazo-cetonas pueden ser preparados por los mé-  
todos de Fields et al, J. Org. Chem., 30, 252 (1965). Ade-  
más, ellos pueden ser modificados por el método de M. Ca-  
va, J. Am. Chem. Soc., 80 2262 (1958). El uso de estas  
azonia-diazo-cetonas en los revestimientos sensibles a la  
20 radiación es expuesto en la patente belga de Borden, Dunham,  
Fields y Miller 711.951 expedida el 12 de Abril de 1968.  
La preparación de los compuestos de tetraaril-borato y  
sus usos para reaccionar con las aminas está resumido en  
el apéndice de "The Organic Chemistry of Boron" por W.  
25 Gerrard, 1961. Academic Press, Witting y Raff, "Annalen",  
573, 195 (1951) también expone la preparación de los com-  
puestos de tetraaril-borato. Los boratos reaccionantes em-  
pleados en la práctica de esta invención y especialmente  
los compuestos coordinadores con una estructura "onio-ato"  
30 son descritos por G. Witting, Ang. Chem. 70, 65 (1958) y

8.1.69.



MAY 1969

por W. Tochtermann, Ang. Chem., Int. Ed., Vol. 5 (1966),  
No. 4, páginas 351-366.

5 En otra forma, una solución comprendiendo por lo menos uno de los materiales de mi invención sensibles a la radiación es aplicada a uno de una variedad de substratos sobre el cual se desea registrar una imagen. Tales soportes comprenden soportes litográficos, tela, papel, cerámicas, goma, madera, metales, películas plásticas transparentes y similares.

10 Si se desea, varios ligadores pueden ser usados con el material sensible a la radiación, aunque puede ser usado solo el material sensible a la radiación. Los ligadores útiles comprenden resinas formadoras de película tal como resina de fenilo-formaldehído incluyendo aquellas conocidas como resinas "novolak" o "resole".

15 Se entenderá que los compuestos diazo de esta invención aquí referidos pueden reaccionar con los acopladores de la misma manera como los compuestos diazo que no han reaccionado con los boratos aquí descritos. Sin embargo, los compuestos diazo que han reaccionado con los boratos tetra-substituidos pueden ser sensibilizados para mejorar sus sensibilidades a la luz actínica. La reactividad con los acopladores de los productos de reacción de los boratos tetra-substituidos con los compuestos diazo es esencialmente la misma como la reactividad con los acopladores de los compuestos diazo que no han reaccionado con los boratos tetra-substituidos. Por lo tanto, aquellos acopladores que son conocidos en la técnica por ser reactivos con los compuestos diazo también pueden ser usados con las sales orgánicas de borato-diazo sensibles a la ra-

30  
8.1.69.



diación de mi invención.

5 Cuando las composiciones de "photoresist" son preparadas según mi invención, pueden ser suministradas en una forma seca para ser mezcladas con un solvente apropiado. Soluciones de solventes pueden emplear uno o más solventes orgánicos volátiles que son solventes para ambos, la sal orgánica de borato sensible a la radiación y cualquier resina formadora de película incorporada en la composición de "photoresist".

10 En algunos sistemas es usada una resina de fenolformaldehído soluble en un álcali que forma un producto de reacción con un compuesto sensible a la radiación que es insoluble en álcali pero que forma productos de descomposición, al ser expuesto a los rayos actínicos, que son solubles en álcali diluido. El término "producto de reacción" aquí usado, tiene por objeto incluir un complejo u otro producto de asociación.

15 En una forma particularmente útil, la proporción del material sensible a la radiación a la resina es entre 1:1,5 y 1:20 en peso y se obtiene un mejor funcionamiento usando una proporción de 1:5 a 1:10 en peso. La cantidad y concentración del álcali necesarias para procesar el "photoresist" expuesto depende de la proporción del material sensible a la radiación a la resina. La concentración de la solución del álcali puede variar hasta una concentración que sea igual a la de una solución acuosa al 5% de hidróxido de sodio.

25 Las sales orgánicas de borato sensibles a la radiación de mi invención pueden ser mezcladas o pueden reaccionar con otros materiales sensibles a la radiación

30  
8.1.69.





como una solución acuosa de 5 a 20% por ciento de fosfato trisódico o una solución acuosa de 1/2 a 5 por ciento de hidróxido de sodio.

5 La concentración alcalina del revelador, así como la presencia de aditivos, tal como solventes, depende en particular de la resina sensible a la radiación usada, la resina formadora de película, si alguna es empleada, y la proporción del material sensible a la radiación a la resina. El revelador también puede contener colorantes y agentes endurecedores. La imagen revelada es enjuagada en 10 agua destilada y post-horneada opcionalmente de 15 a 30 minutos a una temperatura de 60°C a 80°C. Entonces el sustrato puede ser reducido por las soluciones ácidas reductoras, tal como cloruro férrico, etc.

15 En otra forma de mi invención, una solución que contiene por lo menos uno de los materiales sensibles a la radiación de mi invención es aplicada como revestimiento sobre un soporte litográfico de cualquier modo conveniente. Entonces, el elemento fotográfico resultante es 20 expuesto a través de una imagen negativa a la radiación actínica tal como los arcos standard de carbono o mercurio usados en la exposición de las planchas de impresión, o a otras fuentes de luz ultravioleta tal como los arcos de xenón o lámparas de vapores de mercurio de alta presión. 25 Una ventaja de los sistemas sensibilizados de esta invención es que ellos pueden ser expuestos a una imagen al tungsteno y a otras fuentes incandescentes que no son ricas en la porción ultravioleta del espectro. Exposiciones pueden ser hechas a las lámparas de calor que emiten muy poca 30 radiación por debajo de 500 m $\mu$ . El tiempo de exposición

8.1.69.



variará de acuerdo con el borato y el sensibilizador usados y con el espesor del revestimiento, distancia de la fuente, emisión espectral de la fuente y con cualesquier filtros que puedan estar presentes.

5                    Puede que haya o no una imagen visible después de exponer un elemento compuesto de un borato y un sensibilizador. En la mayoría de los casos, hay una imagen blanqueada, es decir, el elemento altamente colorado es blanqueado en las áreas expuestas. En algunos casos puede haber una imagen fotorrevelada, más altamente colorada, 10 o de un color diferente del que tiene el elemento no expuesto. A diferencia de las sales originales de fluoroborato, los boratos de muchas sales de diazonio dan una imagen fotorrevelada altamente colorada (a veces carmelita o violeta) en contraste con el amarillo de las planchas no expuestas. Generalmente, este fotocolorante altamente colorado es más soluble en soluciones procesadores acuosas y alcohólicas que el borato original, por tanto las planchas o elementos siguen siendo para el proceso positivo. Esta 15 imagen fotorrevelada constituye una ventaja ya que da una imagen claramente definida y de contraste que puede ser valorada antes de revelar el elemento. 20

                  Un método de procesar los elementos litográficos expuestos de esta invención es frotándolos con una 25 mota de algodón usando una solución al 10% de isopropanol en agua, seguido por la aplicación de una tinta litográfica grasienta. Algunas planchas de metal pueden ser reducidas con un ácido desensibilizador antes de entintarlas. En otros casos, el revestimiento receptor de tinta puede ser descompuesto por el ácido a menos que la tinta grasienta 30

8.1.69.

5 sea aplicada primero. Algunas planchas son revelables en agua y metanol u otros alcoholes. Ellas pueden ser rociados o reveladas en cubeta dependiendo del revestimiento en particular, substrato y espesor del revestimiento. En algunos casos, tratando la plancha con un ácido la hace negativa en tanto que es positiva si es entintada antes de reducirla. Algunas de las planchas son positivas si son reveladas en agua o en soluciones muy diluídas de alcohol en agua pero son negativas si son reveladas en alcohol o en otros solventes orgánicos.

10 Los materiales para soportes litográficos que son útiles en esta forma de mi invención comprenden aquellos conocidos en la práctica tales como, zinc, aluminio anodizado, aluminio graneado, cobre y soportes especialmente preparados de metal y papel; películas de éster de celulosa hidrolizado superficialmente, soportes poliméricos tales como poliolefinas, poliésteres, poliamidas, etc.

15 Los solventes que pueden ser empleados como solventes de revestimiento para los materiales sensibles a la radiación de mi invención son preferentemente solventes orgánicos que pueden ser seleccionados de aquellos que son capaces de disolver por lo menos 0,2% en peso de los materiales sensibles a la radiación empleados pero no reaccionan con los materiales sensibles a la radiación y que son esencialmente incapaces de atacar los substratos empleados. Los solventes ejemplares comprenden dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 2-metoxietanol, cetonas tal como 2-butanona, ciclohexanona etc., acetonitrilo, alcohol bencílico, benceno, tolueno, xileno, 2-etoxietanol y mezclas de estos solventes de unos con otros o con uno o más

30  
8.1.69.



de los alcoholes y cetonas más bajos.

Deberá ser entendido por aquellos expertos en la materia que puede ser ventajoso incluir en las soluciones revestidoras materiales que puedan servir para mejorar la formación de película, las propiedades del revestimiento, la adhesión de los revestimientos a los soportes empleados, la resistencia mecánica, etc. Los materiales ejemplares comprenden resinas, estabilizadores y agentes tensoactivos. Cuando las resinas son empleadas, generalmente son seleccionadas de aquellas que son solubles en ambos solventes, el revestidor y el revelador, aunque también pueden ser incluídas pequeñas cantidades de resinas que son insolubles en los solventes reveladores. Las cantidades de resinas empleadas que son solubles en ambos solventes, el revestidor y el revelador variará de acuerdo a la combinación empleada de resina y material sensible a la radiación. Por lo general, resultados particularmente útiles son obtenidos con revestimientos que contienen de 0,1 a 50 partes en peso de resina por parte del material sensible a la radiación.

Las concentraciones de las soluciones revestidoras dependen de las características de los materiales sensibles a la radiación, los soportes y los métodos de revestimiento empleados. Los revestimientos particularmente útiles son obtenidos cuando las soluciones revestidoras contienen de 0,05 a 3 partes en peso, y preferentemente de 0,5 a 2 partes en peso de material sensible a la radiación. Por supuesto, concentraciones mayores de 3% dan resultados satisfactorios.

30  
8.1.69.

Como ya se dijo, las resinas de fenol-formalde



hido se prestan especialmente para incorporarlas en los revestimientos sensibles a la radiación que contienen la azonia-díazo-cetona aquí definida. Estas resinas de fenol-formaldehído comprenden aquellas que han sido descritas como resinas "novolak" y "resole". ("Hackh's Chemical Dictionary" por Grant, 3rd edición, 1944, McGraw-Hill, Ciudad de New York, Estado de New York, Estados Unidos de Norteamérica).

Las resinas "novolak" son preparadas por la condensación de fenoles y aldehídos bajo condiciones ácidas. Menos de 6 moles de formaldehído son usados por 7 moles de fenol para proveer productos que son permanentemente fundibles y solubles. En una síntesis típica, las resinas "novolak" son preparadas calentando 1 mol de fenol con 0,5 mol de formaldehído bajo condiciones ácidas. Generalmente las temperaturas a las cuales la reacción se lleva a cabo son de cerca de 25°C a cerca de 175°C.

Las resinas "novolak" son preparadas por la condensación de fenol con formaldehído, más generalmente por la reacción de un compuesto fenólico teniendo dos o tres posiciones de hidrógeno reactivo con un aldehído o un compuesto liberador de aldehído capaz de formar la condensación fenol-aldehído. Los compuestos fenólicos ilustrativos particularmente útiles son cresol, xilenol etilfenol, butilfenol, isopropilmetoxifenol, clorofenol, resorcinol, hidroquinona, naftol, 2,2-bis(p-hidroxifenol) propano y similares.

Las resinas "resole" son similares excepto que son preparadas en condiciones básicas.

Los aldehídos ilustrativos especialmente eficaces

30  
8.1.69.



1963

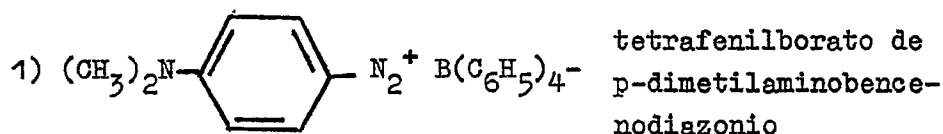
ces son formaldehido, acetaldehido, acroleina, crotonalde  
hido, furfural, y similares. Los compuestos liberadores  
de aldehido ilustrativos son 1,3,4-trioxana, etc. Las ce-  
tonas tal como la acetona también son capaces de conden-  
sarse con los compuestos fenólicos.

Las resinas "novolak" más apropiadas son aque-  
llas que son insolubles en agua y tricloroetileno pero fá-  
cilmente solubles en los solventes orgánicos convenciona-  
les tales como metil-etil-cetona, acetona, metanol, eta-  
nol, etc. Las resinas "novolak" teniendo una combinaci6n  
de propiedades particularmente deseables son aquellas que  
tienen un peso molecular promedio entre cerca de 350 y  
40.000.

Debe ser entendido que el término resinas  
"novolak" aquí usado significa aquellas resinas que pue-  
den ser incorporadas con los polímeros sensibles a la ra-  
diación; las resinas "novolak" que pueden ser usadas son  
aquellas que son fundibles por calor o solubles en solven-  
te, lo que les permite mezclarse y asociarse.

