

373975

28



373975

REGISTRAR DE PATENTES
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE G 03-
SUBCLASE C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GEVAERT - AGFA N.V.

RESIDENCIA: BELGICA. 27 Septestraat, MORTSEL.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE
UN MATERIAL REGISTRADOR".

Prioridad: Patente británica n.º 58 350/68 del 9-12-1968.

373975

28



1 Esta invención se relaciona con capas de revestimiento
intermedio en materiales de registro de películas y con los
materiales de registro de películas así obtenidos.

5 En la solicitud de patente holandesa publicada No. --
6.813.952 depositada el 30 de Septiembre de 1968 por Gevaert-
Agfa N.V. se describen materiales de registro de películas -
que comprenden un soporte hidrófobo de película que lleva -
una capa (A) directamente adherente al soporte hidrófobo de
10 película y comprendiendo un copolímero formado 45 a 99,5% en
peso de por lo menos uno de los monómeros conteniendo cloro,
a saber, cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, por 0,5
a 10% en peso de un monómero hidrófilo etilénicamente insatu-
rado y por 0 a 54,5% en peso de por lo menos un monómero co-
polimerizable etilénicamente insaturado ulterior, y una capa
15 (B) que comprende, en una relación de 1 : 3 hasta 1 : 0,5%
en peso, una mezcla de gelatina y un copolímero de 30 a 70%
en peso de butadieno con por lo menos un monómero copolimeri-
zable etilénicamente insaturado.

20 En la solicitud arriba mencionada, el término "materia-
les de registro de películas" incluye elementos y materiales
para el uso en una variedad de sistemas de reproducción de --
fotografías. Ejemplos de tales sistemas incluyen el uso bien
conocido de emulsiones sensibles a la luz de halogenuro de -
plata, sistemas electrográficos y electrofotográficos y sis-
25 temas fotosensibilizados recientemente desarrollados, en los
cuales el registro es efectuado por medio de substancias fo-
tosensibles semi-conductivas.

30 Ahora se ha encontrado, que si una película de poliés-
ter, tal como una película de tereftalato de polietileno es
utilizada como soporte, revestida con dos capas de revesti--

373975



1 miento descritas en la solicitud de patente anteriormente ci-
tada, la segunda capa compuesta de una mezcla de gelatina y
de un copolímero de butadieno puede ser omitida, si después
de la aplicación de la primera capa de revestimiento, la su-
5 perficie de esta primera capa es expuesta a una descarga --
eléctrica de fulguración de elevado voltaje.

De acuerdo con la invención, se provee un procedimien-
to para mejorar, en un material de registro, la adhesión de
una capa hidrófila a una capa de un copolímero que comprende
10 por lo menos uno de los monómeros conteniendo cloro, a saber,
cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, cuya capa de copo-
límico fué aplicada a un soporte de poliéster de película el
procedimiento comprende exponer, a una descarga eléctrica de
fulguración de elevado voltaje, la superficie de dicha capa
15 de copolímero, antes de aplicarse dicha capa hidrófoba.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la
invención, por ejemplo, el soporte de película con el reves-
timiento intermedio se hace pasar por entre un rodillo conec-
tado a tierra y un electrodo de fulguración, en cuyo paso la
20 capa de copolímero enfrenta el electrodo de fulguración. Una
corriente alternada de elevado voltaje es aplicada al elec-
trodo de fulguración para producir una descarga de fulgura-
ción de elevada frecuencia.

El tratamiento con la descarga de fulguración en cual-
25 quier momento antes de la aplicación de capas posteriores a -
la película revestida de poliéster. De un modo muy ventajoso,
el tratamiento se lleva a cabo inmediatamente antes de la -
aplicación de una capa ulterior o de capas posteriores. Un -
margen de frecuencia de 10 a 100 kc comprobó ser muy apropia-
do para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la in-
30



373975

1 vención. Intensidades apropiadas de corriente estaban entre
0,5 x 10⁻⁵ y 1,5 x 10⁻⁵ A/cm, ésto es la corriente por uni-
dad de longitud del electrodo de fulguración.

