



29 NOV. 1972

379321

SECCION	TECNICA
CLASIFICACION	
CLASE	C08 G03
SUBCLASE	F G

NUMERO 379.321

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KEUFFEL & ESSER COMPANY.

RESIDENCIA: 20 Whippany Road, MORRISTOWN,

N.Y. 07960, U.S.A.

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA FOTOPOLIMERIZACION".

Prioridad: Patente norteamericana n.º 823.154 del 8-5-1969

-2 =
379321



1 El invento se refiere a una masa copiativa fotopolimerizable, que contiene una sustancia fotopolimerizable y un sistema combinado fotoiniciador.

5 Es sabido que muchos monómeros no saturados pueden polimerizarse, exponiéndolos para ello a una radiación rica en energía, por ejemplo, a la radiación ultravioleta emitida por el sol o por un arco voltaico.

10 Si se emplean únicamente rayos de luz con el fin de provocar una polimerización de sustancias monómeras, entonces se obtienen casi siempre productos de bajo peso molecular, además de lo cual es preciso aplicar una radiación muy intensa. Ahora bien, se puede aumentar la eficacia de la radiación, utilizando para ello determinados catalizadores que, por lo general, se denominan fotosensibilizadores o
15 fotoiniciadores. Bajo la acción de la radiación utilizada para la exposición, estos catalizadores pasan a una forma activada, que es la que origina la polimerización propiamente dicha.

20 Tales fotoiniciadores apropiados para fotopolimerizaciones pueden consistir, bien sea en tan solo un compuesto como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 3.061.431, la patente británica nº 866.631 y la patente estadounidense nº 3.065.160, o también puede el fotocatalizador estar constituido por un sistema de varios compuestos,
25 tal como ha sido descrito, por ejemplo, en las patentes estadounidenses núms. 3.101.270, 2.850.445 y 3.234.021.

30 De acuerdo con el invento se propone una masa copiativa fotopolimerizable, que contiene una sustancia fotopolimerizable no saturada etilénicamente, y un sistema combinado fotoiniciador, masa que está caracterizada por el hecho de

379321

- 5



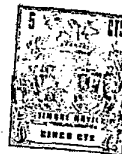
1 que el sistema fotoiniciador consiste en una diazosulfona
y un colorante reducible a la luz.

5 La sustancia fotopolimerizable puede consistir en un
monómero o en una mezcla de monómeros diferentes, por ejem-
plo, en una solución acuosa de una acrilamida, que contie-
ne un agente humectante.

10 Los colorantes que pueden ser empleados de acuerdo
con este invento, son colorantes que, con un agente reduc-
tor, proporcionan un sistema estable bajo la exclusión de
la luz y que, al ser expuestos a la luz visible en presen-
cia del agente reductor, son reducidos. Tales colorantes
reducibles a la luz son, por ejemplo, el rosa bengala, la
eritrosina, la eosina, la fluoresceína, la acriflavina, el
15 azul de metileno, la tionina, el verde brillante, el verde
de metileno, la riboflavina y el violeta de metilo. Pueden
emplearse, bien sea colorantes sueltos, o bien mezclas co-
lorantes distintos, en el caso de que se desee ampliar la
fotosensibilidad a una parte mayor del espectro visible.

20 La concentración del colorante, si bien no es decisiva
proporciona sin embargo los resultados mejores, si la conce-
ntración se ajusta de tal modo, que al menos el 90 % de la
luz incidente es absorbida en la gama de longitudes de onda
que se corresponde con el máximo de absorción del colorante
empleado.

25 Las diazosulfonas empleadas como componente del fotocata-
lizador, son compuestos que, en ausencia de la luz, son
muy estables, mientras que al ser expuestas a rayos actíni-
cos, forman productos de descomposición reductores. Estos
productos reductores descomponentes de la luz (donantes de
30 electrones) reaccionan con los colorantes excitados por la



379321

- 5

1

luz (aceptantes de electrones) en una reacción redox, en la que se forman radicales libres. Evidentemente el proceso de polimerización es desencadenado por los radicales libres producidos bajo la influencia de la luz.

5

Para poner en marcha la fotopolimerización de los sistemas descritos en la presente solicitud, no se precisa ningún foco de luz intenso. Así, por ejemplo, puede llevarse a cabo la fotopolimerización más arriba mencionada de la acrilamida, exponiendo para ello los monómeros y la mezcla fotocatalizadora bajo una lámpara incandescente de tan solo 375 W, a una distancia de aproximadamente 25 cm.

10

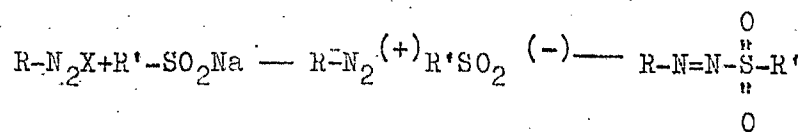
Las diazosulfonas a emplear para los fines del presente invento, han sido descritas en la patente estadounidense nº 2.465.760. Pueden obtenerse mediante la reacción de un compuesto de diazonio con un ácido sulfínico, mediante la oxidación de una β-arilsulfonhidrazida, mediante condensación de una sal de diazonio con una sulfonamida, o mediante la descomposición de un diazotiosulfonato.

15

20

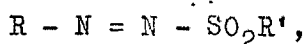
La obtención mediante la reacción de un compuesto de diazonio con un ácido sulfínico, o bien con su sal alcalina resulta especialmente favorable. El sulfinato de diazonio que probablemente se produce como producto intermedio, se transforma inmediatamente en la diazosulfona correspondiente:

25



Las diazosulfonas fotosensitivas tienen la fórmula general

30





379321

- 5

1

en la que R es un radical procedente de un compuesto aromático, mientras que R' es un radical procedente de un compuesto aromático o alifático.

5

Las diazosulfonas llevan en el núcleo aromático R por lo menos un sustituyente que puede ser, por ejemplo, un grupo alcoholamino, arilamino o aralcoholamino, un radical N-eterocíclico, un grupo alcoholo, alcoxi, ariloxi, o bien un grupo alcoholo o arilmercapto, un grupo acilamino aromático o alifático, o un átomo de halógeno. Sustituyentes apropiados son, por ejemplo: Átomos de cloro, bromo o fluro o bien grupos metilamino, dietilamino, N-metil-N-hidroxi-etilamino, fenilamino, N-bencil-N-etil-amino, metilo, etilo, butilo, metoxi, etoxi, butoxi, acilamino y benzoilamino. En el núcleo R pueden existir también varios sustituyentes de naturaleza aromática o alifática, cuando el núcleo es aromático.