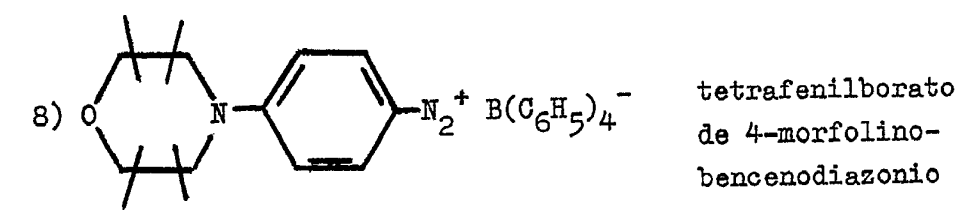
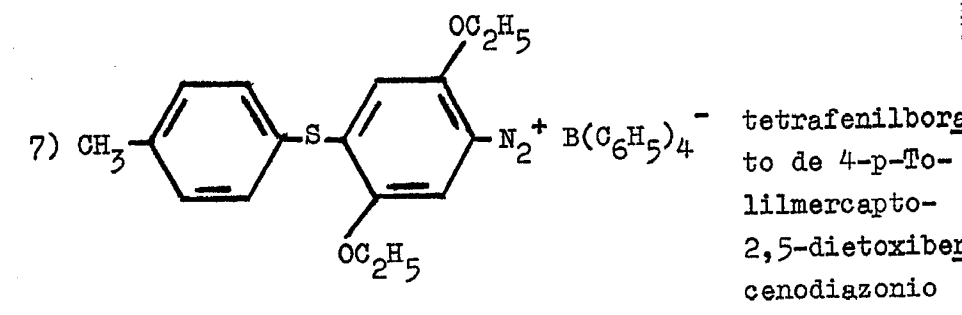
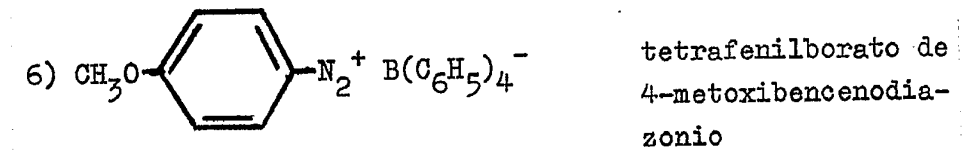
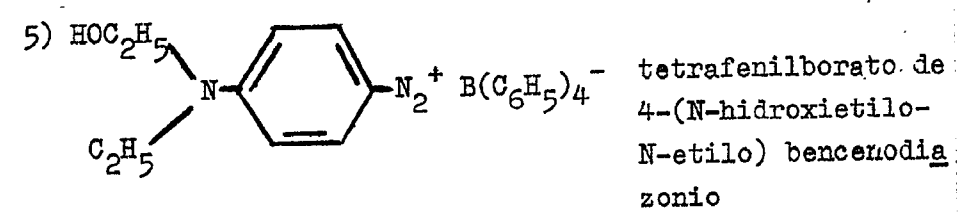
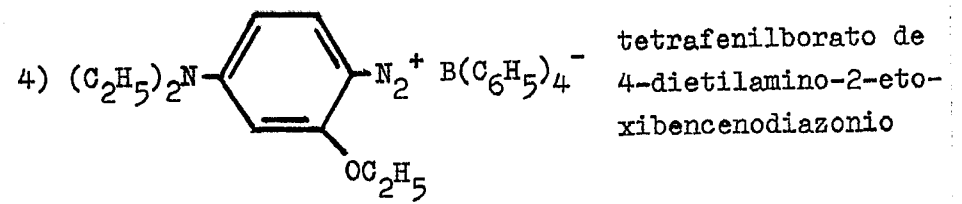
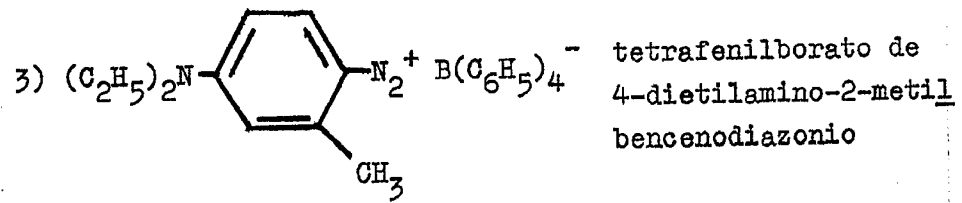
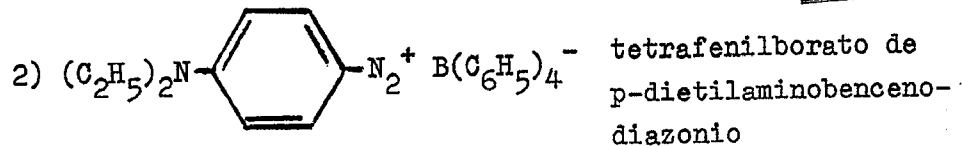
Los ejemplos específicos de las sales útiles  
en la práctica de mi invención están dados en la Tabla I  
y en los ejemplos ilustrativos. Estos ejemplos son inclui-  
dos solamente con propósitos ilustrativos y no intentan  
limitar la invención a los métodos y materiales descritos.

25

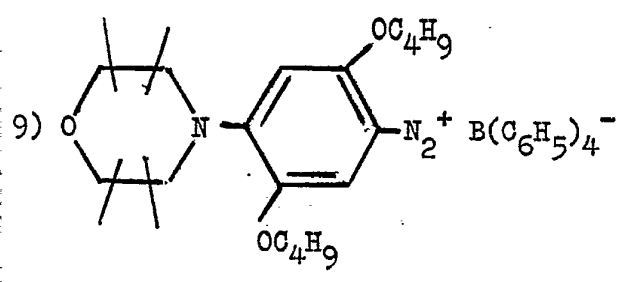
TABLA IA) Sales de Diazonio

30

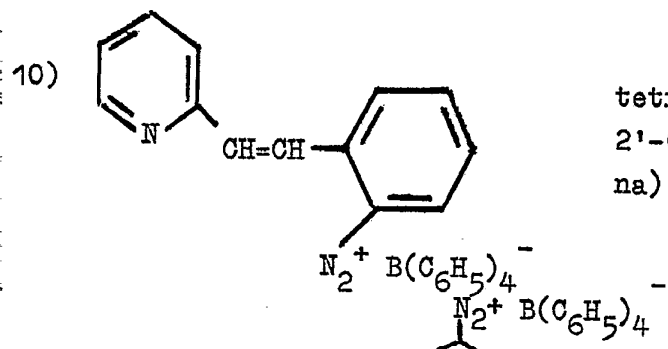
8.1.69.



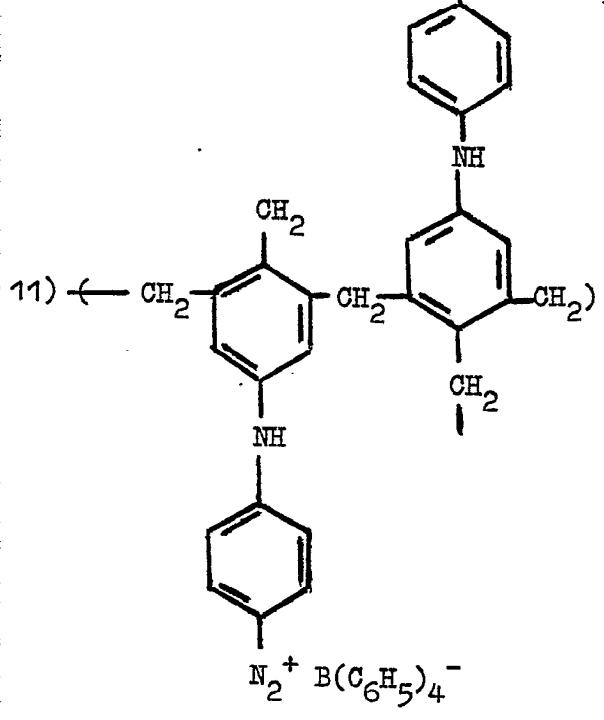
8.1.69.



tetrafenilborato de  
4-morfolino-2,5-di-  
butoxibencenodiazo-  
nio

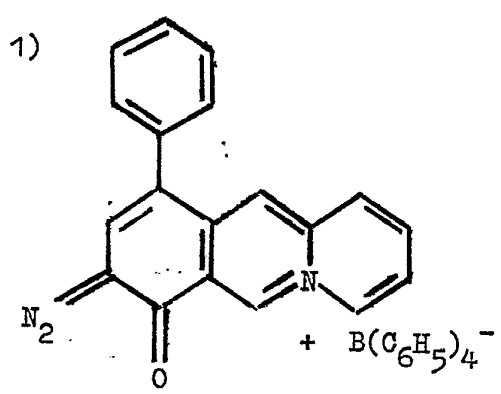


tetrafenilborato de  
2'-(2-estirilpiridi-  
na) diazonio



tetrafenilborato de  
p-diazodifenilamina-  
resina de formalde-  
hido

B) Azonias-Diazos-Cetonas

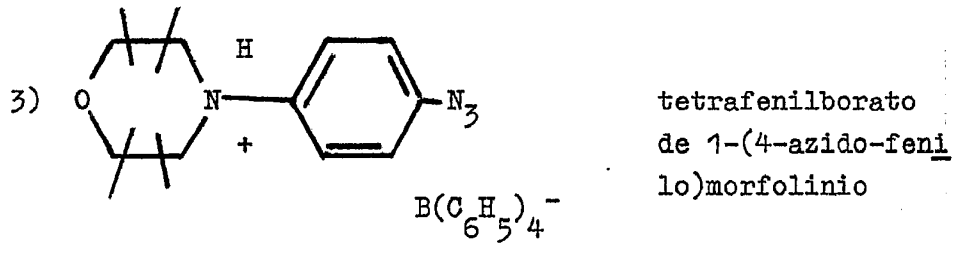
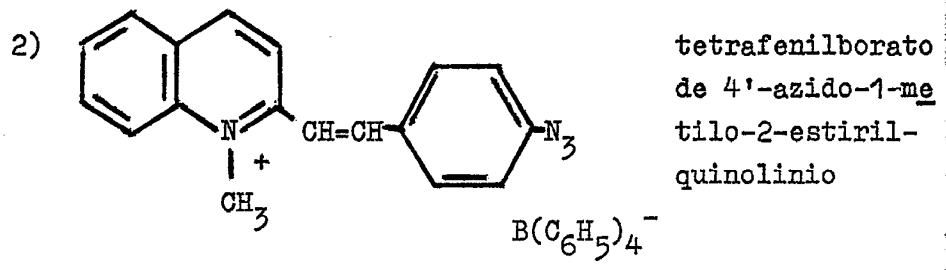
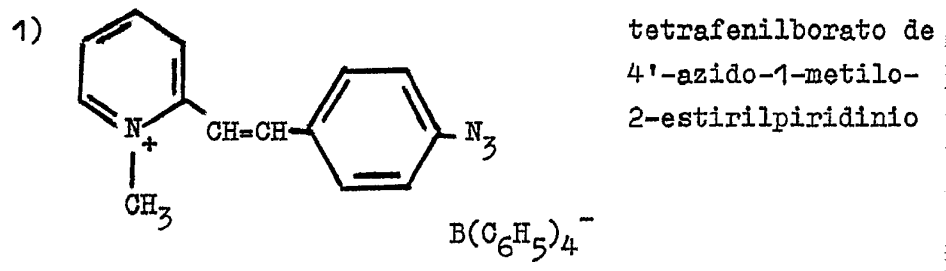


tetrafenilborato de  
8-fenilo-6-diazo-5-oxo  
-4a-azoniaantraceno

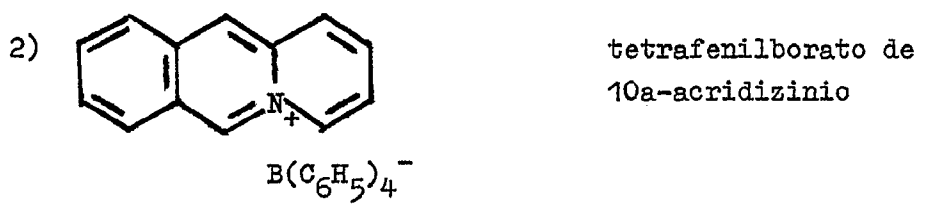
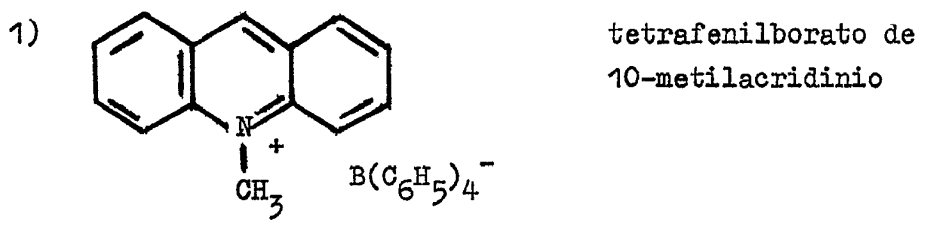
8.1.69.