5 Los soportes hidrófobos de poliéster de películas, -
apropiados para la utilización en el material laminar de -
acuerdo con la invención, incluyen poliésteres lineales al-
tamente polímeros, tales como por ejemplo tereftalato de po-
lietileno. Tales soportes de películas son revestidos con -
10 la capa de copolímero de cloruro de vinilideno y/o cloruro
de vinilo, y son expuestos a una descarga de fulguración pa-
ra proveer un sistema de capas que puede ser utilizado para
una variedad de propósitos.

15 Una capa hidrófila puede ser aplicada a la capa de re-
vestimiento eléctricamente tratado del material laminar de
acuerdo con la invención, cuya capa hidrófila puede ser ya
sea transferida de otro material o sea producida sobre ella
de un sistema líquido. La capa hidrófila puede contener una
o más de las siguientes substancias:

- 20 a) una o varias substancias semi-conductivas en un agente -
ligador apropiado;
- b) uno o varios agentes electro-conductivos en un agente li-
gador apropiado;
- c) uno o varios pigmentos en un agente foto-endurecible o -
foto-solubilizable;
- 25 d) uno o varios agentes quitadores de brillo o pigmentos -
blancos opacos en un agente ligador apropiado;
- e) una o varias substancias sensibles a la luz, que inclu-
yen halogenuro de plata sensible a la luz, substancias -
foto-conductivas y otros compuestos sensibles a la luz,
30 por ejemplo sales de diazonio y sulfonatos diazónicos;

- 5 -
373975



- 1 f) uno o varios colorantes disueltos, por ejemplo un coloran
te que es blanqueable;
- g) uno o varios agentes de unión de colores, por ejemplo un
agente de unión de colores que es utilizado en la fotogra
5 fía en colores de halogenuro de plata;
- h) núcleos de revelamiento apropiados en la producción de -
imágenes de plata, de acuerdo con el proceso de reversión
de transferencia por difusión de complejos de halogenuro
de plata.

10 En sistemas de registro o reproducción para formar un
molde hidrófilo de relieve, una capa hidrófila puede ser --
transferida por traspaso desde un soporte temporario a un so
porte permanente que fué revestido de acuerdo con la presen
te invención.

15 De acuerdo con una forma de realización particular, la
capa hidrófila contiene compuestos, composiciones o materia
les fotosensibles semi-conductores que son reversiblemente -
activados por moldes de radiaciones para crear una imagen la
tente que es revelada por una solución acuosa de revelamien
20 to (véase: "Unconventional Photographie Systems", Second Sym
posium, Octubre 26-28, 1967, Washington D.C., páginas 116 a
117).

El material laminar de acuerdo con la invención, puede
ser usado como un material de envoltura, particularmente si
25 lleva capas especialmente adaptadas para aceptar impresiones.
Alternativamente el material laminar puede ser usado como pe
lícula de dibujar.

Materiales de registro particularmente útiles son pro
vistos por materiales laminares de acuerdo con la invención,
30 que llevan revestimientos hidrófilos de pigmento, por ejem--



373975

1 plo revestimientos de gelatina pigmentada apropiados para la
producción de imágenes de relieve que son producidas median-
te una reacción foto-endurecedora o foto-solubilizante. Ta-
les revestimientos de pigmento son de interés práctico en el
5 arte gráfico, más particularmente en el campo conocido como
"comprobación de colores". Materiales de comprobación de co-
lores sirven para formar una prueba de demostración a some-
ter a la aprobación, por la cual se dá un ejemplo de la re-
producción multicolor a media tinta que será producida even-
10 tualmente por la impresión sucesiva en registro con tintas -
normales separadas de amarillo, de color magenta, ciano y ne-
gro, como se ha descrito en la solicitud de patente holande-
sa No. 6.907.436, presentada el 14 de Mayo de 1969, por --
Gevaert-Agfa N.V., y en el Ejemplo 16 de la Solicitud de pa-
15 tente holandesa No. 6.909.129, presentada el 16 de Junio de
1969, por Gevaert-Agfa N.V.

