

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES

11	NUMERO	469.089
21	FECHA DE PRESENTACION	24-4-78

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 18 259.8	15-4-77	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G03C; G03F	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL DE COPIA SENSIBLE A LA RADIACION.

71 SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

FRANKFURT AM MAIN, Alemania Federal.

72 INVENTOR (ES)

Dr. Gerhard BUHR, de nacionalidad alemana.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de un material de copia sensible a la radiación,
en especial composiciones de copia, que contienen compuestos
5 halogenados orgánicos fotosensibles, cuya descomposición ba-
jo la influencia de la radiación actínica produce cambios
físicos o químicos en la composición o en uno o más de sus
componentes.

10 Los compuestos halogenados orgánicos sensibles a la
radiación son utilizados en la industria, por una parte, pa-
ra utilizar los radicales libres formados bajo la influen-
cia de la radiación para iniciar reacciones de polimeriza-
ción o cambios de color y, por otra parte, para efectuar
reacciones secundarias causadas por el ácido liberado.

15 Hasta ahora, los compuestos halogenados orgánicos co-
nocidos pertenecen a una amplia variedad de compuestos quí-
micos.

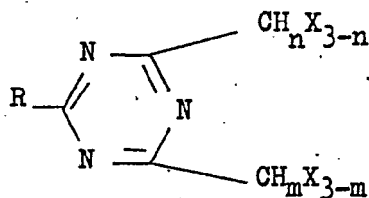
20 A pesar de las amplias diferencias en su estructura,
los compuestos halogenados orgánicos hasta ahora conocidos
no cumplen los requisitos de sensibilidad óptima dentro de
la región de emisión principal de las fuentes luminosas ac-
tualmente empleadas en este campo, es decir, los máximos de
absorción ultravioleta de los compuestos conocidos se en-
cuentran en regiones de longitud de onda relativamente pe-
queña.

25 Aunque algunas características indeseables son eli-
minadas por las vinil-halógeno-metil-s-triazinas sustituí-
das con cromóforos descritas en las solicitudes de patentes
alemanas publicadas 2.243.621 y 2.306.248, presentan el incon-
veniente de que su preparación es relativamente complicada.
30 Así, la 2-metil-4,6-bis-tridrometil-s-triazina, por ejem-

1 plo, debe obtenerse primero por co-trimerización de aceto-
nitrilo y tricloroacetoneitrilo y este compuesto, que es ex-
traordinariamente reactivo frente a los compuestos nucleofí-
licos, debe ser condensado después, bajo las condiciones de
5 una reacción de Knoevenagel, con aldehidos, algunos de los
cuales tienen una estructura complicada y por lo tanto son
de preparación costosa. El grupo vinileno resultante enlaza
el grupo triazina a un cromóforo y forma parte del sistema
cromofórico total que es responsable de la absorción dentro
10 de la región visible y ultravioleta de larga longitud de onda
del espectro que se desea.

Dentro del ámbito de esta invención se proporcionar
compuestos halogenados orgánicos de fácil obtención, que son
sensibles a la radiación actínica y presentan buena sensibi-
15 lidad en la región ultravioleta y visible de onda corta del
espectro y por lo tanto son adecuados para uso en las compo-
siciones sensibles a la radiación.

Esta invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de un material de copia sensible a la radiación,
20 caracterizado porque, en ausencia de radiación actínica,
un compuesto de s-triazina, sensible a la radiación corres-
pondiente a la Fórmula I:



I

25 donde

X es bromo o cloro y

m y n son números enteros de 0 a 3 cuya suma no pasa de 5;

y

30 R es un grupo aromático heterocíclico o un grupo aromático
de 2 ó 3 núcleos, sustituido o no sustituido, que puede es-

1
5
tar parcialmente hidrogenado y que está unido a través de un átomo de carbono insaturado del núcleo, y un compuesto capaz de reaccionar con los productos de descomposición por la luz del compuesto de s-triazina son disueltos en un disolvente, y la solución se aplica a la superficie de un soporte y se seca a una temperatura elevada para formar sobre ella una capa foto-sensible.

Preferiblemente, el grupo R, está enlazado a través de un átomo de carbono aromático.

10
15
En relación con esta solicitud de patente, el término "radiación actínica" significa cualquier radiación cuya energía corresponda por lo menos a la luz visible de onda corta. La radiación ultravioleta de onda larga es especialmente adecuada pero también pueden utilizarse haces de electrones y rayos laser.