10

15

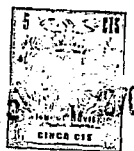
Compuestos de diazonio que son apropiados para su transformación en diazosulfonas utilizables de acuerdo con el invento son, por ejemplo:

20

- 4-diazo-1-dimetilanilina · ZnCl₂
- 4-diazo-3-etoxi-dietilanilina · 1/2 ZnCl₂
- 4-diazo-dietilanilina · ZnCl₂
- 4-diazo-N-metil-N-hidroxi-etil-anilina · 1/2 ZnCl₂
- 4-diazo-N-etil-N-hidroxi-etil-anilina · 1/2 ZnCl₂
- 4-diazo-N-etil-N-bencil-anilina · 1/2 ZnCl₂
- 4-diazo-3-metil-dietilanilina · 1/2 ZnCl₂
- N-(4-diazo-fenil)-morfolina · 1/2 ZnCl₂
- 4-diazo-2-cloro-dietilanilina · 1/2 ZnCl₂
- 4-diazo-2,5-dietoxi-benzoilanilina · 1/2 ZnCl₂
- 4-diazo-difenilaminsulfato

25

30



379321

1
5
10
15
20
25
30

4-diazo-1-tolilmercapto-2,5-dimetoxi-benzol · 1/2 ZnCl₂

4-diazo-1-tolilmercapto-2,5-dietoxi-benzol · 1/2 ZnCl₂

N-(4-diazo-2,5-dietoxi-fenil)-morfolina · 1/2 ZnCl₂

N-(4-diazo-2,5-dimetoxi-fenil)-morfolina · ZnCl₂

4-diazo-2,5-dimetoxi-4'-metil-difenilo · 1/2 ZnCl₂

4-diazo-2,5,4'-trietoxi-difenil-oxalato

4-diazo-2,5-dibutoxi-benzoilnilina · 1/2 ZnCl₂

4-diazo-2-metil-etilanilina · 1/2 ZnCl₂

2-cloro-4-dimetilamino-5-metoxi-benzoldiazocloruro · ZnCl₂

2-cloro-4-dimetilamino-5-(p-cloro-fenoxi)-benzoldiazocloruro · 1/2 ZnCl₂

3-metoxi-4-benzoilamino-6-(N-propionil-N-metil-amino)-benzoldiazocloruro · 1/2 ZnCl₂

3-cloro-4-etilamino-benzoldiazocloruro · 1/2 ZnCl₂

3-etoxi-4-(N-etil-N-bencil-amino)-benzoldiazocloruro · 1/2 ZnCl₂

2-cloro-4-(N-bencil-N-β-acetoxietil-amino)-5-(β-metoxi-etoxi)-benzoldiazotetrafluoroborato

2-cloro-4-(N-β-hidroxietil-N-β-fenoxietil-amino)-5-metoxi-benzoldiazotetrafluoroborato.

Diazosulfonatos especialmente bien apropiados se obtienen a partir de sales de diazonio que, en el núcleo aromático R llevan, en la posición p, un sustituyente en la posición m con respecto al grupo diazo. Tales diazosulfonatos representan catalizadores sustancialmente más activos que las diazosulfonatos que se obtienen a partir de sales de diazonio, que están sustituidas en la posición p y la posición o.

Para la obtención de las diazosulfonatos deseadas pueden emplearse diversos ácidos sulfínicos. Tales ácidos son,

379321

- 5



1 por ejemplo: El ácido benzolsulfínico, el p-toluolsulfíni-
co, el 4-acetamido-benzolsulfínico, el amido-imino-metansul-
fínico y otros ácidos sulfínicos aromáticos y alifáticos.
5 Por lo general son preferidos los ácidos sulfínicos aromáti-
cos.

10 En general aumenta con la cantidad de la diazosulfona
agregada también la velocidad de polimerización en la expo-
sición bajo radiación actínica. Preferentemente, no obstan-
te, se emplean las diazosulfonas en una cantidad de aproxi-
madamente 1 parte de diazosulfona por 7,5 hasta 25 partes
de sustancia monómera (peso en seco). Tales concentracio-
nes son convenientes en atención a un trabajo cómodo bajo
luz amarilla. Todos los compuestos orgánicos no saturados
fotopolimerizables, normalmente líquidos o sólidos, pueden
15 ser utilizados para la puesta en práctica del invento. Los
compuestos deben ser preferentemente no saturados por etile-
no, es decir, que deben contener al menos un doble enlace
no aromático entre átomos de carbono contiguos. Compuestos
que son especialmente ventajoso, son por ejemplo los com-
20 puestos de vinilo o de vinilideno, que están activados por
un enlace directo del grupo vinilo o vinilideno con un sus-
tituyente negativo, por ejemplo, halógeno, $=C=O$, $-C=N$, $-C\equiv C-$,
 $-O-$ o arilo. Tales compuestos fotopolimerizables son, por
ejemplo: acrilamida, acrilonitrilo, diacetonaacrilamida,
25 N-metilol-acrilamida, N-isopropil-acrilamida, ácido acríli-
co, ácido metacrílico, metacrilamida, vinilacetato, metil-
metacrilato, metilacrilato, etilacrilato, vinilbenzoato,
vinil-pirrolidona, N-vinil-carbazol, acrilato de bario, me-
tacrilato de bario, acrilato de zinc, acrilato de calcio,
30 acrilato de magnesio, ácido itacónico, éster del ácido ita-

379321-5



1
5
10
15
20
25
30

cónico, mezclas de etilacrilato y vinilacetato, mezclas de acrilonitrilo y estírol, y mezclas de butadieno y acrilonitrilo. Los compuestos orgánicos no saturados etilénicamente, o bien los monómeros, pueden utilizarse, bien sea por sí solos, o mezclados entre sí, para de este modo modificar las propiedades físicas del producto final, tales como, por ejemplo, el peso molecular, la dureza o la solubilidad. Para conseguir un polimerizado con determinadas propiedades físicas se puede, por ejemplo y de la manera en sí conocida, polimerizar el compuesto vinílico monómero en presencia de una pequeña cantidad de un compuesto no saturado, que contenga al menos dos grupos vinilo en los extremos, cada uno de los cuales esté ligado, bien sea a un átomo de carbono alifático, o bien a un átomo de carbono anular. Tales compuestos tienen la misión de reticular las cadenas de polivinilo. Agentes reticulantes que pueden ser utilizados para la finalidad aquí expuesta, son, por ejemplo, la N,N-metilen-bis-acrilamida, el trialilcianurato, el divinilbenzol, las divinilcetonas y el diglicoldiacrilato. Monómeros que cumplan las dos misiones, tales como, por ejemplo, el acrilato de calcio, el acrilato de bario, el acrilato de zinc y similares, pueden ser empleados de manera ventajosa. Normalmente aumenta la dureza del polimerizado obtenido, al aumentar la cantidad de agente reticulante. La cantidad de agente reticulante puede ascender convenientemente a entre 2 y 10 partes por cada 100 partes de monómero.