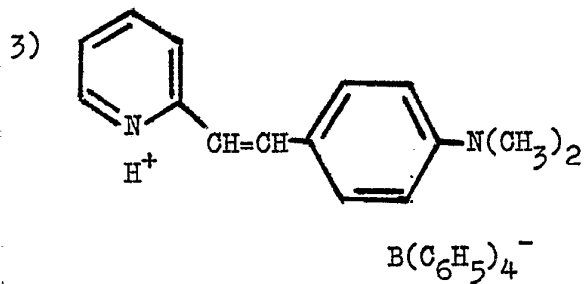


C) Sales Cuaternarias teniendo Azidas

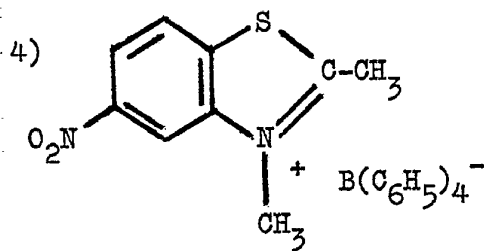


D) Otros Tetrafenilboratos de Nitrógeno

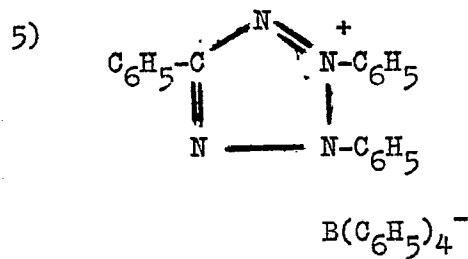




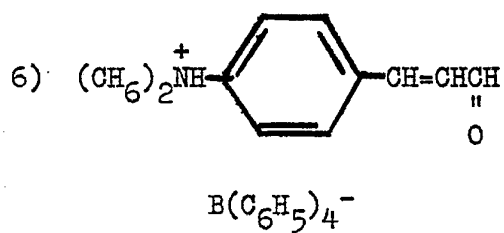
tetrafenilborato de  
4'-dimetilamino-2-  
estirilpiridinio



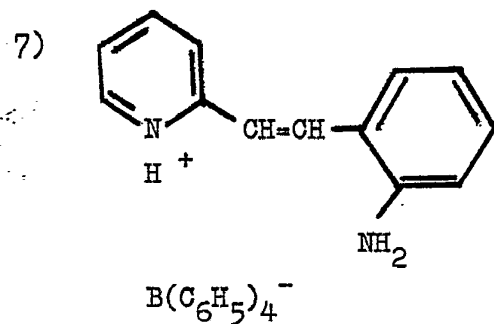
tetrafenilborato de  
2,3-dimetilo-6-nitro  
benzotiazolio



tetrafenilborato de  
2,3,5-trifenilo-2H-  
tetrazólio



tetrafenilborato de  
4-dimetilaminocina-  
maldehido

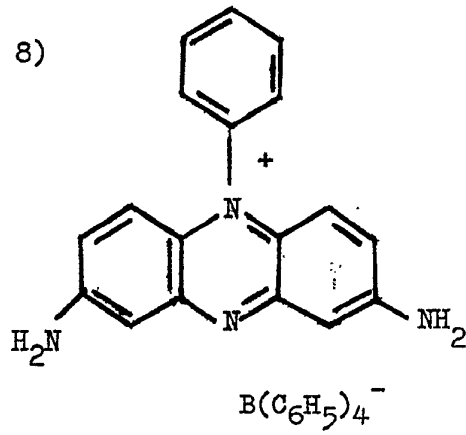


tetrafenilborato de  
2'-amino-2-estiril-  
piridinio

8.1.69.

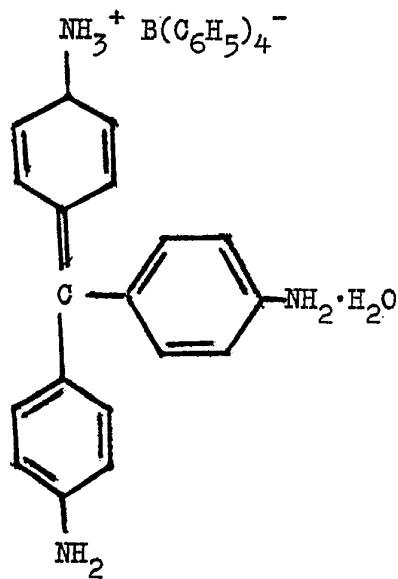


8)



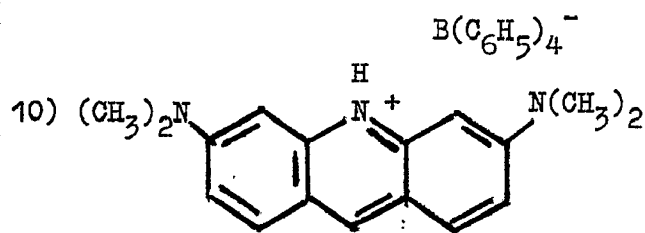
tetrafenilborato de fenosafranina

9)



tetrafenilborato de p-rosanilina

10)

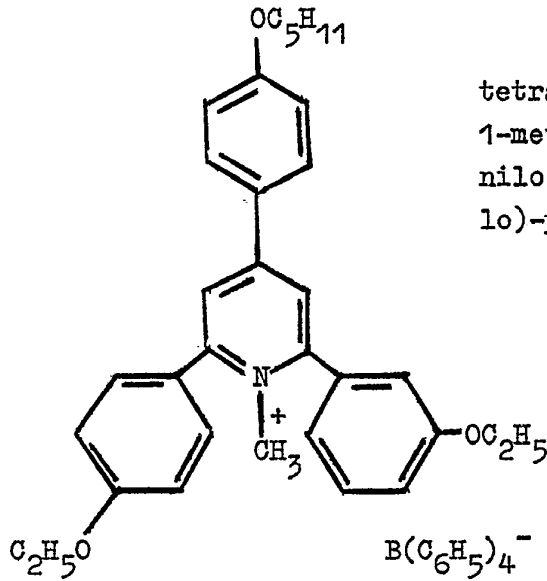


tetrafenilborato de acridina naranja

8.1.69.

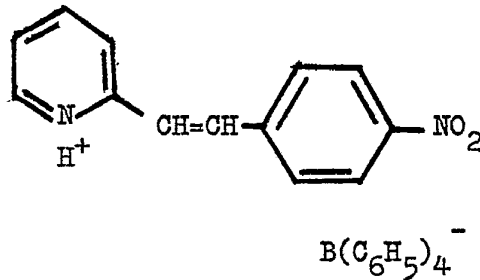


11)



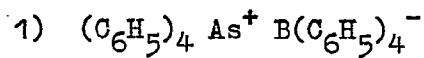
tetrafenilborato de  
1-metilo-2,6-di(4-eto\_xife  
nilo)-4-(4-n-amilo\_xifenio)-  
piridinio

12)

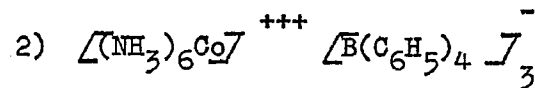


tetrafenilborato de  
4'-nitro-2-estirilpi  
ridinio

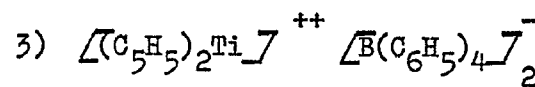
E) Otros Tetrafenilboratos "onio"



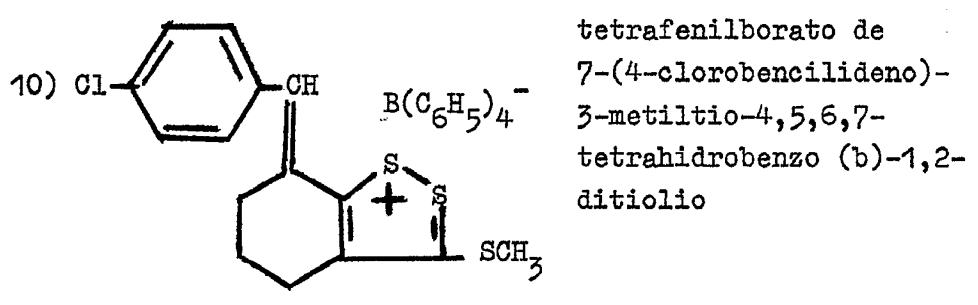
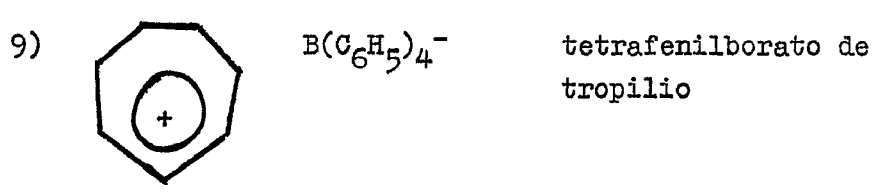
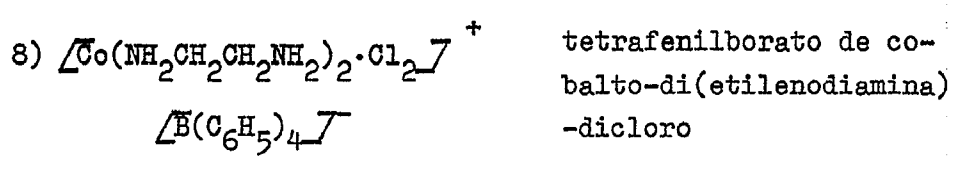
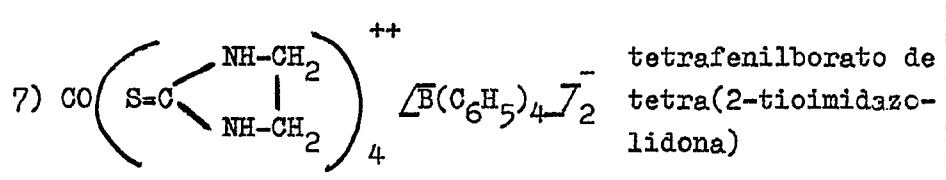
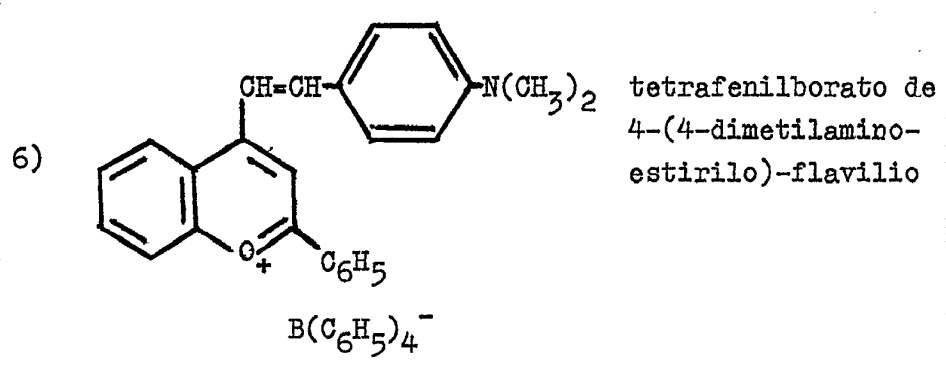
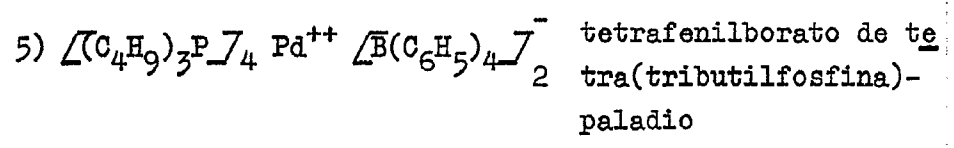
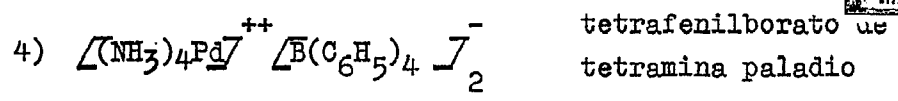
tetrafenilborato de  
tetrafenilarsenio

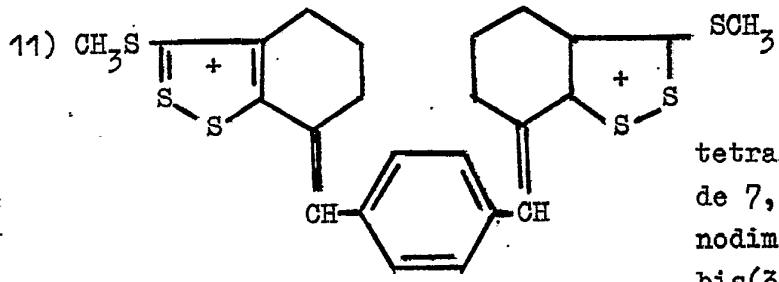


tetrafenilborato de he-  
xamina cobáltica



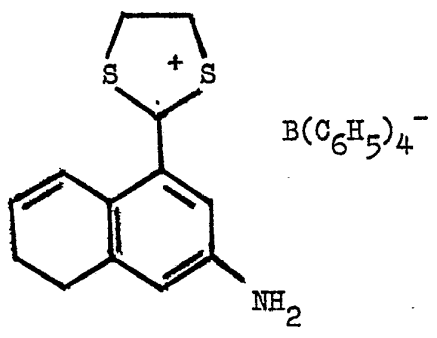
tetrafenilborato de di-  
ciclopentadienilo tita-  
nio





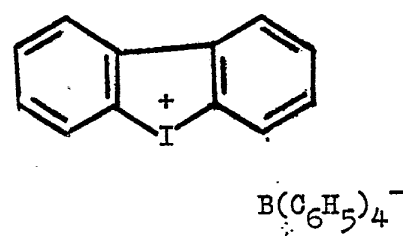
tetrafenilborato de 7,7'-p-fenile nodimetilidine-bis(3-metiltio-4,5,6,7-tetrahidrobenzo(b)-1,2-ditio)  $2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$

12)



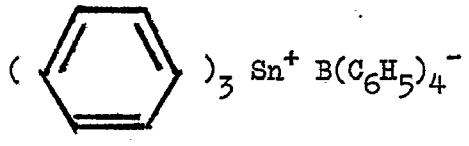
tetrafenilborato de 2-(3-aminonaftaleno-1)-4,5-dihidro-1,3-ditio-lio

13)



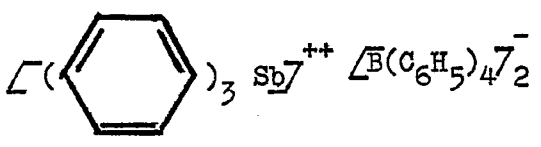
tetrafenilborato de difenilenoiodonio

14)



tetrafenilborato de trifenilo-estaño

15)



tetrafenilborato de trifenilo-antimonio

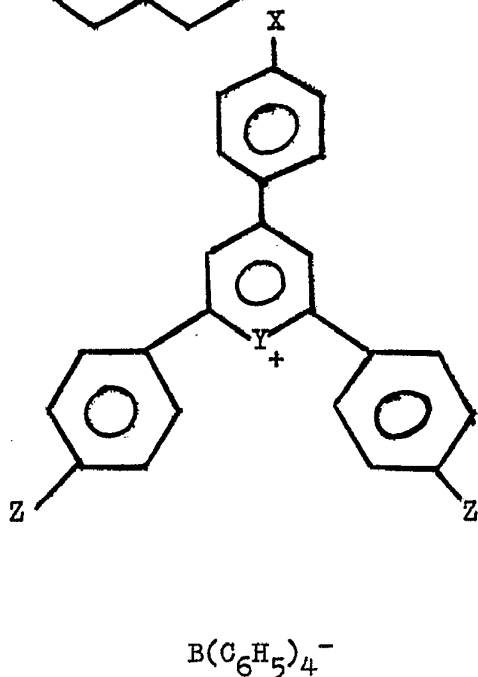
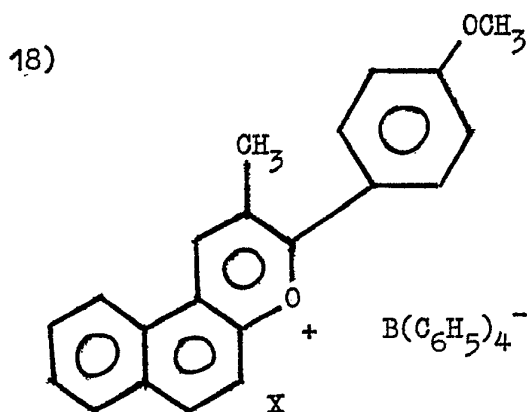
8.1.69.