Los Símbolos de la fórmula I tienen preferiblemente los siguientes significados:

20
R es un grupo arilo condensado de 2 ó 3 núcleos o un grupo aromático heterocíclico correspondiente con oxígeno, azufre o nitrógeno como heteroátomos y puede estar parcialmente hidrogenado. Alternativamente, R puede ser un grupo difenilo. Los núcleos del grupo R pueden contener uno o más sustituyentes;

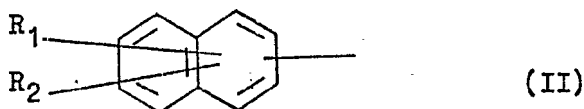
X es preferiblemente cloro y

25
n y m son preferiblemente cero.

30
Son ejemplos de grupos aromáticos adecuados de dos y tres núcleos los siguientes: naftaleno, antraceno, fenantreno, quinolina, isoquinolina, benzofurano, benzopirano, dibenzofurano, benzotiofeno, dibenzotiofeno, acenafteno, benzoxazol, fluoreno, tetrahidrofenantreno y dihidrofenaleno. El naftaleno es especialmente ventajoso.

1 Son sustituyentes adecuados, por ejemplo: halógeno,
especialmente cloro y bromo, grupos alquilo inferior, prefe-
riblemente de 1 a 3 átomos de carbono que pueden estar sus-
tituidos, grupos arilo sustituidos o no sustituidos, grupos
5 nitro, grupos sulfonilo, grupos alquilmercapto, grupos fenil-
mercapto, grupos acilo, grupos ariloxi, grupos hidroxilo y, pre-
feriblemente, grupos alcoxi. Son especialmente ventajosos los
grupos alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono que, a su vez, pue-
den estar sustituidos con halógeno, fenilo o fenoxi y en los
10 que uno o más grupos metileno pueden ser sustituidos por
puentes de O ó de S y grupos fenoxi, cicloalcoxi y alquenil-
oxi.

15 Son especialmente preferidas las s-triazinas corres-
pondientes a la Fórmula I donde R es un grupo correspondien-
te a la Fórmula II:



20 donde

R₁ es H u -OR₃ pero preferiblemente -OR₃,

R₂ es H, Cl, Br o un grupo alquilo inferior, alquenilo,
arilo, alcoxi sustituido o no sustituido de 1 a 4 áto-
mos de carbono, preferiblemente H, alquilo de 1 a 3
25 átomos de carbono o alcoxi de 1 a 3 átomos de carbo-
no y

R₃ es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, que
puede estar sustituido con halógeno, preferiblemente
cloro o bromo, o con grupos arilo o ariloxi y donde
30 uno o más grupos metileno puede ser sustituido por

1

puentes de O o S o bien R₃ es un grupo cicloalquilo, alqueno o arilo, especialmente un grupo alquilo o alcoialquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o

5

R₁ y R₂, unidos, forman un grupo alquileo que preferiblemente está enlazado al núcleo de naftaleno de tal manera que se forma un anillo de 5 ó 6 miembros,

X es un átomo de cloro y

n = m = cero.

10

Los compuestos donde el grupo s-triazina y un grupo alcoxi están dispuestos en las posiciones 1,4 ó en las posiciones 2,6 del núcleo de naftaleno de Fórmula II también son preferidos.

15

Como la actividad fotoquímica de los iniciadores sólo es influida insignificadamente por el número de átomos de carbono en los grupos alcoxi, la limitación a 8 átomos de carbono en el grupo -OR₃ no debe considerarse un límite rígido sino que puede ser sobrepasado, por ejemplo por los grupos noniloxi, dodeciloxi u octadecilo.

20

Los siguientes compuestos halogenados orgánicos se consideran compuestos especialmente ventajosos:

2-(naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

2-(4-metoxi-naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

2-(4-etoxi-naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

2-(4-butoxi-naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

25

2-[4-(2-metoxietil)naft-1-il]-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

2-[4-(2-etoxietil)naft-1-il]-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

2-[4-(2-butoxietil)naft-1-il]-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

30

- 1 2-(2-metoxi-naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina
2-(6-metoxi-5-metil-naft-2-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina
zina
2-(6-metoxi-naft-2-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina
5 2-(5-metoxi-naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina
2-(4,7-dimetoxi-naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina
2-(6-etoxi-naft-2-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina
2-(4,5-dimetoxi-naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina
2-(acenaft-5-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina

10 y, ligeramente menos activa,

2-(naft-2-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina.