Por el procedimiento de acuerdo con el presente invento pueden polimerizarse compuestos vinílicos monómeros, tanto en la masa, como también fotográficamente. La polime-

379321⁻⁵



1

rización de una masa se lleva a cabo por lo general en una solución de la sustancia monómero en agua o disolventes orgánicos, según la solubilidad del compuesto. Si se emplean disolventes orgánicos, hay que cuidar de que en la solución esté contenida una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a 5 % en peso. El agua puede ser agregada, bien sea como tal agua, o bien puede aportarse a la mezcla incorporando un agente mantenedor de la humedad, por ejemplo, glicol etilénico, glicerina o similares, a la mezcla de la reacción.

5

10

Capas fotosensitivas pueden obtenerse de manera sencilla, preparando para ello una solución que contenga un compuesto vinílico monómero, por ejemplo, acrilamida, un agente humectante, por ejemplo, N,N'-metilen-bis-acrilamida, una diazosulfona, un colorante reducible mediante la luz, y un aglutinante apropiado, formador de película. Esta mezcla se aplica entonces, por uno de los procedimientos usuales, sobre un portador que puede ser, por ejemplo, un portador de material celulósico o una hoja de poliéster.

15

20

Si así se desea, se pueden agregar a la mezcla fotosensitiva también otros aditamentos.

25

Después de secas, las capas fotosensitivas así obtenidas se exponen fotográficamente bajo un foco de luz, por ejemplo, una lámpara incandescente, con lo que en los lugares expuestos se inicia rápidamente la polimerización. Los lugares no expuestos pueden eliminarse a continuación por medio de un lavado, de modo que se produce una imagen resistente o en relieve. En algunos casos, y según las sustancias monómeras que se emplean, se producen por la polimerización también modificaciones en las propiedades hidrófi-

30

379321

- 5



1 las y oleófilas de la capa, de modo que éstas pueden utilizarse para procedimientos de impresión.

5 La mezcla fotosensitiva puede ser aplicada, bien sea en forma de una capa única, o bien en forma de varias capas. En un sistema de la clase citada en último lugar, se puede variar a voluntad la composición de las diversas capas. Una ventaja de una de estas estructuras de varias capas, es la de que de este modo se puede mejorar la estabilidad del sistema en la oscuridad. Otra forma ventajosa de realización estriba en recubrir dos portadores y superponerse por la cara recubierta, con lo que por medio de la elección correspondiente de las mezclas de recubrimiento, se puede producir sobre una superficie una imagen positiva y, en la otra superficie, una imagen negativa, cuando se separan una de la otra las dos capas portadoras. De este modo se puede ahorrarla eliminación de la capa mediante lavado. Mediante la exposición de toda la capa bajo rayos actínicos, con lo que también se endurecen las partes de la capa no expuesta anteriormente, se puede a continuación endurecer y, por consiguiente, fijar la imagen correspondiente al original.

10

15

20

25 La velocidad a que el polimerizado insoluble se forma bajo la acción de la luz, puede aumentarse todavía, si a la mezcla fotopolimerizable se le agregan sales de metales, tales sales son, entre otras, los cloruros de litio, sodio, potasio, calcio, bario, estroncio, magnesio, cadmio, mercurio y zinc; los sulfatos de litio, sodio, potasio y berilio; los acetatos de litio, sodio, potasio, calcio y zinc; asimismo el nitrato de litio, el nitrato potásico y el nitrato sódico.

30



1 OTRAS sustancias adicionales, con cuya ayuda se puede
acelerar la formación del polímero insoluble cuando la mez-
cla fotopolimerizable se expone a la acción de rayos actí-
nicos, son aminas primarias, secundarias y terciarias, ali-
fáticas o aromáticas. Ejemplo de tales compuestos son la
5 monoetanolamina, la dietanolamina, la trietanolamina y sus
sales con ácido fórmico, ácido bórico o ácido clorhídrico,
y asimismo sales de anilinas, tales como, por ejemplo, el
clorhidrato, el oxalato, el acetato o el ftalato de hidró-
10 geno, o también el hidrocloruro de difenilamina y similares.
En la elección de la amina hay que considerar el disolvente
que sea empleado, el si la sustancia es compatible con los
componentes restantes del sistema, y el valor pH que tiene
la solución una vez agregada la amina. En lo que se refiere
15 a este último punto, y en atención a una buena estabilidad
del fotocatalizador consistente en una diazosulfona y un
colorante, es preferible un agente ácido, sobre todo cuan-
do la mezcla fotopolimerizable ha de ser empleada en forma
de capas supe_rpuestas, a efectos de la confección de la
20 imagen.

Otras adiciones que aceleran la formación del polímero
insoluble bajo la acción de la luz, son productos de adi-
ción de aldehído/bisulfito sódico, tales como formaldehído/
bisulfito sódico, acetaldehído/bisulfito sódico, y glutaral-
25 dehído/bisulfito sódico.

Otro aumento de la velocidad a la que se forma el po-
límico insoluble, se puede conseguir mediante la acción de
calor. En una polimerización en la masa, se consigue un
curso rápido del proceso de polimerización, si la mezcla
30 fotopolimerizable, una vez expuesta a la luz, se caldea

379321

- 5



1
precisamente lo suficiente para que se ponga en marcha la
polimerización. Mediante la aplicación de calor antes o
durante la exposición fotográfica de las capas fotopolime-
rizables, se consigue asimismo una aceleración de la forma-
5 ción del polímero insoluble. Ahora bien, en este caso hay
que cuidar de que no se origine una polimerización térmica
indistinta de toda la capa. Si existen dos capas, es decir,
por ejemplo, en un material de varias capas, entonces la
aplicación de calor sirve también para facilitar la di-
10 fusión de sustancias reactivas desde su capa primitiva has-
ta las capas contiguas.