Para el caso de referencia, la capa compuesta del copo-
límero de cloruro de vinilideno y/o cloruro de vinilo, en -
adelante se llamará capa de "copolímero de cloruro de vinili-
20 deno".

El copolímero de cloruro de vinilideno comprende 0,5 a
10% en peso de unidades monómeras hidrófilas etilénicamente
insaturadas. Estas unidades pueden ser derivadas de ácidos -
mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales co-
25 mo ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico. Otras
unidades hidrófilas, por ejemplo: las derivadas de N-vinilpi-
rrolidona, pueden estar presentes.

El copolímero de cloruro de vinilideno puede ser forma-
do a partir de cloruro de vinilideno y/o de cloruro de vini-
30 lo y de unidades monómeras hidrófilas solas en la relación -

373975



1 antes indicada. Pueden estar presentes preferiblemente hasta
54,5% en peso de otras unidades recurrentes, por ejemplo --
acrilamidas, metacrilamidas, ésteres de ácido acrílico, éste
res de ácido metacrílico, ésteres maleícos, N-alquil-maleimi
5 das y/o butadieno.

Copolímeros apropiados de cloruro de vinilideno son, --
por ejemplo:

10 el copolímero de cloruro de vinilideno, N-ter-butylacrilami-
da, acrilato de n-butilo y N-vinilpirrolidona (70 : 23 :
3 : 4),

el copolímero de cloruro de vinilideno, N-ter-butylacrilami-
da, acrilato de n-butilo y ácido itacónico (70 : 21 : 5 :
4),

15 el copolímero de cloruro de vinilideno, N-ter-butylacrilami-
da y ácido itacónico (88 : 10 : 2),

el copolímero de cloruro de vinilideno, N-ter-butylacrilami-
da, acrilato de n-butilo y ácido metacrílico (65 : 15 : 3
: 17),

20 el copolímero de cloruro de vinilideno, n-butilmaleimida y --
ácido itacónico (90 : 8 : 2),

el copolímero de cloruro de vinilideno, N-ter-butylacrilami-
da, butadieno y ácido itacónico (70 : 18 : 10 : 2),

el copolímero de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y
ácido metacrílico (65 : 30 : 5),

25 el copolímero de cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y
ácido itacónico (70 : 26 : 4),

el copolímero de cloruro de vinilo, acrilato de n-butilo y --
ácido itacónico (66 : 30 : 4),

30 el copolímero de cloruro de vinilideno, acrilato de n-butilo
y ácido itacónico (80 : 18 : 2),

373975



1969

- 1 el copolímero de cloruro de vinilideno, acrilato de metilo y ácido itacónico (90 : 8 : 2),
el copolímero de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-ter-butylacrilamida y ácido itacónico (50 : 30 : 18 :
5 2),
el copolímero de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilato de n-butilo y ácido itacónico (63 : 30 : 5 : 2).

Todas las razones que se indican entre paréntesis en los copolímeros antes citados, son razones en peso.

10 Los copolímeros arriba mencionados son tan solo ejemplos de las combinaciones que pueden hacerse con los diferentes monómeros, y la invención no está limitada de ninguna manera a los copolímeros citados.

15 Los diferentes monómeros arriba indicados pueden ser copolimerizados de acuerdo con varios métodos. Por ejemplo, la copolimerización puede ser llevada a cabo en una dispersión acuosa que contiene un catalizador y un agente activador. Alternativamente, la polimerización de los componentes monómeros puede proceder al gránél sin algún diluyente agregado o bien los monómeros se hacen reaccionar en un medio de
20 reacción de un disolvente orgánico apropiado.

Los copolímeros de cloruro de vinilideno pueden ser aplicados como revestimiento intermedio a la base de película de poliéster de acuerdo con cualquier técnica apropiada, por ejemplo por inmersión de las superficies de la película
25 en una solución del material de revestimiento. Pueden ser aplicados también por pulverización o rociada, a cepillo, mediante rodillos, mediante una paleta de médico, un cepillo neumático o una técnica de frotar o estregar. El espesor de
30 la capa secada preferiblemente varía entre 0,3 y 3 μ .