Los siguientes son compuestos halogenados adecuados seleccionados entre grupos que no responden a la Fórmula II:

15 2-(fenantr-9-il)-s-triazina, 2-(dibenzotien-2-il)-s-triazina, 2-(benzopiran-3-il)-s-triazina y las 2-(4-alcoxiantrac-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazinas. La absorción de la clase de compuestos mencionada en último lugar se prolonga más allá de 500 nm.

20 Las aril-halógeno-metil-triazinas de esta invención se preparan, de la forma más sencilla, por co-trimerización de los nitrilos de ácidos arilcarboxílicos con halógeno-acetonitrilos, en presencia de ácido clorhídrico y catalizadores de Friedel-Crafts, v.g. $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$ o eterato de trifluoruro de boro, análogamente al método descrito en
25 "Bull. Chem. Soc. Jap.", 42, 2924 (1969). Otros métodos de síntesis de los compuestos consiste en hacer reaccionar arilamidinas con policloroaza-alquenos, de acuerdo con el método publicado en "Angew. Chem." 78, 982 (1966) o por reacción de cloruros o anhídridos de ácidos carboxílicos con
30 n-(iminoacil)tricloro-acetamidinas; las 2-aril-4-metil-6-

1 triclórometil-s-triazinas también se preparan fácilmente
mediante la reacción mencionada en último lugar que está des-
crita en la patente británica 912.112. Los métodos para la
5 cloración y bromación subsiguiente de los sustituyentes al-
quílicos de las s-triazinas, para formar alquil-s-triazinas
halogenadas y las reacciones de intercambio mediante las
cuales los átomos de bromo de los grupos tribromometilo pue-
den ser sustituidos por hidrógeno y los grupos trihalogeno-
metilo de las s-triazinas pueden ser sustituidos por gru-
10 pos amino o alcoxi están publicados en "J. Org. Chem." 29,
1527 (1964). Algunos de los nitrilos empleados para la co-
trimerización son productos comerciales ó pueden prepararse
de forma sencilla, por ejemplo por deshidratación de amidas
u oximas de ácidos carboxílicos o por reacción de compues-
15 tos aromáticos bromados con cianuro de cobre I.

Frecuentemente, es ventajoso hacer reaccionar prime-
ro ácidos carboxílicos o compuestos aromáticos activados
con isocianatos de clorosulfonilo (GSI) y después con dime-
tilformamida, en una sola operación, formando así los nitrí-
20 los, después de la formación intermedia de los amido-N-sul-
focloruros de ácidos carboxílicos, como se describe en
"Chem. Ber.", 100, 2719 (1967).

Además de los nitrilos de los que derivan las bis-tri-
clórometil-s-triazinas mencionadas en los ejemplos, también
25 son adecuados como aductos los siguientes compuestos, por
ejemplo: 4-cloro-1-, 5-cloro-1-, 4-bromo-1-, 5-bromo-1-,
2,6-dimetoxi-1-, 2,7-dimetoxi-1-, 5-nitro-1-, 3,6-dicloro-1-,
1-cloro-2-, 5-cloro-2-, 6-bromo-2-, 4-metil-1-, 5-metil-1-,
2-etil-1-, 3,4-dimetil-1-, 3,6-dimetil-2-, 4-isopropiloxi-
30 1-, 4-bromo-3-metoxi-2-, 4-(2-cloropropil)-1-, 4-aliloxi-1-

1 4-ciclohexiloxi-1-, 4-n-octiloxi-1-, 4-fenoxi-1-, 4-p-tolil-
oxi-1-, 4-benciloxi-1-, 4-(2-etilmercaptoetil)-1- y 4-fenil-
1-nafto-nitrilo y también 4-acetil-1-, 4-acetoxi-1-, 4-hidro-
xi-1- y 4-metilmercapto-1-nafto-nitrilo; 2-cloro-, 4'-nitro-,
5 4'-bromo-, 3-bromo-difenil-4-carbo-nitrilo, benzotiofen-2-
carbonitrilo, -5-carbonitrilo y -7-carbonitrilo, dibenzotio-
fen-4-carbonitrilo, benzofuran-2- y -3-carbonitrilo, diben-
zofuran-1-carbonitrilo, -2-carbonitrilo y -3-carbonitrilo,
10 antracen-1-carbonitrilo y -2-carbonitrilo, 4-metil-antracen-
1-carbonitrilo, 3-cloro-antracen-1-carbonitrilo, fenantreno-
1-carbonitrilo y -2-carbonitrilo y 3-cloro-fenantreno-9-car-
bonitrilo, acridin-2-carbonitrilo, fluoren-2-carbonitrilo y
-4-carbonitrilo, quinolin-4-carbonitrilo, isoquinolin-5-car-
bonitrilo, benzoxazol-2-carbonitrilo, xanten-4-carbonitrilo,
15 acenaften-5-carbonitrilo, 2,3-dihidrofenaalen-6-carbonitrilo
y 1,2,3,4-tetrahidro-fenantreno-9-carbonitrilo.