Si conforme al invento se desean confeccionar imagenes
fotoresistentes, entonces ha demostrado ser ventajoso em-
15 plear un coloide hidrófilo como portador o aglutinante para
la mezcla a base de la sustancia monómera y el fotocatali-
zador. Coloides apropiados para este fin son, por ejemplo:
Alcohol polivinílico, gelatinas, caseína, cola, acetato de
celulosa saponificado, carboximetilcelulosa, almidón y sus-
20 tancias similares. Eteres de polioxietileno de cadena lar-
ga, tal como, por ejemplo el éter laurílico de polioxietile-
no con 23 unidades de óxido de etileno, el éter esteárico
de polioxietileno con 20 unidades de óxido de etileno, y
el éter oleílico de polioxietileno con 20 unidades de óxido
de etileno, son especialmente apropiados para este fin. Es-
25 tas sustancias no sirven solamente como materiales portado-
res formadores de película, sino que además representan di-
solventes excelentes para las diazosulfonas, las sustancias
monómeras y los restantes componentes, posiblemente existen
30 tes además, de la mezcla fotosensitiva. En los materiales
de varias capas ya mencionados, sirven también para facili-



379321

- 5

1 tar la difusión de los compuestos desde una capa a la otra,
garantizando por consiguiente una capacidad de reacción es-
pecialmente buena dentro del material.

5 Diversos polietilenglicoles pueden ser empleados tam-
bién como aglutinantes. Estas sustancias sólidas, pareci-
das a la cera y cuyas propiedades son para los fines del
presente invento similares a la de los éteres de polioxi-
etileno ya descritos, representan asimismo buenos aglutinan-
10 tes para las sustancias monómeras, los fotocatalizadores
y las restantes sustancias adicionales que posiblemente exis-
tieran además.

15 Como materiales portadores o bases para las capas foto-
sensitivas obtenidas conforme al invento, pueden emplearse
muchos materiales distintos, por ejemplo, hojas de éster
de celulosa, cuya superficie puede haber sido hecha hidró-
fila mediante una saponificación parcial, metales, tales
como, por ejemplo, aluminio o zinc, hojas de poliéster,
papel, vidrio y similares.

20 Tal como ya ha sido mencionado, el invento puede ser
aplicado para la homopolimerización o polimerización mixta
de compuestos vinílicos monómeros en la masa. Una polimeri-
zación fotográfica mediante la influencia de la luz puede
emplearse para la confección de copias sueltas, por ejemplo,
imágenes pigmentadas y de relieve, así como de materiales
25 de impresión de todas clases, por ejemplo, planchas para im-
presión plana, circuitos impresos, matrices, desvanecedores
y similares.

A continuación se describe la obtención de las diazo-
sulfonas I a VII, que han sido empleadas en los ejemplos.

30 La sulfona a base de 1-diazo-4-(p-tolil-mercapto)-2,5-

379321

- 5



1 dimetoxi-benzol. se obtuvo por el siguiente procedimiento, apropiado en general para este grupo de compuestos:

5 Se preparó una solución de 1,0 g de benzolsulfinato sódico en 50,0 g de agua, incorporándose bajo agitación constante a una solución de 2,4 g de la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-4-(p-tolil-mercapto)-2,5-dimetoxi-benzol en 100,0 g de agua. La diazosulfona I se formó inmediatamente en forma de precipitado de color naranja brillante. Fué extraída mediante filtración, bajo exclusión de la luz, se lavó con agua y se secó a temperatura de por debajo de 10 40°C.

15 Las diazosulfonas siguientes se obtuvieron de la misma forma, eligiendo las cantidades de compuesto de diazonio y sulfinato de tal modo, que en la mezcla de la reacción resultó una relación molar de 1 : 1. Cuando la diazosulfona no precipitó inmediatamente, se digirió durante varias horas a temperatura ambiente, después de lo cual se separó la diazosulfona, para lo cual se mezcló de la manera usual con cloruro sódico.

20 A partir de p-tolil-sulfinato sódico y la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-4-dimetilamino-benzol, se obtuvo la diazosulfona II; a partir de benzolsulfinato sódico y la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-3-cloro-4-dietil-amino-benzol, la diazosulfona III; a partir de benzol-sulfinato sódico y la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-25 2,5-dimetoxi-4-p-tolil-benzol, la diazosulfona IV; a partir de benzolsulfinato sódico y la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-2,5-dimetoxi-4-p-tolil-benzol, la diazosulfona IV; a partir de benzolsulfinato sódico y la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-2-cloro-4-dimetilamino-5-(p-cloro-fenoxi)-benzol, la diazosulfona V; a partir de p-tolil-sulfinato sódico y 30 la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-2,5-dietoxi-4-ben-

379321 - 5



1 zoilamino-benzol, la diazosulfona VI, y a partir de benzol-
sulfonato sódico y la sal doble de cloruro de zinc y 1-dia-
zo-2-(N-metil-N-propionil-amino)-4-benzoil-amino-5-metoxi-
benzol, la diazosulfona VII.

5 Ejemplo 1

La eficacia de una mezcla de fotocatalizador conforme
al invento, la muestra el ejemplo siguiente:

10 A. 20 c.c. de una solución acuosa de acrilato de
zinc al 10 % se vertieron en un tubo de ensayo transparente
y se diluyeron con 5,0 c.c. de etilenglicolmetileteraceta-
to y 0,2 c.c. de agua. El tubito de cristal se expuso du-
rante aproximadamente 20 minutos bajo una lámpara de sobre-
tensión de wolframio de 375 W, instalada a una distancia
de aproximadamente 25 cm. La solución no presentó ninguna
15 variación apreciable.

20 B. Otros 20,0 c.c. de la solución de acrilato de
zinc se vertieron en otro tubo de ensayo igual, y se dilu-
yeron con 5,0 c.c. de etilenglicolmetileteracetato y 0,2
c.c. de agua, a la que se habían agregado 0,4 mg de rosa
bengala (C.I. 45 440). El tubito de vidrio se expuso del
mismo modo a la luz durante 20 minutos, sin que se produjera
ningún efecto notable.

25 C. Otros 20,0 c.c. de la solución de acrilato de
zinc se vertieron en un tubito de vidrio, se diluyeron con
0,2 c.c. de agua y 5,0 c.c. de etilenglicolmetileteracetato,
al que se habían agregado 25,0 mg de diazosulfona I, expo-
niéndose después durante 20 minutos a la luz, de la manera
que ha sido descrita más arriba. Al final del tiempo de ex-
posición se observó un enturbiamiento muy ligero de la so-
30 lución.

379321



1 D. Otros 20,0 c.c. de la solución de acrilato de
 zinc se vertieron en un tubo de ensayo, y se diluyeron con
 5,0 c.c. de etilenglicolmetileteracetato, al que se le ha-
 5 bian agregado 25,0 mg de diazosulfona I, y con 0,2 c.c.
 de agua, a la que se habían agregado 0,4 mg de rosa bengala,
 después de lo cual fueron expuestos a la luz de la mane-
 ra descrita más arriba. Al cabo de tan solo 8 segundos, se
 observó en el tubito de vidrio una fuerte precipitación
 blanca de partículas de polimerizado.