16)  $[(\text{NH}_3)_6 \text{Cr}]^{+++} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3^-$  tetrafenilborato de Hexamina crómica

17)  $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \text{Cr}]^{+++} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3^-$  tetrafenilborato de etilenodimaina crómica

18) tetrafenilborato de 2-metilò-3-(4-metoxifenilo) nafto(2,1-b)pirilio

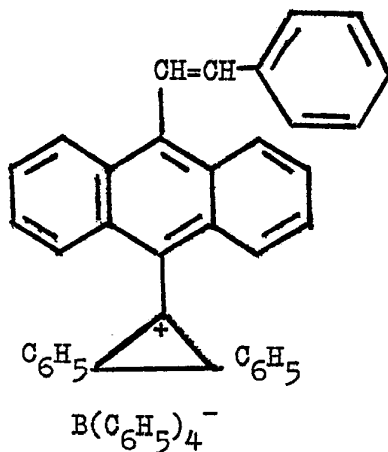


	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
( 19 )	-Cl	O	-H
( 20 )	-Cl	S	-H
( 21 )	-I	O	-H
( 22 )	-I	S	-H
( 23 )	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	-H
( 24 )	-SCH <sub>3</sub>	O	-H
( 25 )	-OH	O	-OH
( 26 )	-H	S	-H

19) " tetrafenilborato de 2,6-difenilo-4-(4-clorofenilo)pirillio

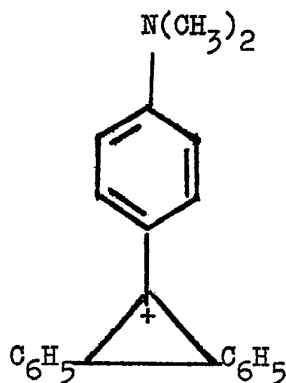


- 20) " tetrafenilborato de  
2,6-difenilo-4-(4-clorofeni-  
lo) tiapirilio
- 21) " tetrafenilborato de  
2,6-difenilo-4-(4-iodofeni-  
lo) pirilio
- 22) " tetrafenilborato de  
2,6-difenilo-4-(4-iodofeni-  
lo) tiapirilio
- 23) " tetrafenilborato de  
2,6-difenilo-4-(4-dimetilami-  
nofenilo)tiapirilio
- 24) " tetrafenilborato de  
2,6-difenilo-4-(4-metiltiofe-  
nilo) pirilio
- 25) " tetrafenilborato de  
2,4,6-tri(4-hidroxifenilo)  
pirilio
- 26) " tetrafenilborato de  
2,4,6-trifeniltiapirilio
- 27) tetrafenilborato de  
difenilo(10-estirilana-  
trilo-9) ciclopropilio

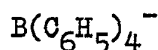




28)



tetrafenilborato de  
difenilo(4-dimetilamino-  
fenilo) ciclopropilio



Las sales representativas comprenden:

- 1) sales de 1-alquilo-2(4)-estirilpiridinio y sus vinílogos
- 2) sales de 1-alquilo-2(4)-(2-furilvinilo) piridinio y sus vinílogos
- 3) sales de N-vinilpiridinio
- 4) sales de N-estirilpiridinio
- 5) polimetinebis(sales de 2(4)-piridinio)
- 6) alquilenobis (sales de estirilpiridinio)
- 7) sales de 2,2'-azobispiridinio
- 8) sales de 4,4'-azobispiridinio
- 9) sales de ciclamonio teniendo un grupo azido
- 10) sales de 4-dialquilaminoestilbeno
- 11) sales de 4-dialquilaminofenilacrilonitrilos
- 12) sales de 4-dialquilaminocinamaldehydos
- 13) sales de glutaconaldehido dianilo
- 14) polímeros de vinilo que llevan grupos de sal de estilbazolio
- 15) sales de azoniaantracino

8.1.69.



- 16) sales de azoniaantracino-díazo-cetona
- 17) sales de piridinio
- 18) sales de quinolinio
- 19) sales de benzotiazolio
- 5 20) sales de 4-dimetilaminobenzal-anilinas
- 21) poli(sales de vinilo-piridinio)
- 22) sales de fosfonio
- 23) sales de ditiolio
- 24) sales de pirilio
- 10 25) sales de tiapirilio
- 26) complejos metálicos de ciclopentadieno, por ejemplo, diciclopentadienilo de hierro, etc.
- 27) sales de dipiridilo
- 28) sales de 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona
- 15 29) sales de 4-hidracinoquinaldina
- 30) sales de p-rosanilina
- 31) poli(sales de 1-viniloxicarbonilmetilenopiridinio)
- 32) cloruro de crotil-trifenilo-fosfonio
- 33) tetrafluoroborato de 2,4,6-trifenilpirilio
- 20 34) bisulfato de difenilenoiodonio
- 35) perclorato de 2,6-bis(p-etoxifenilo)-4-(p-n-amiloxifenilo) tiapirilio

En la práctica de esta invención los compuestos útiles como sensibilizadores son cualquiera de los sen  
25 sibilizadores espectrales que se señalan como ejemplo en la Tabla II. Ya que algunos de los sensibilizadores son colorantes, la clasificación está basada en la clasificación de colorantes descrita en "Organic Chemistry", Vol. III páginas 246-391 por Gilman, publicado por John Wiley  
30 and Son, New York, 1953. También en la clasificación de  
8.1.69.



colorantes descrita en "Synthetic Dyes", Vol. I, Capítulo 5, páginas 241-7 por Venkataraman.

5 Ya que muchos de estos compuestos son inter-  
 10 mediarios orgánicos más bien que colorantes, otras clases  
 amplias son incluidas basadas en uno o más de los grupos  
 funcionales en el sensibilizador. Muchos de los sensibili-  
 zadores tienen varios grupos funcionales y pueden ser cla-  
 sificados en más de una clase. Los ejemplos representati-  
 vos de compuestos de las varias clases que han mostrado  
 15 ser sensibilizadores efectivos en la práctica de esta in-  
 vención están ilustrados en la Tabla II. Otros sensibili-  
 zadores comprenden representantes de las clases más arri-  
 ba mencionadas que son sensibilizadores efectivos en otras  
 aplicaciones fotográficas que no utilizan la plata tal co-  
 mo la sensibilización de fotopolímeros o de fotopolimeri-  
 zación o de fotoconductores orgánicos. Los sensibilizado-  
 res pueden ser incorporados en las soluciones revestidoras  
 en cantidades que fluctúan desde 1 a 100 partes del sensi-  
 bilizador por 100 partes de la sal orgánica de borato.  
 20 Unos límites particularmente útiles son entre 1:10 y 1:50  
 partes del sensibilizador por partes de sal orgánica de  
 borato en peso.

Tabla II

25 Ejemplos de sensibilizadores que son particular-  
 mente efectivos con las sales orgánicas de bora-  
 to

- I. Acridinas
- (a) acridina naranja
  - (b) N-fenilacridona
  - 30 (c) N-feniltioacridona

8.1.69.



- II. Antronas
  - (a) 9-diazo-10-fenantrona
- III. Azinas
  - (a) p-dimetilaminocinamalazina
  - (b) benzo(a)fenotiazina
  - (c) benzo(b)fenoxazina
- IV. Colorantes Azo (y Compuestos Hidrazo)
  - (a) Naranja II
  - (b) Hidrazobenceno
- V. Azometina
  - (a) bromuro de 3,3'-dietilo-4-metiltiocarbocianina
- VI. Hidrocarburos Policíclicos
  - (a) 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno
- VII. Colorantes de Difenilmetano
  - (a) auramina "O"
  - (b) N-(o-clorofenilo)leucauramina
- VIII. Compuestos de Halógenos
  - (a) 2,4,6-tri(tribromometilo)-s-triazina (también clasificada bajo colorantes reactivos de triazina - Ixf más abajo)
- IX. Compuestos Heterocíclicos tales como
  - (a) 1-metilo-2-benzoilmetileno- $\beta$ -naftotiazolina
  - (b) ácido metilo-3-metilo-2-benzotiazolideno dietioacético
  - (c) 4-quinolizona
  - (d) 4-tioquinolizona
  - (e) 1,2-diazaaceantona
  - (f) 2,4,6-tri(tribromometilo)-s-triazina

8.1.69.



X. Sensibilizadores Inorgánicos

- (a) ácido fosfotúngstico
- (b) ácido fosfomolibdico
- (c) acetato crómico
- 5 (d) nitrato cérico-amónico
- (e) cloruro cromoso

XI. Getonas

- (a) 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona
- (b) 4,4'-bis(dimetilamino)tiobenzofenona
- 10 (c) 2,3-difenilindenona

XII. Metina

- (a) perclorato de 4-(flavan-4-ilo-metileno)flavilio
- (b) 2,6-bis(4-β-hidroxi-etoxibencilideno-4-metil-ciclohexanona
- 15 (c) 1,1-diciano-2-metilo-4-fenilo-1,3-butadieno
- (d) perclorato de 2-estirilbenzo(b)pirilio
- (e) 2,5-difurfurilo ciclopentanona

XIII. Nitro

- (a) 5-nitroacenaftenona
- 20 (b) 2,6-dicloro-4-nitroanilina
- (c) perclorato de 2,4,6-tri(4-nitrofenilo)pirilio

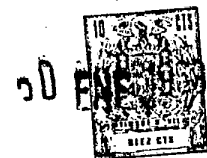
XIV. Sensibilizadores Organo-metálicos

- (a) dicloruro de dicitropentadienilo de titanio
- (b) dicitropentadienilo de hierro
- 25 (c) diperclorato del complejo cúprico de (picolina-1-óxido)<sub>6</sub>

o

perclorato del complejo cúprico de hexapicolina-1-óxido

8.1.69.



- XV. Colorantes de Oxanol
  - (a) 2,6-difenilo-4-tionatiapirona
  - (b) 6-dietilamino-4-metilcoumarina
- XVI. Colorantes de Pirilio
  - 5 (a) fluoroborato de 2,4,6-trifenilpirilio
  - (b) fluoroborato de 2,4,6-trifeniltiapirilio
  - (c) perclorato de 2,6-di(4-etilfenilo)-4-(4-n-ami-  
loxifenilo)-tiapirilio
  - 10 (d) perclorato de 2,6-di(4-etoxifenilo)-4-(4-n-ami-  
loxifenilo)-tiapirilio
  - (e) perclorato de 2,4,6-tri(4-metiltiofenilo)piri-  
lio
- XVII. Quinonas
  - (a) metilantraquinona
- 15 XVIII. Quinonaiminas
  - (a) hidrocloreuro de p-rosanilina
- XIX. Colorantes de Azufre
  - (a) ditiooxamida de N,N-diciclohexilo
- 20 XX. Colorantes de trifenilmetano
  - (a) metil violeta
  - (b) fucsina básica
- 25 XXI. Colorantes de Xanteno
  - (a) eosina
  - (b) eritrosina
  - (c) rodamina B
  - (d) 4',5'-diiodofluoresceina
  - (e) fluoresceina
  - (f) rosa de bengala

30 En el siguiente ejemplo ilustrativo la veloci-  
dad es determinada por un proceso similar al de Minsk et al.  
8.1.69.



(Journal of Applied Polymer Science II, páginas 302-307, 1959). En una serie de pruebas, el procedimiento del artículo citado es seguido exactamente, es decir, llevando a cabo las pruebas a una exposición constante y a una intensidad de luz constante. La velocidad es tomada con relación a un revestimiento standard de poli(cinamato de vinilo).

5

10

15

20

25

30

8.1.69.

En otro grupo de grupo de pruebas las exposiciones son hechas en una máquina "Ozolid Ozamatic", fabricada por la General Aniline and Film Company, teniendo una correa movable de velocidad variable y una fuente de luz que comprende un cátodo seco de 1200 vatios, una lámpara de vapores de mercurio de alta presión de 75 vatios/pulgada (75 vatios/2,5 centímetros) sobre una longitud activa de 16 pulgadas (40 centímetros). El tiempo de exposición puede ser cambiado variando la velocidad de la correa. Por ejemplo, a una velocidad de 2pie/minuto (0,60 metro/minuto), el tiempo de exposición es de cerca de un minuto. Un revestimiento de control no sensibilizado es sometido a prueba al mismo tiempo con cada uno de los revestimientos sensibilizados. Una serie de cada revestimiento sensibilizado y su control son expuestos a la fuente de luz anteriormente descrita a través de una serie de filtros Wratten, cada uno de los cuales transmite una porción diferente del espectro visible y cerca del UV, así que al revelarlos la sensibilidad espectral de cada revestimiento sensibilizado puede ser determinado. Otra serie de cada revestimiento sensibilizado y su control son expuestos a la fuente de luz a través de una escala de densidades graduada a 0,15 que permite una comparación cualitativa de la velocidad fo



tográfica de los diferentes revestimientos. Las variaciones que pueden ser necesarias en la exposición para obtener una reproducción de la escala por cada serie de revestimientos son realizadas por cambios apropiados en la velocidad de la correa.

A menos que la exposición y el procesamiento difieran considerablemente, todos los ejemplos siguientes fueron tratados como se ha descrito más arriba. Los horatos son todos como los señalados en la Tabla I y los sensibilizadores como en la Tabla II.