A excepción de las 2-naft-1-il- y 2-naft-2-il-4,6-
bis-triclorometil-s-triazinas no sustituidas, que también
son conocidas como fotoiniciadores, las aril-halógeno-metil-
s-triazinas de esta invención todavía no han sido descritas
20 en la bibliografía.

Los nuevos fotoiniciadores tienen muchas aplicacio-
nes. Por ejemplo, pueden utilizarse como iniciadores muy efi-
caces para las reacciones de fotopolimerización desencadena-
das por radicales libres. Los monómeros adecuados que experi-
25 mentan estas reacciones de poliadición son, por ejemplo:
mono-, bi-, tri- y tetra-acrilatos y -metacrilatos de alcoho-
les o fenoles monofuncionales y polifuncionales, amidas de
ácido acrílico y metacrílico derivadas de aminas monofuncio-
30 nales o polifuncionales además de ésteres vinílicos y amidas

1 vinílicas. Las composiciones polimerizables de este tipo pueden
5 den contener además cargas, ligantes, inhibidores de la polimerización,
colorantes, copulantes coloreados, plastificantes, promotores de la adhesión o agentes
absorbentes de oxígeno, en cantidades variables. Si las composiciones se aplican
en forma de capas a los soportes, que pueden ser pretratados químicamente,
10 si se desea, por ejemplo a láminas de acero, cromo, cobre o latón, o sobre materiales plásticos,
papel, vidrio, madera o cerámica o sobre materiales compuestos constituidos
por dos o más de estos materiales, la capa fotosensible también puede ser
cubierta con un recubrimiento protector que inhibe el acceso del oxígeno.

15 Los fotoiniciadores de esta invención son eficaces en proporciones de solamente
0,05 % de los sólidos contenidos en la composición y por regla general no es aconsejable
un aumento de esta cantidad más allá del 10 %. Preferiblemente, se utilizan
concentraciones entre 0,4 y 7 % en peso.

20 Además, los fotoiniciadores de esta invención pueden utilizarse en composiciones
sensibles a la radiación que experimentan un cambio de propiedades por la acción
de los catalizadores ácidos formados durante la fotólisis del iniciador. En este
aspecto, debe mencionarse la polimerización catiónica de sistemas que contienen
éteres vinílicos, compuestos N-vinílicos como N-vinilcarbazol o lactonas especiales
25 variables por los ácidos, sin omitir, sin embargo, que en algunos de estos sistemas
también pueden tener lugar reacciones iniciadas por radicales. Además, podemos
mencionar los amino plásticos, como resinas de urea/formaldehído, resinas de
melamina/formaldehído y otros compuestos N-metilólicos y resinas de fenol/
formaldehído como composiciones que son en-

30

1 durecidas por los ácidos. Aunque es normal que las resinas
epóxicas sean endurecidas por los ácidos de Lewis o por áci-
dos cuyos aniones son menos nucleofílicos que el cloruro o
el bromuro, es decir, los aniones de los ácidos halohídricos
5 formados durante la fotólisis de los nuevos fotoiniciadores,
las capas compuestas por resinas epóxicas y novolaks endure-
cen rápidamente en presencia de las aril-halógeno-metil-s-
triazinas de esta invención.

10 Otra propiedad ventajosa de los nuevos fotoiniciado-
res de acuerdo con la invención es que son capaces de produ-
cir cambios de color en los sistemas coloreados durante la
fotólisis o de iniciar la formación de color en los copulan-
tes coloreados, v.g. compuestos leuco o de causar un despla-
zamiento o intensificación batocrómico del color en las mez-
15 clas que contienen cianina, merocianina o bases coloreadas
estirílicas. Además, en las mezclas como las descritas en la
solicitud de patente alemana publicada 1.572.080, que con-
tienen una base coloreada, N-vinilcarbazol y un hidrocarburo
halogenado, el compuesto halogenado tetrabromometano puede
20 ser sustituido por un pequeño porcentaje, es decir alrededor
de 1/40, de su cantidad de aril-bis-triclorometil-s-triazina.