Ejemplo 2

10 Trabajando del mismo modo que en el ejemplo 1, pero
 empleando una solución de acrilato de calcio acuosa al 20%
 se obtuvieron resultados similares. El polimerizado precipi-
 15 tó al cabo de 10 segundos, si para ello la solución se ex-
 puso a la luz en presencia de la combinación consistente
 en la diazosulfona y el colorante fotoreducible.

Ejemplo 3

De una solución de.

Acrilamida	90,0 g
20 N,N'-metilen-bis-acrilamida	5,0 g
Agua (destilada)	60,0 g

se vertieron 20,0 c.c. en un tubito de vidrio transparente,
 diluyéndose con 5,0 c.c. de una solución fotocatalizadora
 a base de

25 Etilenglicolmetileteracetato	50,0 c.c.
Diazosulfona I	0,25 g
Rosa bengala (solución acuosa al 0,2%)	2,0 c.c.

La mezcla se expuso bajo el foco de luz citado en el
 ejemplo 1, produciéndose la precipitación del polimerizado
 30 al cabo de aproximadamente 10 segundos.



379321

Ejemplo 4

De acuerdo con los datos del ejemplo 3 se prepararon mezclas de soluciones, si bien se agregaron a las muestras en cada caso una de las diazosulfonas II a VII, en lugar de la diazosulfona I. El polimerizado precipitó al cabo de una exposición de aproximadamente 10 segundos.

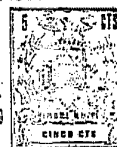
Ejemplo 5

Se prepararon muestras de acuerdo con el ejemplo 3, agregándose a cada una de ellas una de las sales de metales siguientes, a saber, en una cantidad tal, que las soluciones quedaron saturadas:

- Cloruro sódico
- Cloruro de litio
- Cloruro potásico
- Cloruro cálcico
- Cloruro de bario
- Cloruro de magnesio
- Cloruro de estroncio
- Cloruro de cadmio
- Cloruro de mercurio
- Cloruro de zinc
- Sulfato de litio
- Sulfato sódico
- Sulfato potásico
- Sulfato cálcico
- Sulfato de zinc
- Nitrato de litio
- Nitrato sódico
- Nitrato potásico.

Como comparación se preparó todavía una muestra con-

379321 - 5



1
5
forme al ejemplo 3, exponiéndose después todas las muestras de la manera que ha sido indicada en el ejemplo 1. De las soluciones saturadas con una de las sales precipitó el polimerizado ya al cabo de un tiempo de exposición de menos de 6 segundos, mientras que la muestra de comparación precisó para ello 10 segundos. - Cuando la solución del fotocatalizador contenía una de las diazosulfonas II a VII, se consiguieron resultados similares.

Ejemplo 6

10
15
20
Se preparó una solución de acuerdo con los datos del ejemplo 3, sacándose de ella varias muestras de 25,0 c.c. cada una de ellas. De dichas muestras se mezcló en cada caso una con hidrocioruro de anilina, oxalato de anilina, acetato de anilina, hidrogenftalato de anilina, difenilamina, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, siendo en todos los casos la cantidad de la sustancia agregada de 200 mg. Como comparación se preparó todavía una muestra sin adición de amina, exponiéndose todas las muestras entonces bajo el foco de luz citado en el ejemplo 1. Todas las muestras que contenían adición de amina presentaron una fotosensibilidad sustancialmente mayor que la muestra de comparación. El polimerizado precipitó al cabo de un tiempo de exposición de 5 a 8 segundos, mientras que para la muestra de comparación fueron precisos 20 segundos.

25
Ejemplo 7

30
Del mismo modo que en el ejemplo 3 se prepararon muestras y, por separado, se saturaron con productos de adición de bisulfito sódico de diversos aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído y glutaraldehído, después de lo cual se examinaron lo mismo que en el ejemplo 3 con relación

379321



1 a su fotosensibilidad. Las muestras que contenían los pro-
ductos de adición mostraron un aumento sustancial de la fo-
tosensibilidad. Requirieron tiempos de exposición de 6 a 8
5 segundos, mientras que una muestra preparada para compara-
ción, sin producto de adición, precisó 10 segundos.

Ejemplo 8

Fueron preparadas muestras, para lo cual se agregaron
a 20 partes en peso de una solución de

10	Acrilamida	180,0 g
	Acrilato de calcio	24,0 g
	Agua (destilada)	120,0 g

5 partes de la solución de fotocatalizador del ejemplo 3.

Si se exponen dos muestras de la solución así preparada
a 25° C bajo un foco de luz según el ejemplo 1, entonces se
15 inicia la formación del polimerizado al cabo de aproximada-
mente 10 segundos. Si se interrumpe la exposición, entonces
termina también la polimerización en una de las muestras,
que se mantenía a temperatura ambiente. En la segunda mues-
tra, que inmediatamente de realizada la exposición se calien-
20 ta a 50° C y se mantiene a esta temperatura, el proceso de
polimerización dura hasta que se produce una masa sólida.

Ejemplo 9

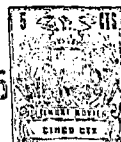
5,0 c.c. de la solución del fotocatalizador del ejemplo
3 fueron agregados a 20,0 c.c. de una solución de

25	Metilolacrilamida	300 c.c.
	(solución acuosa al 60 %)	

Acrilato de calcio 24 g.

Al cabo de aproximadamente 8 segundos, y bajo la lámpara ci-
tada en el ejemplo 1, comenzó a precipitar el polimerizado
30 de la mezcla. Mediante el empleo de las sustancias adiciona-

379321 - 5



1 les descritas en los ejemplos 5 a 7, se aceleró la velocidad de polimerización en forma similar a la de estos ejemplos.

Ejemplo 10

5 Empleado en el procedimiento descrito en el ejemplo 9 la solución de monómeros siguiente:

Diacetonacrilamida	180,0 g
Acrilato de calcio	24,0 g
Agua (destilada)	120,0 g,

se obtuvieron resultados similares.

10 Ejemplo 11

15 Se ha descubierto que los aceleradores descritos en los ejemplos 5 y 6, a saber, sales de metales y aminas, muestran una acción sinérgica cuando son utilizados conjuntamente. Cuatro muestras de 25,0 c.c. cada una de ellas de la mezcla de las soluciones del ejemplo 3 fueron mezcladas con las sustancias adicionales siguientes, obteniéndose con ello las soluciones A - D:

Solución	Cloruro de cinc	Cloruro de magnesio	Trietanolamina
A	---	---	---
B	0,2 g	---	---
C	0,2 g	hasta saturación	---
D	0,2 g	hasta saturación	0,5 c.c.