Ejemplo 1- Tetrafenilborato de p-dimetilaminobencenodiazonio (A1)

Una solución de 23,5g (0,10 mol) de fluoroborato de p-dimetiloaminobencenodiazonio (punto de fusión 149°C) en 200 ml. de metanol y 100 ml de agua y una solución de 34,2g (0,10 mol) de tetrafenilborato de sodio en 100 ml de metanol fueron mezcladas e inmediatamente, el tetrafenilborato amarillo se precipitó. Después de filtrarlo y lavarlo en agua y en metanol, el producto es secado en un desecador al vacío a la temperatura del local. El rendimiento fue

43,0g(92%) punto de fusión: 113-42°C max 377 m $\mu$  (e=45.000)

(con descomposición)

Análisis calculado para  $C_{32}H_{30}BN_3$ : C-82,2; H-6,5; B-2,3;  
N-9,0

Hallado: C-82,5; H-6,4; B-2,5;  
N-9,0

Los revestimientos en torniquete son hechos sobre aluminio graneado de 3% de (A1) en dimetilformamida y expuestos a la luz ultravioleta. Las planchas son revela-



das por frotación con metanol, entonces con un ácido desensibilizador y luego con una tinta litográfica grasienta. Todas son positivas.

Ejemplo 2- Tetrafenilborato de p-dimetilaminobencenodiazonio (Al)

5  
10  
15  
20

Los revestimientos en torniquete son hechos sobre aluminio graneado de 3% de (Al) en dimetilformamida y los sensibilizadores como los señalados en la Tabla II. La proporción sensibilizador: sal de diazonio es de 1:10 o de 1:20 como se especifica más abajo. Las exposiciones, el revelado y las mediciones sensitométricas son hechas como se describió más arriba. Estos revestimientos muestran claramente los amplios límites de la efectividad de los sensibilizadores ya sea con respecto a la velocidad o a la sensibilidad espectral (o ambos) en los elementos que usan el tetrafenilborato de diazonio. Todas estas planchas son reveladas por frotamiento con metanol, entonces con un ácido desensibilizador y luego con una tinta fotográfica grasienta. Todas son positivas excepto aquellas marcadas con un asterisco que son negativas debido a los efectos de la solubilidad de algunos de los sensibilizadores y al hecho de que probablemente algunos de ellos intercambian aniones con el tetrafenilborato de diazonio a medida que se secan los elementos del revestimiento.

8.1.69.

<u>Sensibili- zador</u>	<u>Proporción Sens./Díazo</u>	<u>Imagen Visible</u>	<u>Imagen Lito</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Sens. Espectral</u>
ninguno	0:1	fotorrevelada	positiva	50	260-440 m $\mu$
Ia	1:20	blanqueada	negativa	350	280-540 m $\mu$
Ib	1:20	fotorrevelada	positiva	350	280-500 m $\mu$
Ic	1:20	fotorrevelada	positiva	350	280-520 m $\mu$
IIa	1:20	fotorrevelada	positiva	350	280-480 m $\mu$
IIIa	1:20	blanqueada	positiva	450	300-580 m $\mu$
IIIb	1:20	fotorrevelada	positiva	450	290-550 m $\mu$
IIIc	1:20	fotorrevelada	positiva	110	290-530 m $\mu$
IVa	1:20	blanqueada	positiva	180	290-480 m $\mu$
IVb	1:20	fotorrevelada	positiva	350	280-440 m $\mu$
Va	1:20	blanqueada	positiva	50	290-530 m $\mu$
VIa	1:20	blanqueada	positiva	110	290-500 m $\mu$
VIIa	1:20	blanqueada	positiva	450	280-500 m $\mu$
VIIb	1:20	blanqueada	positiva	250	280-520 m $\mu$
VIIIa	1:20	fotorrevelada	positiva	450	290-500 m $\mu$



8.1.69.

<u>Sensibili- zador</u>	<u>Proporción Sens./Diazo</u>	<u>Imagen Visible</u>	<u>Imagen Lito</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Sens. Espectral</u>
IXa	1:10	fotorrevelada	positiva	200	290-500 m $\mu$
IXb	1:10	fotorrevelada	positiva	300	280-500 m $\mu$
IXc	1:10	fotorrevelada	positiva	100	280-460 m $\mu$
IXd	1:10	fotorrevelada	positiva	300	280-490 m $\mu$
IXe	1:20	fotorrevelada	positiva	350	280-490 m $\mu$
Xa	1:20	fotorrevelada	negativa	80	300-470 m $\mu$
Xb	1:20	fotorrevelada	negativa	250	280-540 m $\mu$
Xc	1:20	fotorrevelada	positiva	45	280-450 m $\mu$
Xd	1:20	fotorrevelada	positiva	80	280-480 m $\mu$
Xe	1:20	blanqueada	positiva	80	280-480 m $\mu$
XIa	1:10	fotorrevelada	positiva	300	290-460 m $\mu$
XIb	1:20	blanqueada	positiva	110	280-540 m $\mu$
XIc	1:20	fotorrevelada	positiva	250	280-480 m $\mu$
XIIa	1:20	fotorrevelada	positiva	70	280-530 m $\mu$
XIIb	1:20	fotorrevelada	positiva	30	280-520 m $\mu$



8.1.69.

Sensibili- zador	Proporción Sens./Diaz	Imagen Visible	Imagen Lito	Velocidad	Sens. Espectral
XIIc	1:20	fotorrevelada	positiva	100	280-450 m $\mu$
XIIId	1:20	fotorrevelada	positiva	100	280-500 m $\mu$
XIIIa	1:20	fotorrevelada	positiva	70	280-530 m $\mu$
XIIIb	1:20	fotorrevelada	positiva	120	280-450 m $\mu$
XIIIc	1:20	fotorrevelada	positiva	90	280-550 m $\mu$
XIVa	1:10	blanqueada	positiva	100	280-430 m $\mu$
XIVb	1:20	blanqueada	positiva	110	280-500 m $\mu$
XIVc	1:20	blanqueada	negativa	180	280-440 m $\mu$
XVa	1:10	fotorrevelada	positiva	300	280-490 m $\mu$
XVb	1:20	fotorrevelada	positiva	350	290-480 m $\mu$
XVIa	1:10	fotorrevelada	positiva	300	290-470 m $\mu$
XVIb	1:20	blanqueada	positiva	80	280-500 m $\mu$
XVIc	1:10	blanqueada	positiva	150	290-500 m $\mu$
XVIId	1:10	blanqueada	positiva	400	290-560 m $\mu$
XVIe	1:10	blanqueada	positiva	150	290-600 m $\mu$

55



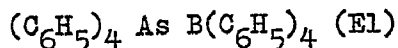
8.1.69.

<u>Sensibili- zador</u>	<u>Proporción Sens./Díaz</u>	<u>Imagen Visible</u>	<u>Imagen Lito</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Sens. Espectral</u>
XVIIa	1:10	fotorrevelada	positiva	200	280-480 m $\mu$
XVIIIa	1:10	blanqueada	positiva	30	280-540 m $\mu$
XIXa	1:20	blanqueada	positiva	350	290-440 m $\mu$
XXa	1:20	blanqueada	positiva	80	290-440 m $\mu$
XXIa	1:10	blanqueada	positiva	50	290-460 m $\mu$
XXIb	1:10	blanqueada	positiva	50	290-450 m $\mu$
XXIc	1:10	blanqueada	positiva	150	290-450 m $\mu$
XXId	1:10	blanqueada	positiva	100	290-500 m $\mu$





Ejemplo 3- -Tetrafenilborato de tetrafenil-arsénico

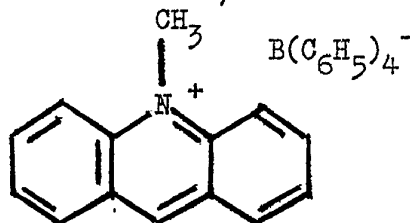


5 El tetrafenilborato de tetrafenil-arsénico es  
preparado haciendo reaccionar el cloruro con un exceso de  
tetrafenilborato de sodio en agua. El tetrafenilborato  
blanco se precipita y es filtrado y secado. Punto de fu-  
sión 292-60C. Muestras de revestimientos de 3% del tetrafenil  
borato en dimetilformamida y 0,3% del sensibilizador son  
10 hechos sobre planchas de aluminio graneado. Estas plan-  
chas son expuestas a una lámpara de resonancia de cuarzo  
(90% de emisión a 2537 Å) usando una escala de densidades  
de aluminio en sílice fundida como modelo de prueba. Las  
planchas son reveladas por frotamiento con una solución  
15 acuosa al 10% de fosfato trisódico, entonces con una solu-  
ción acuosa al 10% de isopropanol, con un ácido desensibi-  
lizador y con una tinta litográfica grasienta. Ellas son  
para el proceso positivo y las porciones no destruidas  
por la tinta aceptadora de luz. Ambos sensibilizadores  
20 IXd y XVID muestran un aumento de 1,5-2,0 veces en la ve-  
locidad efectiva. Un modelo compuesto de listas de papel  
negro pegadas directamente sobre tiras de aluminio expues-  
to análogamente sin ningún cristal o base pelicular inter-  
puesto, muestra claramente la sensibilización efectiva en  
25 la velocidad de fotodescomposición del tetrafenilborato  
por los sensibilizadores IXd y XVID.

Ejemplo 4- -Tetrafenilborato de 10-metilacridinio (DI).

$\lambda_{\text{max}}$  340, 347, 348 m $\mu$

5



10

15

20

El tetrafenilborato naranja insoluble en agua fue preparado partiendo del cloruro. Punto de fusión 194-5°C. Aplicado como revestimiento como en el ejemplo anterior y expuesto a través de una serie de filtros Wratten como se describió más arriba, los revestimientos son revelados por frotamiento con una solución acuosa al 10% de isopropanol, seguido por un ácido desensibilizador y una tinta litográfica grasienta. Todas son para el proceso positivo y producen imágenes excelentes cuando una transparencia positiva de líneas y tonos es usada en la exposición. La tabla siguiente señala el sensibilizador (de la Tabla II), las velocidades relativas con el control como 1,5<sup>m</sup>, y la extensión espectral comparada con un control de 400 m $\mu$ .

8.1.69.

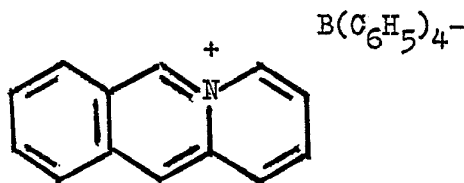


<u>Sensibilizador</u>	<u>Velocidad<sup>m</sup></u>	<u>Ext. espectral</u>
control no sensibilizado	1,5	280-400 m $\mu$
IXa	6,0	280-530 m $\mu$
IXb	6,0	280-530 m $\mu$
5 IXc	6,0	280-490 m $\mu$
IXd	4,0	280-530 m $\mu$
XVIIa	3,0	280-460 m $\mu$
XIIe	4,0	280-460 m $\mu$
XVIb	5,0	280-430 m $\mu$
10 XVIIa	4,0	280-550 m $\mu$
XIb	4,0	280-620 m $\mu$

<sup>m</sup>Número de grados de densidades 0,15 producidas por revelado en solvente mediante la exposición por 1 minuto a una lámpara de mercurio de alta presión de 1200 vatios.

Ejemplo 5- -Tetrafenilborato de acridizinio (D2).  $\lambda_{max}$   
352, 370, 399 m $\mu$

20



25

Para comparar la efectividad de sensibilización del tetrafenilborato de un puente de nitrógeno cuaternario con el de un perinitrógeno cuaternario en un compuesto afín, el tetrafenilborato fue preparado por la reacción del bromuro de 10a-acridizinio con tetrafenilborato de sodio en una solución de agua-metanol obteniéndose un rendimiento de 96%. Punto de fusión 262-5°C. Aplicada como re-

30

8.1.69.



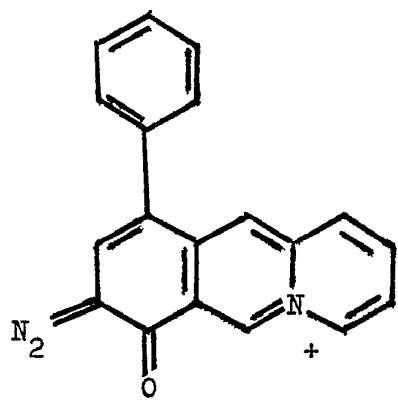
vestimiento y expuesta como en el Ejemplo 4, la sal de acridizinio es un poco menos sensible a la luz que la sal de acridinio. La sensitometría es dada a continuación como en el Ejemplo 4.

	<u>Sensibilizador</u>	<u>Velocidad<sup>m</sup></u>	<u>Ext. espectral</u>
5	control	0,5	280-400 m $\mu$
	IXa	3,0	280-530 m $\mu$
	IXb	6,0	280-530 m $\mu$
	IXc	3,0	280-400 m $\mu$
10	IXd	2,0	280-420 m $\mu$
	XVIIa	6,0	280-400 m $\mu$
	XIIe	0,5	280-400 m $\mu$
	XVIb	3,5	280-430 m $\mu$
	XVIa	2,0	280-540 m $\mu$
15	XIb	2,0	280-550 m $\mu$
	XXIb	4,0	280-600 m $\mu$

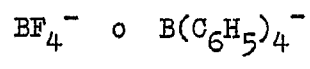
Ejemplo 6- -Tetrafenilborato de 8-fenilo-6-diazo-5-oxo-4a-azonia-antraceno (B1)

20

25



30



8.1.69.



Una comparación es hecha de la sensibilización de una azonia-diazo-cetona, tanto como el fluorobato original y como el tetrafinilborato, aplicándolos como revestimiento con una serie de sensibilizadores (Tabla II) sobre aluminio graneado. Las soluciones revestidoras están compuestas de 2% del compuesto de azonia y 0,2% del sensibilizador en dimetilformamida. Los revestimientos del fluoroborato son expuestos a través de una escala de densidades de 0,15 y a través de una serie de filtros Wratten a 2 pie/minuto (60 centímetros/minuto) en una máquina como se describió en los ejemplos anteriores. Son revelados en agua caliente y los datos son obtenidos de los grados de densidades que son fotorrevelados. Los fotoproductos son alcohol soluble y no es práctico entintar las planchas. Algunos de los sensibilizadores dan fotoproductos colorados así que los resultados en algunos casos pueden ser la suma de dos fotoreacciones independientes en vez de la sensibilización de uno por el otro.