25 Los cambios de color son muy convenientes en ciertas
técnicas, por ejemplo en la manufactura de planchas de impre-
sión, porque hacen posible examinar la plancha expuesta in-
cluso antes de ser revelada. Los donadores de ácido descritos
en las solicitudes de patentes alemanas publicadas 2.331.377
y 2.641.100 pueden ser sustituidos ventajosamente por los
fotoiniciadores de acuerdo con esta invención.

30 Entre las composiciones de esta invención, sin embar-
go, son especialmente ventajosas aquéllas que además de las

1 aril-halógeno-metil-s-triazinas contienen, como componente
esencial, un compuesto que incluye por lo menos una unión
C-O-C capaz de ser escindida por un ácido.

5 Las siguientes sustancias se mencionan como ejemplos
compuestos que pueden ser escindidos por los ácidos:

A. Compuestos que contienen por lo menos un grupo acetal de
éster de ácido orto-carboxílico y/o de amida de ácido car
boxílico; los compuestos pueden tener carácter poliméri-
co y los grupos pueden encontrarse como elementos conecto-
10 res en la cadena principal o como sustituyentes latera-
les.

B. Compuestos poliméricos que contienen grupos recurrentes
acetal y/o cetal en los que ambos átomos de carbono de la
posición α de los alcoholes requeridos para formar los
15 grupos son alifáticos.

Los compuestos del tipo A que pueden ser escindidos
por los ácidos están descritos con detalle como componentes
de composiciones de copias sensibles a la radiación en la so-
licitud de patente alemana publicada 2.610.842; las composi-
20 ciones de copia que contienen los compuestos del tipo B son
el objeto de nuestra solicitud de patente paralela número
469.088 presentada simultáneamente con este caso.

Otros compuestos capaces de ser escindidos por los
ácidos son, por ejemplo, los aril-alquil-acetales y -aminales
25 particulares descritos en la patente alemana publicada
2.306.248, que también son descompuestos por los productos
de fotólisis de las aril-halógeno-metil-s-triazinas de esta
invención.

Las composiciones en las que las moléculas que influ-
30 yen esencialmente en las propiedades químicas y/o físicas

1 de la composición por su presencia, son directa o indirectamente convertidas en moléculas más pequeñas por la acción de la radiación actínica, normalmente presentan una mayor solubilidad, pegajosidad o volatilidad en las zonas expuestas.

5 Estas zonas pueden ser removidas por medios adecuados, por ejemplo disolviéndolas en un líquido revelador adecuado. En el caso de las composiciones de copia, estos sistemas se denominan "sistemas de trabajo en positivo".

10 Las resinas de condensación novolak adecuadas para muchas composiciones de copia de trabajo en positivo también han resultado adecuadas y ventajosas como aditivos de las composiciones de copia de esta invención y comprenden compuestos capaces de ser descompuestos por los ácidos. Estas resinas, especialmente las resinas de mayor grado de condensación, que contienen fenoles sustituidos como productos de

15 co-condensación con el formaldehído, provocan una intensa diferenciación entre las zonas expuestas y no expuestas de la capa durante el revelado. El tipo y la cantidad de la resina novolak agregada puede modificarse según el fin al que

20 se destina la composición; se prefieren unas proporciones de novolak comprendidas entre 30 y 90 % en peso y especialmente entre 55 y 85 % en peso, calculadas sobre los sólidos de la composición. Además, también pueden agregarse otras diversas resinas aparte de los novolaks, siendo preferidos los

25 polímeros vinílicos como poli(acetatos de vinilo), poliacrilatos, éteres polivinílicos y polivinilpirrolidonas que, a su vez, pueden estar modificados con comonomeros. La relación más favorable de estas resinas depende de requisitos prácticos y de su influencia sobre las condiciones de revelado;

30 normalmente, no pasa del 20 % del componente novolak. Para

1 requisitos especiales relativos a la flexibilidad, adhesión,
brillo, etc., pueden agregarse a la composición fotosensible
cantidades minoritarias de otras sustancias como poliglico-
5 les, derivados de celulosa, v.g. etilcelulosa, agentes humec-
tantes, colorantes, pigmentos finamente divididos y, si es
necesario, absorbentes de ultravioleta.