373975



1969

1 Varios agentes humectantes o dispersantes pueden ser -
utilizados, si la capa de copolímero de cloruro de vinilide-
no es aplicada en forma de una dispersión acuosa. Esta dis-
persión es obtenida directamente, si el copolímero fué prepa-
5 rado por un procedimiento de polimerización. Si se aplica el
revestimiento con dispersiones acuosas de un copolímero de -
cloruro de vinilideno sobre un soporte de película de teref-
talato de polietileno, se obtiene una adherencia muy fuerte
al soporte, si dicha dispersión es aplicada antes o durante
10 el estiramiento de la película de tereftalato de polietileno.

 La dispersión acuosa puede ser aplicada a por lo menos
una cara de la película no estirada, pero también puede ser
aplicada a la película de tereftalato de polietileno que ha
sido orientada biaxialmente. La capa de copolímero de cloru-
15 ro de vinilideno puede ser aplicada como revestimiento sobre
por lo menos una cara de una película de poliéster que ha si-
do estirado en un sentido solamente, por ejemplo en el senti-
do longitudinal, después de lo cual la película de poliéster
revestida es estirada en un sentido perpendicular al primero,
20 en este caso en sentido transversal.

 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.
Los copolímeros que son aplicados en estos ejemplos, son pro-
ducidos de acuerdo con los métodos descritos en la solicitud
de patente holandesa publicada No. 6.813.952, presentada el
25 30 de Septiembre de 1968, por Gevaert-Agfa N.V.

Ejemplo 1.

 A una cara de una película biaxialmente orientada de -
tereftalato de polietileno, que tiene un espesor de 180μ ,
se aplicó una capa, en una cantidad de $1,4 \text{ g/m}^2$, de la si- -
30 guiente composición:



373975

| | | |
|---|---|-------|
| 1 | copolímero de cloruro de vinilideno, n-ter-butylacrilamida, acrilato de n-butilo y N-vinilpirrolidona (70 : 23 : 3 : 4) | 5 g |
| | cloruro de metileno | 60 ml |
| 5 | 1,2-dicloroetano | 35 ml |
| | metanol | 5 ml |

Después de haberse secado esta capa, su superficie fué expuesta a 4 sucesivas descargas de fulguración desde una fuente de energía de alta frecuencia. Este suministro de energía produjo un voltaje pulsativo, comprendiendo la forma de onda una pulsación angosta de 500 kilovoltios, seguida por una porción plana de 5 kv. La frecuencia de repetición ascendió a aproximadamente 35 kc. La intensidad de corriente para cada electrodo era de $1,5 \times 10^{-5}$ A/cm, y la velocidad de la película era de 10 m/min.

Después del tratamiento por descargas de fulguración, la capa de copolímero de cloruro de vinilideno fué revestida con una cantidad de aproximadamente 2 g de óxido de zinc por m^2 de una composición preparada como sigue:

80 g de óxido de zinc fueron dispersados bajo agitación intensiva en 450 ml de agua desmineralizada, a cuya dispersión fueron agregados 1,5 g de hexametáfosfato de sodio. Una solución de 53 g de gelatina en 550 ml de agua desmineralizada, 7 ml de una solución al 12,5% en peso de saponina en agua desmineralizada y 7 ml de una solución al 20% en peso de formaldehído en agua desmineralizada, fueron agregados a 40°C conjuntamente con 45 ml de etilenclorohidrina.

El material secado sensible a la luz fué expuesto imagen por imagen a través de un original transparente y sumergido en los siguientes baños:

373975



1 durante 5 segundos en una solución al 5% de nitrato de -
plata en agua desmineralizada,

 durante 5 segundos en una solución al 0,6% de sulfato de
p-monometilaminofenol en agua desmineralizada,

5 durante 30 segundos en un baño fijador de ácidos que con-
tiene 200 g de pentahidrato de tiosulfato de sodio y 25 g de
metabisulfito de potasio por litro.

 Subsiguientemente, el material fué enjuagado durante
5 minutos en agua corriente y entonces secado. Se obtuvo una
10 imagen negativa negra.