El tetrafenilborato insoluble en agua es preparado añadiendo tetrafenilborato de sodio a una solución del fluoroborato en dimetilformamida y aplicando como revestimiento el producto sin aislarlo. Sin un ligador polimérico, puede ser usado para hacer un sistema litográfico para proceso negativo excelente si es revelado en metanol. Los revestimientos sensitométricos del tetrafenilborato son expuestos la mitad del tiempo de la exposición del fluoroborato y las medidas obtenidas son aquellas que se refieren a la insolubilidad, revelado y entintado.

8.1.69.

8.1.69.

Sensibilizador	Fluoroborato a 2 pie/min.		Tetrafenilborato a 4 pie/min	
	Grados fotorrevelados	Ext. Espectral a	Grados insolubles	Ext. Espectral a
control	3,0	530 m $\mu$	8,0	470 m $\mu$
IXb	4,0	550 m $\mu$	6,0	530 m $\mu$
IXc	3,0	530 m $\mu$	7,0	530 m $\mu$
IXd	3,0	530 m $\mu$	7,5	500 m $\mu$
XIb	5,0	530 m $\mu$	9,0	600 m $\mu$
XVII d	4,0	530 m $\mu$	7,5	550 m $\mu$
XVIIa	4,0	530 m $\mu$	8,5	470 m $\mu$
XXIb	5,0	600 m $\mu$	8,0	550 m $\mu$
XXIc	3,0	560 m $\mu$	6,1	560 m $\mu$





Ejemplo 7- -Tetrafenilboratos de diazonio

Los tetrafenilboratos de diazonio de los compuestos señalados en la parte (a) de la Tabla I todos son preparados de igual manera que la descrita en el Ejemplo

5 1. Las sales originales son fluoroboratos o sales dobles de cloruro de zinc. Todas son para proceso positivo y pueden ser sensibilizadas como en el Ejemplo 2. Para poder comparar el comportamiento fotoquímico de un tetrafenilborato de diazonio con el del fluoroborato, ambos, el tetra

10 fenilborato y el fluoroborato de (Al) son disueltos en sulfóxido de dimetilo y acoplados inmediatamente al añadir el perclorato de 2,4-difenilo-6-metilpirilio para formar un colorante verdoso. Cuando son aplicadas como revestimiento sobre papel o sobre aluminio, ambos colorantes

15 se blanquean al ser expuestos a la luz, aunque el tetrafenilborato reacciona más rápido. Cuando las dos sales son mezcladas con 2,3-dihidroxinaftaleno y aplicadas como revestimiento sobre papel y expuestas, ambas dan un imagen

20 fotorrevelada de color violeta pálido en las áreas expuestas y cuando los papeles son expuestos a una solución acuosa de amoníaco, las áreas no expuestas se acoplan para formar un colorante de color violeta intenso característico de un sistema diazo. En este caso, el fluoroborato reacciona más rápido debido a que el tetrafenilborato es mucho

25 menos soluble en agua. Esto muestra que el tetrafenilborato se acoplará bajo ambas condiciones la básica y la ácida. Un revestimiento del mismo tetrafenilborato en una resina de poli-(butiral-vinilo) da el fotorrevelado color violeta al ser expuesto a la luz y la insolubilización del polímero en las áreas expuestas. En este sentido, se

30

8.1.69.



comporta de igual manera que las otras sales de diazonio.

Ejemplo 8- -Tetrafenilboratos de nitrógeno cuaternado con un grupo azida.

5 Una solución de 3,64 g (0,01 mol) de ioduro de 4'-azido-1-metilo-2-estirilpiridinio en 110 ml. de metanol, 20 ml de agua y 20 ml de acetonitrilo es añadida a una solución de 3,42 g (0,01 mol) de tetrafenilborato de sodio en 40 ml de metanol y 10 ml de agua. Un precipitado denso color naranja se formó inmediatamente. Es lavado  
10 con agua, filtrado y secado obteniéndose un rendimiento de 5,23 g (94%) (Cl). Punto de fusión 165-62C.

Una solución de 3% (Cl) en dimetilformamida es aplicada como revestimiento en torniquete sobre planchas de aluminio graneado. Los sensibilizadores son añadidos  
15 a otros revestimientos a 0,3% en la solución revestidora. Estos revestimientos son expuestos y valorados como en el Ejemplo 2. Son revelados en metanol, reducidos con un ácido desensibilizador y entintados con una tinta grasienda. Todos los revestimientos son para el proceso negativo  
20 ya que los fotoproductos en estos casos son menos solubles en la solución procesadora que las áreas no expuestas. Sin embargo, es aparente que estas sales que tienen azida son capaces de ambas sensibilizaciones, la velocidad y la espectral cuando son convertidas a los tetrafenilboratos en la práctica de esta invención. El hecho que  
25 estos y algunos de los otros tetrafenilboratos son para el proceso negativo en vez de para el proceso positivo usual no impide de que sean sensibilizados.

8.1.69.



<u>Sensibilizador</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Ext. espectral a</u>
control	250	450 m $\mu$
IXa	1000	490 m $\mu$
IXb	1410	530 m $\mu$
5 IXc	447	470 m $\mu$
IXd	710	530 m $\mu$
XVIa	250	500 m $\mu$
XVIIa	790	500 m $\mu$

10 El tetrafenilborato del ioduro de 4'-azido-1-metilo-2-estirilo-quinolinio es preparado y se ha encontrado que es efectivo como un material litográfico para el proceso negativo.

Ejemplo 9- Resina de diazonio (A11)

15 Una solución al 3% de la resina de p-diazodifenilamina y formaldehído como el fluoroborato, es preparada en sulfóxido de dimetilo conteniendo 10% de agua. Parte de la solución es aplicada como revestimiento en torniquete sobre aluminio graneado como un control (A).

20 Un exceso de tetrafenilborato de sodio es añadido a la solución restante y la mezcla es calentada ligeramente. Una muestra de esta solución da un precipitado cuando se vierte en agua indicando la conversión de la resina al tetrafenilborato. Muestras de esta solución son de igual manera aplicadas como revestimiento en torniquete sobre aluminio sin sensibilizador y con 0,3% de unos pocos de los sensibilizadores señalados en la Tabla II. Todas las planchas son expuestas por diez segundos a una lámpara de mercurio de alta presión de 1200 vatios bajo una transparencia positiva y también bajo una serie de filtros Wratten. La

30 8.1.69.



plancha (A) es para el proceso negativo si es revelada con agua o con agua y metanol en la proporción de 1:1 seguido por el tratamiento con un ácido desensibilizador y una tinta litográfica grasienta. La plancha (B) y los otros revestimientos de tetrafenilborato son todos para el proceso positivo si son reveladas con metanol y para el proceso negativo si son reveladas con acetona. También pueden ser tratadas con un reductor ácido y entintadas para obtener las planchas litográficas. Todas las planchas de tetrafenilborato muestran cerca de 1,5 veces la velocidad de la plancha de fluoroborato. Todas las planchas sensibilizadas de tetrafenilborato muestran sensibilización espectral. La extensión de la sensibilización espectral es mostrada a continuación.

15	<u>Plancha</u>	<u>Sensibilizador</u>	<u>Sens. espectral</u>	<u>Observaciones</u>
	(A)	ninguno	290-440 m $\mu$	fluoroborato
	(B)	ninguno	290-440 m $\mu$	tetrafenilborato
	(C)	XVIId	290-550 m $\mu$	tetrafenilborato
	(D)	IXd	290-520 m $\mu$	tetrafenilborato
20	(E)	XXIb	290-570 m $\mu$	tetrafenilborato

Este ejemplo muestra que las resinas de diazo no pueden ser sensibilizadas eficazmente al espectro visible convirtiéndolas al tetrafenilborato. También es posible usar la resina de tetrafenilborato como un sistema litográfico positivo o como un sistema litográfico negativo.

25 Ejemplo 10- -Tetrafenilborato de hexamina cobáltica (E2)  
 $((\text{NH}_3)_6 \text{Co})^{+++} (\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_3^-$  --Punto de fusión  
116-7°C

30  
8.1.69.

Una solución de 2,0 g (0,0076 mol) de cloruro



de hexamina cobáltica en 100 ml de agua es añadida a una solución de 7,7 g (0,25 mol) de tetrafenilborato de sodio en 30 ml de agua. Un material de un color naranja brillante se precipita y después de filtrarlo y lavarlo en agua es secado obteniéndose un rendimiento de 6,6 g (89%) del tetrafenilborato (E2). Este material, cuando aplicado como revestimiento sobre aluminio graneado, expuesto, y luego revelado en una solución acuosa al 10% de isopropanol después con un ácido desensibilizador y una tinta litográfica grasienta, da unas planchas litográficas para el proceso negativo excelentes. Revestimientos de 3% de este tetrafenilborato y 0,3% de sensibilizador en dimetilformamida son hechos sobre aluminio graneado. Estos son expuestos por 1 minuto a una lámpara de mercurio de alta presión de 1200-watios usando una escala de densidades de 0,15 y una serie de filtros Wratten. Las planchas son reveladas como se describió más arriba y los datos sensitométricos están resumidos a continuación.

	<u>Plancha</u>	<u>Sensibilizador</u>	<u>Grados insolubles</u>	<u>Sens. espectral</u>
20	(A)	ninguno	0,5	290-430 m $\mu$
	(B)	IXa	5,0	290-450 m $\mu$
	(C)	XIb	4,0	290-600 m $\mu$
	(D)	IXb	5,0	290-450 m $\mu$
	(E)	IXc	5,0	290-440 m $\mu$
25	(F)	IXd	3,0	290-450 m $\mu$
	(G)	XIIe	6,0	290-450 m $\mu$
	(H)	XVIIa	1,0	290-400 m $\mu$
	(I)	XVIb	9,0	290-550 m $\mu$

8.1.69.



Ejemplo 11

La siguiente tabla resume los revestimientos hechos de cada uno de los tetrafenilboratos señalados en la Tabla I, útiles en la práctica de esta invención. Si  
5 son para el proceso positivo o para el proceso negativo depende de las solubilidades relativas de las áreas no ex puestas y de las áreas expuestas al sistema de solventes usado en el revelado. La mayoría son para el proceso posi  
10 tivo. Solamente unos pocos son para el proceso negativo y algunos pueden ser revelados para dar planchas positivas o negativas si el revelado se hace como se especifica.

Las varias soluciones reveladoras son descri-  
tas a continuación:

- (a) 10% de isopropanol en agua
- 15 (b) metanol
- (c) ácido desensibilizador (libre de goma)
- (d) agua
- (e) acetona
- (f) tinta para frotar (como la Sinclair y Valentine Sol.  
20 No. 50)
- (g) 10% de isopropanol, 10% de metanol, 80% de agua
- (h) 10% de fosfato trisódico en agua

8.1.69.

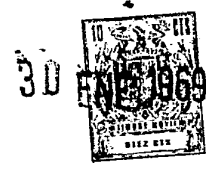


Tabla III

(A) Sales de diazonio

	<u>Compuesto</u>	<u>Positivo</u>	<u>Negativo</u>
	1	b,c,f	-----
5	2	b,c,f	-----
	3	b,f	a,f
	4	b,c,f	-----
	5	b,c,f	a,c,f
	6	b,f	-----
10	7	b,f	-----
	8	-----	a,c,f
	9	a,f	-----
	10	c,f	d,f
	11	b,c,f	e,b,c,f

15 (B) Azonía-diazo-cetonas

<u>Compuesto</u>	<u>Positivo</u>	<u>Negativo</u>
1	-----	a,c,f

(C) Sales de nitrógeno cuaternarias teniendo azidas

	1	-----	b,c,f
20	2	-----	b,c,f
	3	-----	c,f

(D) Tetrafenilboratos de nitrógeno

	1	a,c,f	-----
	2	b,c,f	-----
25	3	b,c,f	-----
	4	-----	b,c,f
	5	a,c,f	-----
	6	-----	a,c,f
	7	-----	a,c,f
30	8	-----	a,f,c

8.1.69.



	9	a,f,c	-----
	10	-----	a,f,c
	11	b,c,f	a,f
	12	b,f	b,c,f
5	<u>(E) Otros tetrafenilboratos "onio"</u>		
	1	h,a,c,f	-----
	2	-----	a,c,f
	3	b,c,f	-----
	4	-----	a,c,f
10	5	a,c,f	-----
	6	a,f	-----
	7	-----	a,f
	8	a,f,c	-----
	9	b,c,f	-----
15	10	d,f	-----
	11	d,f	-----
	12	d,f	-----
	13	a,c,f	-----
	14	a,c,f	-----
20	15	a,c,f	-----
	16	-----	g,f,c
	17	-----	g,f,c
	18	a,f,c	-----
	19	a,f	-----
25	20	a,f,c	-----
	21	a,f	-----
	22	a,f,c	-----

8.1.69.



<u>Compuesto</u>	<u>Positivo</u>	<u>Negativo</u>
23	d,f	-----
24	a,f,c	-----
25	a,f,c	-----
26	c,f	-----
27	a,f	-----
28	a,f	-----

5

Ejemplo 12- -Tetratolilborato de p-dimetilaminobenceno diazonio

10

El tetratolilborato es preparado haciendo reaccionar cantidades equivalentes de fluoroborato de p-dimetilaminobenceno diazonio con tetratolilborato de litio en solución acuosa al 20% de metanol. El precipitado amarillo del tetratolilborato es filtrado, lavado y secado. (Punto de fusión 98°C con descomposición).