25 Exponiendo bajo una lámpara de sobretensión de 500 wattios a una distancia de aproximadamente 25 cm, resultaron en las distintas muestras velocidades de polimerización que estaban entre sí en la relación siguiente:

$A < B < C < D$

Capas fotopolimerizables

30 En los ejemplos que siguen a continuación se indica ba-



1 jo la expresión "umbral de exposición" la actividad de un
fotocatalizador determinado o la "velocidad" de una mezcla
fotopolimerizable que contiene una combinación determinada
5 de diazosulfona y colorante fotorreducible. Las especifica-
ciones de medidas usuales para la eficacia fotoquímica que
se emplean en la fotografía de halogenuro de plata, no son
también apropiadas para el presente procedimiento; por ello
los tiempos de exposición que, por ejemplo, son necesarios
bajo una lámpara de sobretensión de 500 watios para provocar
10 en las diversas mezclas una polimerización satisfactoria, se
expresan como función de los valores de densidad escalonados
de un cuña fotométrica usual. Correspondientemente se deter-
minó el umbral de exposición de una mezcla, exponiendo la
mezcla durante un tiempo determinado (t_0) a través de una
15 cuña fotométrica, por ejemplo, de una cuña fotométrica del
tipo normal 1A, cuya densidad aumenta de escalón a escalón
en la relación del factor 2, determinándose después el núme-
ro de escalones (n) bajo los que se había producido una po-
limerización, y calculándose a base de ello el umbral de ex-
20 posición (t) de la manera siguiente:

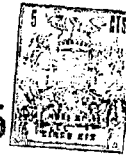
$$t = t_0 (0,5)^{(n-1)}.$$

De manera análoga se puede calcular el umbral de expo-
sición en una cuña fotométrica, en la que los escalones
aumentan en la relación del factor 2 (tipo 2 ó 3), apli-
25 cando para ello la fórmula

$$t = t_0 (0,707)^{(n-1)}.$$

Por consiguiente, si se emplea una cuña fotométrica del
tipo 1A y con una exposición de 2 minutos se obtienen 4 es-
calones polimerizados, entonces la mezcla empleada tiene un
30 umbral de exposición $t = (120 \text{ seg.}) \cdot (0,5)^3 = 15 \text{ segundos.}$

379321 - 5



1 Siendo cinco los escalones polimerizados, se indicaría en este caso un umbral de exposición de 7,5 segundos.

Ejemplo 12

Se preparó una solución de recubrimiento a partir de

5	Acrilamida	17,0 g
	N,N'-metilen-bis-acrilamida	1,2 g
	Rosa bengala	1,0 g
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	3,3 g
	Polioxietilenesteariléter (20 unidades de óxido de etileno)	11,0 g
10	Agua	162,0 g.

20,0 c.c. de esta solución monómera se mezclaron, agitando vigorosamente, con 20 c.c. de la solución siguiente, que contenía la diazosulfona obtenida mediante la reacción de

15 cloruro de 2,5-dimetoxi-4-(p-tolil-mercapto)-benzoldiazonio, sal doble de cloruro de cinc, y la sal sódica del ácido p-tolil-sulfínico (diazosulfona que a continuación se designa como "diazo-p-tolil-sulfona):

	Rosa bengala	0,5 g
20	Diazo-p-tolil-sulfona	2,5 g
	Polioxietilenesteariléter (20 unidades de óxido de etileno)	5,0 g
	Acetona/etilenglicolmetiléteracetato (1 : 1)	92,0 g

La mezcla así obtenida se aplicó de tal modo sobre una hoja

25 de tereftalato de polietileno, provista de una mano previa de gelatina, que la capa todavía húmeda tenía un espesor de 0,04 mm, después de lo cual se secó al aire, hasta que la superficie ya no era pegajosa.

La capa así preparada se expuso durante 3 minutos deba-

30 jo de una cuña fotométrica del tipo 1A y de una placa de

379321



1 vidrio pyrex de 1,5 mm de grueso (fabricante: Corning Glass
Works, Corning, USA), utilizando para ello una lámpara de so-
bretensión de 110 voltios y 500 watios, que se instaló a una
5 distancia de aproximadamente 30 cm. Después de la exposición
se lavó la capa con agua, para eliminar las partes componen-
tes no polimerizadas. En total permanecieron sobre la hoja
5 escalones polimerizados, lo que en las condiciones indica-
das, corresponde a un umbral de exposición de 12 segundos.
Se ha comprobado que en un almacenamiento prolongado de la
10 capa en condiciones muy secas, la fotosensibilidad del mate-
rial disminuye sustancialmente. En cambio si se agregaron a
la masa de recubrimiento aproximadamente 3 % de glicerina o
de otro agente humectante similar, entonces se obtuvo un ma-
terial que, en un ambiente deshidratante, presentó todavía
15 al cabo de 5 días una fotosensibilidad aprovechable, corres-
pondiente a un umbral de exposición de unos 60 segundos.

Ejemplo 13

Se procedió de la misma manera que ha sido descrita en
el ejemplo 12, si bien se agregaron a la mezcla monómera to-
20 davía 0,4 g de anilina-hidrocloruro. Después de la exposi-
ción y del lavado con agua, el material presentó cuatro es-
calones polimerizados y poseía un umbral de exposición de 18
segundos. Mediante la adición de aproximadamente 3 % de gli-
cerina a la solución de recubrimiento, se pudo conseguir que
25 el material siguiera siendo aprovechable durante más tiempo
en un ambiente muy seco, lo que se puso de manifiesto por el
hecho de que al cabo de un tiempo de secado de 5 días poseía
un umbral de exposición de 38 segundos.

Ejemplo 14

30 Sustituyendo el anilina-hidrocloruro empleado en el

379321



1 ejemplo 13 por la cantidad estequiométrica de anilina oxalato, se obtuvo un material que tenía un umbral de exposición de 12 segundos y cuya capa presentó 4 escalones polimerizados.

5 Ejemplo 15

—Se preparó la masa de recubrimiento siguiente y se aplicó de tal modo sobre una hoja de tereftalato de polietileno provista de una superficie adhesiva, que la capa húmeda tenía un espesor de aproximadamente 0,025 mm:

10	Gelatina [solución acuosa al 15 %, muy turbia (high bloom)]	19,0 g
	Acrilamida	1,7 g
	N,N'-metilen-bis-acrilamida	0,12 g
	MgCl ₂ · 6H ₂ O (solución acuosa al 10 %)	5,0 c.c.
15	Saponina (solución acuosa al 8 %)	0,4 c.c.
	Rosa bengala	0,28 g
	Diazosulfona I (polvo seco)	0,5 g.