 La adhesión de la capa fotosensibilizada al soporte -
revestido era muy buena tanto en estado seco, como también -
en estado mojado. Omitiéndose el tratamiento por descargas -
luminosas, la adhesión de la capa fotosensibilizada era bas-
15 tante inferior.

Ejemplo 2.

 A una cara de una película no estirada de tereftalato
de polietileno se aplicó una capa de revestimiento en forma
de una suspensión acuosa de un copolímero de cloruro de vini-
20 lo, cloruro de vinilideno, acrilato de n-butilo y ácido ita-
cónico (63 : 50 : 5 : 2), después de lo cual la película de
tereftalato de polietileno fué orientada. La capa de copolí-
mero de cloruro de vinilideno fué expuesta a 4 sucesivas des-
cargas eléctricas luminosas (corona) como en el Ejemplo 1, -
25 habiéndose reducido, sin embargo, la intensidad de la corrie-
nte a $0,6 \times 10^{-5}$ A/cm.

 Después del tratamiento por descargas de fulguración,
la capa de copolímero de cloruro de vinilideno fué revestida
con una dispersión de pigmento preparada como sigue:

30 35 g de dióxido de titanio de un tamaño de partícula de



373075

1 15 a 35 nm y de una superficie específica de aproximadamente
de 50 m² /g, fueron agitados durante 2 minutos con 150 ml de
agua desmineralizada y 0,75 g de hexametáfosfato de sodio, -
mediante un agitador Ultra-Turrax, de modo que fué preparada
5 una dispersión homogénea. A la mezcla resultante, bajo agita
ción, fueron agregados sucesivamente una solución de 35°C de
35 g de gelatina en 500 ml de agua desmineralizada y 100 ml
de etilen-clorohidrina en 250 ml de agua de 35°C. Finalmente
fueron agregados 5 ml de una solución al 4% de formaldehido
10 en agua desmineralizada.

Esta dispersión de pigmento fué aplicada a la capa de
copolímero de vinilideno en tal proporción que resultaron -
presentes 2 g de dióxido de titanio por m² de la capa.

15 El material secado entonces fué expuesto imagen por -
imagen a través de un original transparente y sumergido suce
sivamente en los siguientes baños:

- 1) durante 30 segundos en una solución al 10% en peso de ni
trato de plata en agua desmineralizada;
- 2) durante 30 segundos en una solución al 3% en peso de sul
fato de p-monometilaminofenol en agua desmineralizada;
- 20 3) durante 60 segundos en un baño fijador de ácidos que con
tiene 200 g de pentahidrato de tiosulfato de sodio y 25 g
de metabisulfito de potasio por litro.

25 Después del enjuague y del secamiento, se obtuvo una
imagen de plata negativa negra nítida.

La capa de dióxido de titanio quedaba muy bien adheri
da a la capa de copolímero de cloruro de vinilideno. Sin las
descargas luminosas (corona), la capa de dióxido de titanio
es separada fácilmente de la película de poliéster revestida.

30

Ejemplo 3.

373975

28



1 El procedimiento del Ejemplo 2, fué repetido, pero la
composición de la capa de copolímero de cloruro de vinilide-
no aplicada en el mismo, fué reemplazada por una mezcla de 3
partes en peso de un copolímero de cloruro de vinilideno N-
5 ter-butilacrilamida, acrilato de n-butilo y ácido metacríli-
co (65 : 15 : 3 : 17), y 2,5 partes en peso de un copolímero
de cloruro de vinilideno, N-ter-butilacrilamida, acrilato de
n-butilo y N-vinilpirrolidona (70 : 23 : 3 : 4), disuelta en
80 partes en peso de cloruro de metileno y 20 partes en peso
10 de metilglicol.

Se aplicaron 4 sucesivas descargas de fulguración co-
mo se ha descrito en el Ejemplo 1, reduciéndose, sin embargo,
la intensidad de corriente hasta $1,3 \times 10^{-5}$ A/cm.