15

Los revestimientos en torniquete son hechos de 3% del tetratolilborato de diazonio en dimetilformamida sobre planchas de aluminio graneado. Unos pocos revestimientos son hechos con sensibilizadores, añadidos a las soluciones revestidoras al 0,3%. Estos están descritos en la Tabla II. Estos revestimientos son expuestos en una máquina a tres pie/minuto (180 cm/min). Todos ellos forman imágenes blanqueadas en las áreas expuestas. Si son revelados por frotamiento con una solución acuosa al 10% de isopropanol, entonces con un ácido desensibilizador y luego con una tinta grasienta de frotar, todos son para el proceso positivo pero si es usada agua caliente seguido por la tinta y luego el ácido, se obtienen planchas para el proceso negativo. La sensibilidad espectral de las

20

25

30  
8.1.69.



planchas es extendida como se indica a continuación: control (a 440 m $\mu$ ), IIIa (a 550 m $\mu$ ), XIb (a 540 m $\mu$ ) y XXIb (a 630 m $\mu$ ).

5 El tetratolilborato en este caso es más soluble en alcohol que el tetrafenilborato. Puede ser revelado para dar imágenes litográficas positivas o negativas.

Ejemplo 13- -Trifenilcianoborato de p-dimetilaminobenceno diazonio

10 El trifenilcianoborato es preparado reaccionando cantidades equivalentes de fluoroborato de p-dimetilaminobenceno diazonio con trifenilcianoborato de sodio en una solución de 20% de metanol en agua. El producto amarillo es filtrado, lavado y secado. (Punto de fusión 135°C con descomposición).

15 Los revestimientos son hechos del trifenilcianoborato en dimetilformamida sobre planchas de aluminio como se describió en el Ejemplo 12. Generalmente, las planchas resultantes son para el proceso positivo, pero si son sobre-expuestas entonces son para el proceso negativo. En algunos casos en donde los revestimientos son expuestos a través de una serie de filtros Wratten, una imagen para el proceso negativo es obtenida con los revestimientos expuestos a través de los filtros que transmiten radiación en las regiones del espectro a las cuales los revestimientos presentan un alto grado de sensibilidad, mientras que una imagen para el proceso positivo es obtenida con revestimientos expuestos a través de los filtros que transmiten radiación en las regiones del espectro a las cuales los revestimientos son sensibles solamente al mínimo.

20  
25  
30



1969

La máxima sensibilidad de esta sal es alrededor de 370 m $\mu$  así que las exposiciones también son hechas usando lámparas incandescentes de tungsteno con poca emisión ultravioleta. Esto combinado con los filtros Wratten que solo transmiten una franja del espectro visible muestra claramente la sensibilización espectral eficaz que las exposiciones a fuentes ricas en ultravioleta no muestran. La tabla que más abajo aparece muestra la eficiencia de cada sensibilizador a través de los varios filtros Wratten como determinado por una imagen litográfica entintada. El número de (+) indica la intensidad relativa de la imagen. Donde son usados los (-), las imágenes son para el proceso negativo. Todas son frotadas con isopropanol, un ácido desensibilizador y una tinta grasienta.

Los colorantes de fluoresceína generalmente parecen ser eficaces como sensibilizadores espectrales con este trifenilcianoborato de diazonio. Ambos, el tetra-tolilborato y el trifenilcianoborato de esta sal son menos estables, térmicamente y fotográficamente que el tetra-trafenilborato. Ambas sales son más solubles en alcohol y son hidrolizadas y descompuestas en ácido más rápidamente que el tetrafenilborato.

8.1.69.

8.1.69.

Tabla IV

Sensibilización espectral del  
Trifenilcianoborato de p-dimetilaminobenceno diazonio

Filtro Wratten #

Rev. (1)	Sens. (2)	Trans- mite			32	23A	Imagen	Lito
		> 510 m $\mu$	470- 620 m $\mu$	360- 540 m $\mu$				
A	ninguno		58	47	32	23A		P/N <sup>Ⓢ</sup>
B	IIIa	++	++	+++	+++	+	BO <sup>Ⓢ</sup>	P/N
C	IX b	++	+++	--	--		PO <sup>Ⓢ</sup>	P/N
D	XI b	+	+	+++	---	+	PO	P/N
E	XVIII b	+	+	++	---		BO	P/N
F	XXI a	++	++	+++	---		BO	P/N
G	XXI b	+++	+++	+++	+++	+	BO	P
H	XXI c	+++	+++	+++	---	++	PO	P/N
I	XXI e	++	+-	+	---			P/N
J	XXI f	+	+++	+++	+++	+	BO	P



1969



(1) Revestimiento

(2) Sensibilizador

■ P/N = Para el proceso positivo y para el proceso negativo

- 5 BO = Blanqueada  
PO = Fotorrevelada  
P = Para el proceso positivo

#### Ejemplo 14

10 A una solución de 1,42 g (0,005 mol) de  $\beta$ - $\beta'$ -  
fenilenobis-(2-vinilpiridina) en 40 ml de dimetilformamida  
a 100°C se le añade un exceso de una solución acuosa al 5%  
de ácido clorhídrico para formar el dihidrocloruro de la  
15 base, después de lo cual una solución de 3,4 g (0,01 mol)  
de tetrafenilborato de sodio en 20 ml de agua es añadida pa  
ra precipitar el tetrafenilborato color naranja correspon  
diente que es entonces recogido en un filtro.

Una solución al 3% de la sal de tetrafenilbo  
20 rato en dimetilformamida es aplicada como revestimiento so  
bre una plancha de aluminio graneado y el revestimiento se  
co es expuesto a través de un negativo tramado por 5 minutos  
a una lámpara de luz solar General Electric RS a una dis  
tancia de 10 pulgadas (25 cm.). La plancha expuesta es re  
25 velada por frotamiento con una solución acuosa al 5% de fos  
fato trisódico seguido por el tratamiento con un ácido de  
sensibilizador y una tinta litográfica, obteniéndose una  
plancha para proceso positivo excelente, apropiada para  
usarse en una prensa "offset."

#### Ejemplo 15

30  
8.1.69.

2,2'-Azopiridina es cuaternada con etilenobis



(cloruro de oxi-metileno) y la sal resultante es convertida al tetrafenilborato correspondiente de la misma manera como es el dihidrocloruro en el Ejemplo 14. Un revestimiento del tetrafenilborato sobre aluminio graneado, preparado, expuesto y procesado de la misma manera como el revestimiento en el Ejemplo 14 da una plancha litográfica excelente para el proceso positivo.

#### Ejemplo 16

El perclorato de 5,6-dihidroxi-4a-azoniaantraceno, preparado por el método de Fields et al, J. Org. Chem., 30, 252 (1965), es oxidado con una solución acuosa de ácido nítrico a nitrato de 5,6-dioxo-4a-azoniaantraceno que es convertido al tetrafenilborato correspondiente por el método descrito en el Ejemplo 14.

Una solución al 3% del tetrafenilborato resultante en dimetilformamida es aplicada como revestimiento en torniquete sobre una plancha de aluminio graneado y el revestimiento seco es expuesto a través de un negativo tramado por 5 minutos a una lámpara de luz solar General Electric RS a una distancia de 10 pulgadas (25 cm.). El revelado por frotamiento de la plancha expuesta con una solución acuosa al 5% de fosfato trisódico seguido por el tratamiento con un ácido desensibilizador y una tinta litográfica da una plancha litográfica excelente para el proceso positivo.

Un revestimiento similar del perclorato de 5,6-dioxo-4a-azoniaantraceno original, expuesto y procesado de la misma manera, da también una plancha litográfica para el proceso positivo pero la imagen es menos sensible a la tinta.

30  
8.1.69.



### Ejemplo 17

El bromuro de 5,6-Dihidroxi-8-fenilo-4a-azoniaantraceno preparado por el método de Fields et al, J. Org. Chem., 30, 252 (1965), es oxidado con una solución acuosa de ácido nítrico a nitrato de 8-fenilo-4a-azoniaantraceno-5,6-diona.

Una mezcla de nitrato de 8-fenilo-4a-azoniaantraceno-5,6-diona (34,8 g) y p-toluenosulfonilhidracida (35 g) es disuelta en 100 ml de metanol que ha sido saturado con cloruro de hidrógeno. Después de permanecer a la temperatura autógena por 15 minutos, la solución roja es diluida con 200 ml de agua y 50 ml de ácido fluorobórico para obtener el tetrafluoroborato de 6-diazo-5-oxo-8-fenilo-4a-azoniaantraceno como un producto amarillo cristalino que es recogido después de enfriar la mezcla durante 2 horas a -20°C.

Una solución al 3% de tetrafluoroborato de 6-diazo-5-oxo-8-fenilo-4a-azoniaantraceno en dimetilformamida es tratada con un equivalente de tetrafenilborato de sodio a 50°C por cerca de 5 minutos y la solución resultante es aplicada como revestimiento sobre una plancha de aluminio graneado por medio de un torniquete. La plancha revestida después de seca, es expuesta y procesada de la misma manera como en el Ejemplo 16 para obtener una plancha litográfica para el proceso positivo.

### Ejemplo 18

Una solución de 0,5 g de poli(cloracetato de vinilo) y 1,0 g de 4'-metoxi-4-estilbazol en 20 g de dimetilformamida es calentada a 75°C por 15 minutos y la solución resultante se vierte en éter dietílico para precipitar

30  
8.1.69.



1967

el producto polimérico. Una muestra del producto polimérico es disuelta en dimetilformamida y tratada con una cantidad equivalente de tetrafenilborato de sodio y la solución resultante es aplicada como revestimiento sobre una plancha de aluminio graneado. El revestimiento resultante es expuesto y procesado de la misma manera como los revestimientos en los ejemplos anteriores para obtener una imagen litográfica positiva.

Un revestimiento preparado del polímero cuaternario original que no ha sido tratado con el tetrafenilborato de sodio también produce una plancha litográfica para el proceso negativo pero la imagen positiva que se obtiene es menos sensible a la tinta.

#### Ejemplo 19

Una solución al 3% de trifenilfosfonio-2-p-nitrofenilazociclopentadienilido en dimetilformamida es tratada con un equivalente de ácido clorhídrico concentrado y un equivalente de tetrafenilborato de sodio y la solución resultante es aplicada como revestimiento en torniquete sobre una plancha de aluminio graneado. La plancha seca es entonces expuesta a través de un negativo fotográfico por 10 minutos a una lámpara de luz solar General Electric RS a una distancia de 10 pulgadas (25 centímetros) revelada en una solución acuosa al 5% de fosfato trisódico, tratada con un ácido desensibilizador, barnizada y entintada para obtener una imagen litográfica positiva.

#### Ejemplo 20

Una composición para revestimiento preparada reaccionando una solución al 3% de dicloruro del ciclopen-8.1.69.



1957

tadienilo de titanio en dimetilformamida con un exceso de tetrafenilborato de sodio a 50°C es aplicada como revestimiento sobre una plancha de aluminio graneado y secado. El revestimiento es entonces expuesto a través de un negativo tramado por 10 minutos a una lámpara de luz solar General Electric RS a una distancia de 10 pulgadas (25 centímetros), revelado con un ácido desensibilizador y entintado para producir una imagen litográfica negativa.

Un revestimiento similar de tetrafenilborato del ciclopentadienilo de cobalto expuesto de la misma manera, revelado en agua y entintado, también da una imagen litográfica negativa.

#### Ejemplo 21

Una solución al 3% de bisulfato de 4-(4-metilfenilo)-1,2-ditioilo en dimetilformamida reacciona con un exceso de tetrafenilborato de sodio en la presencia de una traza de ácido clorhídrico. La solución resultante es aplicada como revestimiento sobre una plancha de aluminio graneado y el revestimiento seco es expuesto a través de un negativo tramado por 10 minutos a una lámpara de luz General Electric RS a una distancia de 10 pulgadas (25 centímetros), revelado en agua y entintado para dar una imagen litográfica positiva.

#### Ejemplo 22

Una solución al 2% de 1,4-xililenobis (bromuro de 4'-metoxi-4-estirilpiridinio) reacciona con un exceso de tetrafenilborato de sodio calentándola brevemente a 40°C con agitación. El tetrafenilborato formado no es aislado antes de ser aplicado como revestimiento pero una muestra de la mezcla, producto de la reacción al ser ver-

30  
8.1.69.



5 tida en agua da un precipitado amarillo. La mezcla, pro-  
ducto de la reacción es aplicada como revestimiento en  
torniquete sobre una plancha de aluminio graneado y la  
plancha seca es entonces expuesta a través de una transpa-  
rencia positiva a una lámpara de luz solar General Elec-  
tric RS por 4 minutos a una distancia de 10 pulgadas (25  
centímetros). La plancha expuesta es revelada en una solu-  
ción acuosa diluída de fosfato trisódico y luego en agua.  
Entonces es tratada con un ácido desensibilizador y entin-  
10 tada con una tinta litográfica obteniéndose una plancha ex-  
celente para el proceso positivo. La sensibilidad espec-  
tral de la plancha es extendida de 300-470 m $\mu$ .

#### Ejemplo 23

15 Una solución al 2% de la sal doble de cloruro  
de 2,5-dietoxi-4-(p-tolilmercapto)-benceno diazonio y clo-  
ruro de zinc en dimetilformamida es aplicada como revesti-  
miento en torniquete sobre una plancha de aluminio granea-  
do. Expuesta por 5 minutos a través de una transparencia  
positiva a una lámpara de luz solar General Electric RS a  
20 una distancia de 10 pulgadas (25 centímetros) y revelada  
en una solución acuosa diluida de fosfato trisódico da una  
imagen negativa buena.

25 A una solución al 2% de la misma sal de diazo-  
nio en dimetilformamida se le añade un exceso de tetrafe-  
nilborato de sodio y la mezcla es calentada brevemente a  
40°C. Un revestimiento de la solución resultante sobre  
una plancha de aluminio graneado da una imagen positiva  
excelente cuando expuesta y revelada de la misma manera  
como la sal de diazonio original aplicada como revestimien-  
to más arriba descrito. La imagen obtenida acepta la tin-  
30  
8.1.69.



ta litográfica y es apropiada para el uso litográfico.