20 Una vez seco el material, se expuso a una distancia de aproximadamente 25 cm bajo una lámpara incandescente de 500 wattios. El material tenía un umbral de exposición de 30 segundos. Revelando el material con agua templada (25 - 30° C), se obtuvo una imagen en relieve, que se pudo reforzar fácilmente por medio de tratamiento con una solución acuosa al 3 % de azul de metileno.

25 Exponiendo el material a una distancia de aproximadamente 15 cm bajo una lámpara de mercurio de alta presión, tal como las que contienen la mayoría de las máquinas de calco heliográfico usuales en el comercio, entonces presentó un umbral de exposición de aproximadamente 2 segundos.

30 El componente diazosulfónico del fotocatalizador puede

379321



1 agregarse a la mezcla de recubrimiento en forma de solución
o de dispersión; ahora bien, se puede formar también dentro
ya de la mezcla de recubrimiento, tal como se desprende de
los ejemplos que siguen ahora.

5 Ejemplo 16

Se preparó la mezcla siguiente:

Gelatina [ligero enturbiamiento (low bloom)]	54,0 g
Acrilamida	28,0 g
N,N'-metilen-bis-acrilamida	2,0 g
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	10,8 g
Rosa bengala	1,25 g
Saponina (solución acuosa al 8 %)	7,5 g
Agua	260,0 g

10 35 c.c. de esta mezcla se mezclaron, agitando concienzuda-
15 mente, con una dispersión de 0,6 g de diazosulfona I fina-
mente distribuida en 15,0 c.c. de agua. De la mezcla así
obtenida se aplicó sobre una hoja de tereftalato de polie-
tileno recubierta con gelatina, una capa de 0,076 mm de es-
20 pesor, secándose con aire. Sobre la capa se colocó entonces
una hoja de poliéster, de 0,025 mm de espesor y sin recu-
brir previamente, y se expuso durante dos minutos bajo una
lámpara de sobretensión de 500 W dispuesta a una distancia
de aproximadamente 30 cm, haciéndose pasar la luz a través
de una muestra de dibujo y de una cuña fotométrica, que es-
25 taban recubiertas con una placa delgada de vidrio pyrex.
Lavando con agua fría (20°C), se obtuvo una imagen roja,
que presentó tres escalones de la cuña fotométrica sobre
un fondo transparente. Se calculó un umbral de exposición
de 30 segundos.

379321-5 MAR 1978



Ejemplo 17

1 35 c.c. de la mezcla monómera con contenido de gelati-
 na conforme al ejemplo 16, se mezclaron con 15,0 c.c. de
 una mezcla a partes iguales de etilenglicolmetileteracetato
 5 y acetona, en la que se habían disuelto 0,6 g de diazosul-
 fona I. Conforme a los datos del ejemplo 16, se elaboró con
 esta mezcla una capa que, al igual que en el ejemplo 16, se
 expuso y se reveló mediante lavado con agua. La imagen así
 obtenida presentó 5 escalones de la cuña fotométrica, lo
 10 que corresponde a un umbral de exposición de 7,5 segundos.

Ejemplo 18

15 0,6 g de la sal doble de cloruro de zinc y 1-diazo-4-
 (p-tolil-mercapto)-2,5-dimetoxi-benzol, se disolvieron en
 35 c.c. de la mezcla monómera con contenido de gelatina
 conforme al ejemplo 16. A la solución así preparada se le
 agregaron, agitando continuamente, 0,25 g de benzolsulfina-
 to sódico, disueltos en 15 c.c. de agua. Se siguió agitando
 todavía durante algunos minutos, para asegurarse de que la
 reacción había finalizado y que se había formado la diazo-
 20 sulfona, después de lo cual se elaboró una capa, que se ex-
 puso y reveló del mismo modo que en el ejemplo 16. Para es-
 te material se calculó un umbral de exposición de algo me-
 nos de 4 segundos.

Ejemplo 19

25 Se preparó una solución monómera a base de

Acrilamida	56,4 g
N,N'-metilen-bis-acrilamida	4,0 g
Agua	40,0 g

30 A continuación se preparó a partir de partes volumétricas
 iguales de esta solución monómera y de una solución acuosa



379321-5

1

5

10

15

20

de polietilenglicol al 10 % (peso molecular de entre 1300 y 1600), una mezcla que se aplicó como capa húmeda de 0,01 mm de espesor sobre una hoja de tereftalato de polietileno dotada de una capa previa de gelatina, y que se designó como hoja A. Después se preparó una solución a base de 2,4 g de diazosulfona I y 5,0 g del mismo polietilenglicol de más arriba, en 92,6 g de etilenglicolmetil-éteracetato, aplicándose como capa húmeda de 0,076 mm de espesor sobre una hoja de poliéster, no recubierta previamente (hoja B). Las hojas A y B se secaron al aire y se colocaron una encima de la otra con sus lados recubiertos, después se colocaron debajo de una muestra negativa de imagen y de una cuña fotométrica del tipo 1A, recubriéndose todo ello con una placa de vidrio pyrex de 1,6 mm de grueso, encontrándose el dorso de la hoja B más próximo a la placa. A través de la placa de vidrio se expuso esta disposición durante 5 minutos bajo una lámpara incandescente de sobretensión de 500 W, instalada a una distancia de aproximadamente 30 cm. Después de la exposición se separó la hoja A de la hoja B, lavándose los dos con agua. Las hojas no presentaron imágenes aprovechables.

Ejemplo 20

25

Se repitió el ejemplo 19 en cuanto a procedimiento, pero agregando 3,3 % de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ a la mezcla monómera, antes de recubrirse con ella la hoja A. Tampoco en este caso se obtuvieron imágenes aprovechables después de tratadas las hojas.

Ejemplo 21

30

Se operó del mismo modo que en el ejemplo 19, con la diferencia de que, antes de recubrirse la hoja B, se disol-



vieron 0,25 % en peso de rosa bengala en la mezcla de diazosulfona. Después del tratamiento quedó sobre la hoja A una imagen que presentaba 4 escalones polimerizados. Se calculó que el material tenía un umbral de exposición de aproximadamente 40 segundos, en las condiciones de exposición indicadas.