15 Sin las descargas de fulguración, la capa de dióxido
de titanio no se adhirió a la capa de copolímero de cloruro
de vinilideno en estado mojado. Con las descargas luminosas,
la adhesión era excelente.

Ejemplo 4

20 El procedimiento del Ejemplo 1 fué repetido, pero la
composición de la capa de copolímero de cloruro de vinilide-
no fué reemplazada por una solución al 5% en peso de un copo-
límero de cloruro de vinilideno, N-ter-butilacrilamida, buta-
dieno y ácido itacónico (70 : 18 : 10 : 2) en 60 partes en -
volumen de cloruro de metileno, 35 partes en volumen de 1,2-
25 dicloroetano y 5 partes en volumen de metanol.

Después de las descargas de fulguración descritas en
el Ejemplo 3, la adhesión de la capa de pigmento era muy bue-
na, mientras que, sin las descargas luminosas, la capa de -
pigmento no se adhirió a la capa de cloruro de vinilideno ni
30 en estado mojado, ni en estado seco.



1

Ejemplo 5.

5

Una película no estirada de tereftalato de polietileno fué revestida con una suspensión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno, acrilato de metilo y ácido itacónico (88 : 10 : 2), después de lo cual la película de tereftalato de polietileno fué orientada.

10

La capa de copolímero de cloruro de vinilideno fué expuesta a 4 sucesivas descargas eléctricas de fulguración como en el Ejemplo 1, reduciéndose, sin embargo, la intensidad de corriente a $1,0 \times 10^{-5}$ A/cm. Entonces se aplicó una capa de pigmento, como se ha descrito en el Ejemplo 1.

La adhesión en estado mojado y seco era muy buena.

Ejemplo 6.

15

A una cara de una película no estirada de tereftalato de polietileno fué aplicada una capa de revestimiento de un latex al 20% en peso de un copolímero de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilato de n-butilo y ácido itacónico (63 : 30 : 5 : 2), que contenía 3% en peso de formamida.

20

La película revestida fué orientada biaxialmente, después de lo cual la capa de copolímero de cloruro de vinilideno fué expuesta a 4 descargas de fulguración de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1.

25

Seguidamente, el material fué revestido con una capa de emulsión de gelatina-halogenuro de plata, como usualmente utilizada en materiales para rayos X. La adherencia de la capa de emulsión al soporte revestido fué excelente. Los valores de velo y la sensibilidad de la emulsión fotográfica fueron apenas influenciados por las descargas eléctricas de fulguración.

30

Ejemplo 7.



1 Una película no estirada de tereftalato de polietileno
no fué revestida con una suspensión acuosa de un copolímero
de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilato de n-
butilo, acrilato de B-cloroetilo y ácido itacónico (43 : 30
5 : 5 : 20 : 2). Después del estiramiento biaxial de la película
la revestida, una parte de la misma fué expuesta a las des-
cargas eléctricas de fulguración de acuerdo al método descri-
to en el Ejemplo 1, mientras que otra parte de la película -
quedó sin este tratamiento.