Ejemplo 24

5 Una solución al 3% de rodamina B en dimetil-  
formamida reacciona con un exceso de tetrafenilborato de  
sodio del modo usual y la mezcla, producto de la reacción  
es aplicada como revestimiento en torniquete sobre una  
plancha de aluminio graneado. El revestimiento seco, cuan-  
do expuesto a una lámpara de luz solar General Electric  
RS de la manera acostumbrada a través de una transparen-  
10 cia positiva, da una imagen positiva blanqueada. Revelan-  
do la plancha en una solución acuosa diluida de fosfato  
trisódico, tratándola con un ácido desensibilizador y en-  
tintándola con una tinta litográfica, se obtiene una plan-  
cha litográfica excelente para el proceso positivo.

15 Una solución al 2% tetrafenilborato de roda-  
mina B en una mezcla de acetona y acetonitrilo es aplica-  
da sobre un soporte de papel encolado teniendo un reves-  
timiento de alcohol de polivinilo-dióxido de titanio para  
obtener una plancha litográfica presensibilizada excelen-  
20 te para el proceso positivo que da imágenes excelentes  
cuando es expuesta y revelada como se señala más arriba.

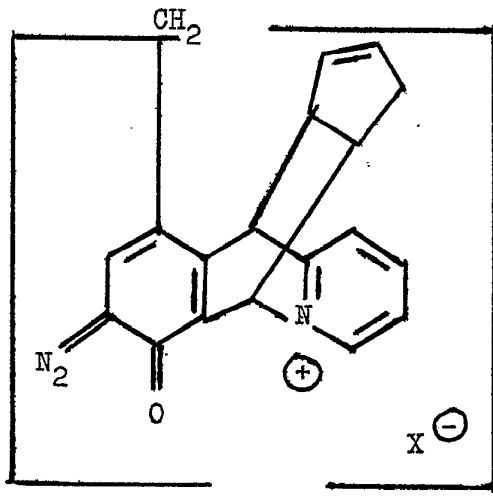
Ejemplo 25

25 Una solución de bromuro de 5,6-dihidroxi-4a-  
azoniaantraceno (18,7 g 0,06 mol) y N-isobutoximetilpipe-  
racina (10 g 0,04 mol) en 200 ml de una solución acuosa  
al 50% de ácido acético es calentada a 80°C por 5 minutos,  
diluida con 150 ml de agua y entonces enfriada durante 1  
hora a -5°C. Los cristales rojos resultantes (13,8 g) son  
recogidos, lavados con agua y oxidados con ácido nítrico  
30 al 50% para obtener el 8,8'-metilenobis-(nitrato de 5,6-

8.1.69.

dioxo-4a-azoniaantraceno). Este último es tratado con p-toluenosulfonilhidracida, en la presencia de cloruro de hidrógeno, y entonces con ácido fluorobórico de la manera descrita en el Ejemplo 17 para obtener 9,4 g de 8,8'-metilenobis-(tetrafluoroborato de 6-dioxo-5-oxo-4a-azoniaantraceno).

Una mezcla de 0,04 mol de 8,8'-metilenobis-(tetrafluoroborato de 6-diazo-5-oxo-4a-azoniaantraceno) y 20 g de ciclopentadieno en 400 ml de 1:1 nitrometano-acetonitrilo se deja en reposo por 30 minutos a la temperatura del local y entonces es diluida con éter dietílico para precipitar el 8,8'-metilenobis-(tetrafluoroborato de 6-diazo-5-oxo-5,6,9,10-tetrahidro-4a-azonia-9,10-ciclopentadieno-14-enoantraceno), (I en donde X = BF<sub>4</sub>)



(I)

Una solución de 2,5 g (0,007 mol) de tetrafluoroborato de sodio en 20 ml de acetonitrilo es añadida a una solución de 2,75 g (0,007 mol) de I, en donde X = BF<sub>4</sub>, en 30 ml de acetonitrilo y la mezcla es calentada brevemente a cerca de 35°C. Entonces la solución se vierte en

30  
8.1.69.



éter dietílico y el precipitado amarillo del tetrafenilborato de I es recogido y secado.

Una solución al 2% del tetrafenilborato de I en dimetilformamida es aplicada como revestimiento en  
5 torniquete sobre una plancha de aluminio graneado y se  
deja secar. Entonces la plancha es expuesta por 2 minutos  
a través de una imagen positiva a una lámpara de luz solar  
General Electric RS a una distancia de 10 pulgadas  
10 (25 centímetros), revelada en una solución acuosa al 5%  
de fosfato trisódico, enjuagada en agua, tratada con un  
ácido desensibilizador y entintada con tinta litográfica  
para obtener una reproducción positiva del original positivo,  
apropiada para el uso litográfico.

Ejemplo 26

15 Una solución revestidora (II) es preparada de  
6,5 ml de una solución al 10% del tetrafluoroborato de I  
en dimetilformamida y 5 ml de una solución al 10% de tetrafenilborato de sodio en dimetilformamida y son preparados los revestimientos siguientes:

- 20 (a) II y 11,5 ml de dimetilformamida sobre cobre para huecograbado.
- (b) II y 11,5 ml de una solución al 2% de monoftalato de acetato de celulosa en ciclohexanona sobre cobre para huecograbado.
- 25 (c) II sobre cobre para huecograbado
- (d) II y 11,5 ml de una solución al 2% de monoftalato de etilcelulosa en ciclohexanona sobre cobre para huecograbado.
- (e) II y 11,5 ml de una solución al 2% de monoftalato de acetal de polivinilo en 2-etoxi etanol sobre cobre pa

30  
8.1.69.



ra huecograbado

- (f) II sobre aluminio revestido de zinc
- (g) II y 11,5 ml de una solución al 2% de monoftalato de etilcelulosa en ciclohexanona sobre aluminio revestido de zinc
- (h) II y 11,5 ml de una solución al 2% de monoftalato de acetato de celulosa en ciclohexanona sobre aluminio revestido de zinc
- (i) II y 6,25 ml de una solución al 2% de un copolímero de acrilato de etilo y ácido acrílico en una proporción de 4:1 en 2-butanona y 6,25 ml de dimetilformamida sobre cobre para huecograbado
- (j) II y 5,8 ml de una solución al 5% de una resina "novolak" en ciclohexanona y 5,7 ml de dimetilformamida sobre cobre para huecograbado
- (k) II y 11,5 ml de una solución al 2% de monoftalato de poli-(acetal de vinilo) en 2-etoxietanol sobre aluminio revestido de zinc
- (l) II y 6,25 ml de una solución al 2% de un copolímero de acrilato de etilo y ácido acrílico en una proporción de 4:1 en 2-butanona sobre aluminio revestido de zinc.
- (m) II y 5,8 ml de una solución al 5% de una resina "novolak" en ciclohexanona y 5,7 ml de dimetilformamida sobre aluminio revestido de zinc.

Las planchas resultantes son expuestas por 3 minutos a través de una transparencia positiva a una lámpara de luz solar General Electric RS a una distancia de 10 pulgadas (25 centímetros) y reveladas en álcali diluído para obtener imágenes positivas que son probadas a la resistencia con un reductor de cloruro férrico a 42°C.

30  
8.1.69.



FEB 1969

En la prueba de resistencia al reductor las planchas de cobre obtenidas de (b) son las mejores, permaneciendo durante 10 minutos a la acción del reductor mostrando solamente una ligera descomposición la capa resistente al ácido. Las planchas de cobre restantes son valoradas como sigue en orden descendente de resistencia al reductor: i, j, d, c, e y a. Todas las planchas de aluminio revestidas con zinc dan imágenes "photoresist" positivas pero no son reducidas profundamente por el reductor.

5

10

#### Ejemplo 27

Soluciones al 3% en dimetilsulfóxido de perclorato de 2,6-difenil-4-(4-iodofenil)pirilio y perclorato de 2,6-difenil-4-(4-iodofenil)tiapirilio son aplicadas como revestimiento en torniquete sobre planchas de aluminio graneado. Muestras de estos percloratos también son convertidas a los tetrafenilboratos correspondientes añadiendo un exceso de tetrafenilborato de sodio a sus soluciones (3%) en dimetilsulfóxido y calentando levemente. Las soluciones resultantes también son aplicadas como revestimiento sobre planchas de aluminio graneado. Las cuatro planchas así obtenidas son expuestas cada una por 20 segundos a una lámpara de mercurio de alta presión de 1200 vatios a través de una imagen positiva. Ninguno de los revestimientos de los percloratos da una imagen visible, pero cuando son cuidadosamente reveladas por frotamiento con una solución acuosa al 10% de isopropanol y luego con una tinta litográfica, se obtienen imágenes negativas débiles. Por otra parte, ambas planchas revestidas con el tetrafenilborato dan imágenes blanqueadas y forman imágenes positivas receptoras de tinta excelentes

15

20

25

30

8.1.69.



cuando son procesadas en secuencia con una solución acuosa al 10% de isopropanol, un ácido desensibilizador y una tinta litográfica.

#### Ejemplo 28

5 Soluciones al 3% de bisulfato de difenilo de iodo, cloruro de trifenilo de estaño y dicloruro de trifenilo de antimonio en dimetilsulfóxido son convertidas cada una a las soluciones correspondientes de tetrafenilborato, tratándolas con un exceso de tetrafenilborato de sodio  
10 seguido por un calentamiento ligero. Las soluciones resultantes son aplicadas como revestimiento en torniquete sobre planchas de aluminio graneado y secadas, siendo cada una de las planchas expuesta por 10 minutos a través de una imagen positiva a una lámpara de resonancia de  
15 cuarzo teniendo una emisión de 90% a  $2537 \overset{\circ}{\text{A}}$ . Las planchas expuestas son reveladas por frotamiento con una solución acuosa al 10% de isopropanol seguido por el tratamiento con un ácido desensibilizador y una tinta litográfica, obteniéndose imágenes positivas apropiadas para la litografía.  
20

#### Ejemplo 29

A una solución de 0,5 g de perclorato de butadienilo-trifenilo-fosfonio en 10 ml de metanol se le añade un exceso de tetrafenilborato de sodio. El precipitado blanco del tetrafenilborato es recogido y entonces  
25 redissuelto para obtener una solución al 3% en dimetilformamida. Esta solución es aplicada como revestimiento en torniquete sobre una plancha de aluminio graneado y expuesta por 10 minutos a una lámpara de luz solar General Electric RS a una distancia de 10 pulgadas (25 centíme-  
30

8.1.69.



5 tros) usando una transparencia positiva de línea como una imagen. No se obtiene ninguna imagen visible pero cuando la plancha es revelada por frotamiento con metanol o con ácido, se forma una imagen positiva que puede ser entintada con una tinta litográfica para obtener una plancha litográfica para el proceso positivo.

Ejemplo 30

10 Los ejemplos anteriores en donde los tetrafenilboratos son usados son repetidos sustituyendo en cada ejemplo los boratos señalados en las páginas 24, 25 y 26. Resultados similares son obtenidos.

15 La invención se ha descrito en detalle con referencia especialmente a formas preferidas de ella, pero se hace constar que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro de la intención y campo de la invención como se ha descrito más arriba y como se define en las cláusulas siguientes.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Diciembre de 1.967, bajo el número 693.168, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

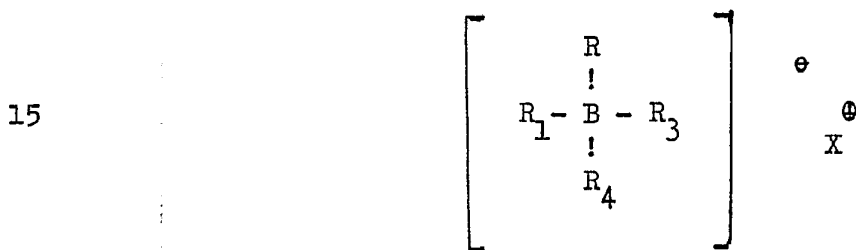
24 Los puntos de invención propia y nueva que se  
8.1.69. presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten



-REIVINDICACIONES-

5 Los puntos de Invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España por VEINTE años son los si-  
guientes:

10 1.-Un método de hacer una placa litográfica -  
sensible a la radiación, en la cual una superficie hi-  
drofílica es recubierta con una composición que consiste  
en una sal sensible a la radiación, caracterizado porque  
el anión de la sal tiene la estructura:



20 en donde R<sub>1</sub> es un radical arilo; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada  
uno seleccionados del grupo compuesto de arilo, alquilo  
más bajo (preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono),  
aralquilo más bajo (preferentemente de 1 a 6 átomos de -  
carbono en la cadena alquilo), ciano y radicales alque-  
25 nilos más bajos; y cualquiera dos de los radicales R<sub>1</sub>,  
R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tomados juntos representan un radical arile-  
no, incluyendo un arileno policíclico como por ejemplo  
2,2 -bifenilo, X es un catión tal como, por ejemplo, -  
sodio, litio, potasio etc.

30 2.-Un método según la reivindicación 1, en el



5 cual la composición sensible a la radiación comprende un material formador de película y una sal que comprende un anión de borato tetra-bustituído y un catión orgánico conteniendo un átomo seleccionado del grupo compuesto de nitrógeno, arsénico, estaño, antimonio, azufre, iodo, fósforo, oxígeno, titanio, paladio, cromo y cobalto.

3.-Un método según la reivindicación 1, en el cual el material formador de película es una resina formadora de película.

10 4.-Un método según la reivindicación 1, en el cual dicha composición contiene otro compuesto sensible a la radiación.

5.-Un método según la reivindicación 1, en el cual el material formador de película es una resina de fenolformaldehido.

15 6.-Un método según la reivindicación 1, en el cual la composición contiene una azonia-diazo-cetona.

20 7.-Un método según la reivindicación 1, en el cual el compuesto sensible a la radiación es una sal que comprende un anión de borato tetra-sustituído y un catión orgánico sensible a la radiación, conteniendo dicho catión un átomo seleccionado de la clase compuesta de nitrógeno, arsénico, estaño, antimonio, azufre, iodo, fosforo oxígeno, titanio, paladio, cromo y cobalto.

25 8.-Un método de hacer una placa litográfica sensible en la radiación.

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

Esta Memoria consta de setenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 JUN. 1975  
P.A.º