Ejemplo 22

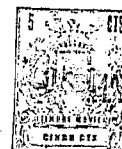
Se procedió del mismo modo que en el ejemplo 21, si bien se disolvieron 3,3 % de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en la mezcla monómera, antes de confeccionarse la hoja A. Después del tratamiento pudo verse una imagen consistente en 6 escalones, y se calculó un umbral de exposición de aproximadamente 10 segundos. Aumentando la cantidad de colorante desde 0,25 % hasta 0,5 %, se obtuvo una densidad mejor de imagen, mientras que la fotosensibilidad no varió apenas.

Ejemplo 23

A la mezcla monómera (A) y a la mezcla de diazosulfona (B) del ejemplo 20, se agregaron los colorantes reducibles rosa bengala (RB) y verde de metileno (MG) (C.I. 5202) en los porcentajes siguientes, produciéndose materiales con los umbrales de exposición siguientes:

Mezcla A	Mezcla B	Umbral de exposición (segundos)
a) ---	0,5% de RB	10
b) 1,0% de MG	0,5% de RB	8
c) 1,0% de MG	1,0% de RB	20
d) 1,0% de RB	1,0% de RB	10
e) 1,0% de MG	0,5% de RB	8
f) 0,5% de MG	0,5% de RB	12
	0,5% de RB	

379321



1970

1 mm de espesor sobre una hoja de tereftalato de polietileno sin recubrimiento previo, y secándola al aire.

Se produjo una imagen clara de color rojo, que presentó 4 escalones de la cuña fotométrica, lo que corresponde a un umbral de exposición de 22 segundos.

Ejemplo 25

Sustituyendo el colorante rosa bengala en la mezcla A del ejemplo 24 por 1,0 g de verde de metileno (C.I. 5202), se obtuvo un material que proporcionó una imagen clara de color verde oscuro, y que tenía un umbral de exposición de 12 segundos.

Ejemplo 26

Sustituyendo la acrilamida en la mezcla A del ejemplo 24 por 18,0 g de N-metilol-acrilamida, se obtuvo un material que, una vez expuesto y revelado mediante lavado con agua, de la manera descrita, proporcionó una imagen de 5 escalones de la cuña fotométrica, y que tenía un umbral de exposición de 15 segundos.

Ejemplo 27

Sustituyendo la acrilamida en la mezcla A del ejemplo 24 por 21,0 g de metacrilamida y 25,0 g de agua, se obtuvo un material que proporcionó una imagen clara amarilla, y que tenía un umbral de exposición de 150 segundos.

Ejemplo 28

Sustituyendo la acrilamida y la N,N'-metilen-bis-acrilamida en la mezcla A del ejemplo 24 por 24,0 g de acrilato de calcio, se obtuvo un material que proporcionó una imagen clara rosa, y que tenía un umbral de exposición de 60 segundos.

379321



1 Ejemplo 29

Sustituyendo la acrilamida y la N,N'-metilen-bis-acrilamida de la mezcla A en el ejemplo 24 por 16,0 g de N-metilol-acrilamida y 8,0 g de acrilato de calcio, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 12 segundos, proporcionó una imagen clara.

5 Ejemplo 30

10 Sustituyendo la sulfona en la mezcla B del ejemplo 24 por 1,7 g de diazosulfona II, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 90 segundos, proporcionó una imagen clara.

Ejemplo 31

15 Sustituyendo la sulfona en la mezcla B del ejemplo 24 por 2,0 g de diazosulfona III, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 45 segundos, proporcionó una imagen clara.

Ejemplo 32

20 Sustituyendo la sulfona en la mezcla B del ejemplo 24 por 2,3 g de diazosulfona IV; se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 8 segundos, proporcionó una imagen clara.

Ejemplo 33

25 Sustituyendo la sulfona en la mezcla B del ejemplo 24 por 2,3 g de diazosulfona V, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 40 segundos, proporcionó una imagen clara.

Ejemplo 34

30 Sustituyendo la sulfona en la mezcla B del ejemplo 24 por 1,1 g de diazosulfona VI, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 90 segundos, proporcionó una ima-



379321

1 gen clara.

Ejemplo 35

5 Sustituyendo la sulfona en la mezcla B del ejemplo 24 por 2,7 g de diazosulfona VII, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 45 segundos, proporcionó una imagen clara.

Ejemplo 36

10 Sustituyendo en la mezcla A del ejemplo 24 el cloruro de magnesio por 3,3 g de cloruro de calcio, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 22 segundos, proporcionó una imagen clara de 4 escalones.

Ejemplo 37

15 Sustituyendo en la mezcla A del ejemplo 24 el cloruro de magnesio por 3,3 g de cloruro de cinc, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 4 segundos, proporcionó una imagen clara de 5 escalones.

Ejemplo 38

20 Sustituyendo en la mezcla A del ejemplo 24 el cloruro de magnesio por 3,3 g de dihidrofosfato sódico, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 12 segundos, proporcionó una imagen clara de 5 escalones.

Ejemplo 39

25 Agregando a la mezcla B del ejemplo 24 1,0 g de trietanolamina, se obtuvo un material que, con un umbral de exposición de 11 segundos, proporcionó una imagen clara de 3 escalones.

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

379321



REIVINDICACIONES

1

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la fotopolimerización de composiciones etilénicamente no saturadas, en las cuales y en presencia de un sistema fotoiniciador es expuesta a luz la composición no saturada, ca-
5 racterizadas porque se utiliza como sistema fotoiniciador una mezcla de diazosulfona y un colorante reducible a la luz.

5

10

2. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-
10 rizadas porque la mezcla de la composición no saturada de la diazosulfona y del colorante reducible a la luz se encuentra en forma de al menos una capa fotosensitiva sobre un portador y porque la exposición se realiza en forma de fotografía.

15

3. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-
15 rizadas porque como colorante reducible a la luz se utiliza rosa bengala, eritrosina, eosina, fluorescina, acriflavina, azul de metileno, tionina, verde brillante, verde de metileno, riboflavina o violeta de metileno.

20

4. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-
20 rizadas porque se utiliza la diazosulfona y la composición no saturada en una relación de peso de 1 : 7,5 a 1:25.

25

5. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-
25 rizadas porque como otro componente del sistema fotoiniciador se utiliza además una sal de un metal pesado.

30

6. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-
30 rizadas porque como otro componente del sistema fotoiniciador se utiliza además una amina.

7. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracte-
30 rizadas porque como otro componente del sistema foto-

3/ff

379321 29



1

iniciador se utiliza además un producto de adición de aldehído y bisulfito.

5

8. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas porque la exposición de los componentes se realiza en forma de capas separadas, superpuestas.

10

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA FOTOPOLIMERIZACION".

15

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

Madrid, 5 de mayo de 1970.

BERNARDO UNGRIA

D.P.

20

25

30