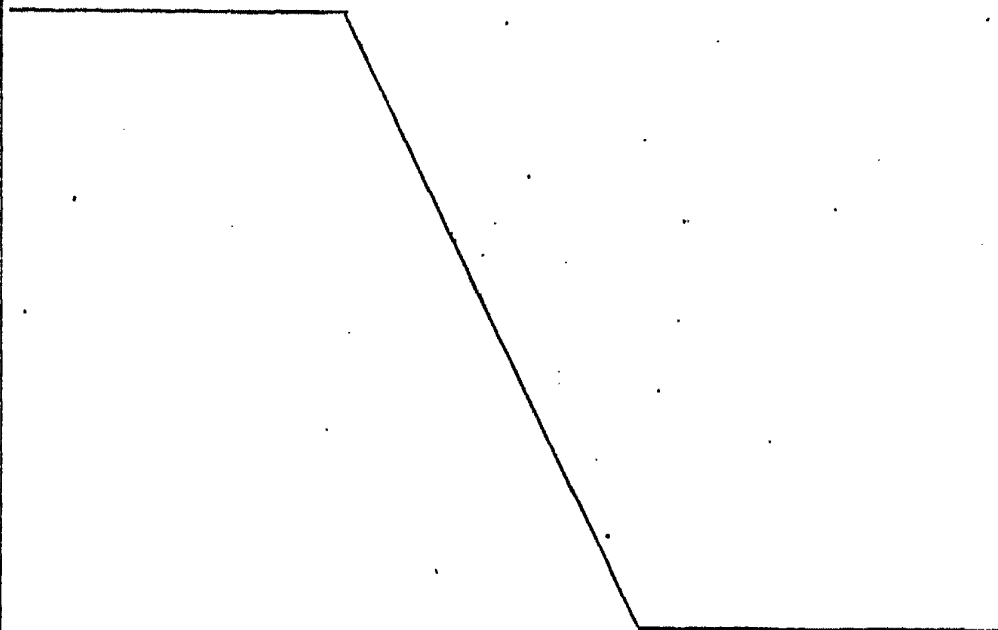
10 Ambas bases de película fueron entonces revestidas con
una capa de emulsión de gelatina-halogenuro de plata para fi-
nes litográficos, la adherencia de la capa de emulsión a la
superficie de la película que fué tratada con las descargas
de fulguración, era buena en estado seco y en estado mojado,
15 mientras que no podía observarse ninguna adherencia a la pe-
lícula no tratada.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita,
deberá recaer sobre las siguientes:

20

25

30



REIVINDICACIONES

1
5
10
1.- Procedimiento para la obtención de un material registrador que contiene una capa hidrófila y una capa de un copolímero que incluye por lo menos uno de los monómeros con teniendo cloro como: Cloruro de vinilideno y cloruro de vini lo, y cuya capa de copolímero ha sido aplicada sobre un so- porte de poliéster, caracterizándose este procedimiento por- que comprende exponer la superficie de la capa de copolímero a una descarga de corona eléctrica de elevada tensión, antes de la aplicación de la capa hidrófila sobre la capa de copo- límero.

15
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac- terizado porque el copolímero es un copolímero formado por un 45 a 99,5 % en peso de por lo menos uno de los monómeros que contienen cloruro, como cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, entre 0,5 y 10 % en peso de un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado, y entre 0 y 54,5 % en peso de por lo menos un monómero copolimerizable etilénicamente insatura do.

20
3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el monómero hidrófilo etilénicamente in saturado es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacóni co o N-vinil-pirrolidona.

25
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material registrador está presente hasta un 54,5 % en peso de por lo menos uno de los monómeros: acrilamida, metacrilamida, acrilatos, metacrilatos, maleatos, N-alquilmaleimidias y butadieno.

30
5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi caciones 1 a 4, caracterizado porque se ha utilizado una pe-

373975



1 lícula de tereftalato de polietileno como soporte de poliéster.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se expone la superficie de la capa de copolimero a descargas de corona eléctrica teniendo una frecuencia entre 10 y 100 kc y produciendo una intensidad de corriente de por lo menos $0,5 \times 10^{-5}$ A/cm de longitud del electrodo de corona.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se ha formado la capa de copolimero a partir de un latex de un copolímero de cloruro de vinilideno, de cloruro de vinilo, de acrilato de n-butilo y de ácido itacónico.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se ha formado la capa de copolímero a partir de una solución de un copolímero de cloruro de vinilideno N-terc.-butilacrilamida, acrilato n-butílico y N-vinilpirrolidona.

20 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se ha aplicado una capa sensible a la luz de emulsión de halogenuro de plata en gelatina sobre la capa de copolimero tratado con una descarga de corona.

25 10.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la capa conteniendo una sustancia semiconductora fotosensible ha sido aplicada sobre la capa de copolimero tratada con una descarga de corona.

30 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la sustancia semiconductora fotosensible es dióxido de titanio u óxido de cinc finamente dividido.

373975



1969

1

12.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL REGISTRADOR".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de diez y ocho páginas mecanografiadas .

Madrid, 27 de Noviembre de 1969.

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30