10 Preferiblemente, el revelado se realiza con los reve-
ladores alcalinos acuosos habituales en este campo, a los
que pueden agregarse pequeñas proporciones de disolventes or-
gánicos.

15 Los soportes mencionados en relación con las composi-
ciones fotopolimerizables también pueden ser utilizados para
las composiciones de copia de trabajo en positivo. Además,
pueden emplearse las superficies de silicio y dióxido de si-
licio conocidas en los procesos microelectrónicos.

20 La cantidad de fotoiniciador contenida en las composi-
ciones de copia de trabajo en positivo también puede variar
ampliamente, de acuerdo con la sustancia utilizada y el tipo
de la capa. Se obtienen resultados favorables con proporcio-
nes que oscilan aproximadamente entre 0,05 y 10 %, calculado
sobre los sólidos totales, siendo preferidas unas proporcio-
nes de 0,1 a 5 %. En el caso de las capas de más de 10 μ m
de espesor, se recomienda utilizar una cantidad relativamen-
te pequeña del donador de ácido.

25 En principio, cualquier radiación electromagnética que
emita ondas de una longitud de hasta 600 nm es capaz de ini-
ciar las reacciones del tipo descrito en las composiciones
de esta invención. La región preferida de longitudes de onda
es de 300 a 500 nm.

30

1 El gran número de aril-halógeno-metil-s-triazinas con
máximos de absorción profundos en la región visible del es-
pectro y regiones de absorción que se prolongan más allá de
5 500 nm hace posible seleccionar un fotoiniciador que se
adapte óptimamente a la fuente luminosa empleada. En princi-
pio, sin embargo, también es posible una sensibilización.
Las fuentes luminosas adecuadas son, por ejemplo: lámparas
tubulares, lámparas de xenon de impulsos, lámparas de vapor
de mercurio a alta presión dopadas con un haluro metálico y
10 lámparas de arco de carbón. Además, las composiciones de co-
pia fotosensibles de esta invención pueden ser expuestas a
los proyectores y aparatos de ampliación convencionales, a
la luz de lámparas de filamentos metálicos o por exposición
de contacto bajo bombillas incandescentes normales. Alterna-
15 tivamente, pueden utilizarse para la composición rayos láser
coherentes. Se han encontrado adecuados para los fines de
esta invención los láseres de onda corta de rendimiento ener-
gético adecuado, por ejemplo láseres de argon, láseres de ión-
cripton, láseres de colorantes y láseres de helio-cadmio que
20 emiten entre 300 y 600 nm. El rayo láser es dirigido por un
movimiento lineal programado y/o de rejilla dado.

Otra posibilidad es diferenciar las capas de esta in-
vención por irradiación con haces de electrones. Las composi-
ciones de copia de acuerdo con esta invención - igual que
25 otros numerosos materiales orgánicos - pueden ser totalmente
descompuestas y entrecruzadas por los haces de electrones,
de manera que se forma una imagen negativa después de haber
removido las zonas no expuestas con un disolvente o por expo-
sición sin un original seguido de revelado. En el caso de un
30 haz de electrones de menor intensidad y/o mayor velocidad de

1 operación, sin embargo, el haz de electrones produce una di-
ferenciación hacia una mayor solubilidad, es decir, las zo-
nas irradiadas de la capa pueden ser removidas con un reve-
lador. Las condiciones más favorables pueden ser determina-
5 das fácilmente mediante ensayos preliminares.

Preferiblemente, las composiciones sensibles a la ra-
diación de acuerdo con esta invención se utilizan para manu-
factura de formas de impresión, especialmente offset, gra-
bado a media tinta y formas de impresión a rejilla, pero tam-
10 bién en fotoprotectores y en los llamados protectores secos.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la inven-
ción con detalle. En primer lugar, se describe la prepara-
ción de varios de los nuevos nitrilos de ácidos arilcarboxí-
licos que sirven como materiales de partida con los que se
15 preparan los fotoiniciadores. Después se describe la prepara-
ción de algunas de las halógeno-metil-s-triazinas sustituí-
das que resultan adecuadas como compuestos formadores de áci-
do en las composiciones de copia de esta invención. Son desig-
nadas como compuestos 1 a 20 y nos referiremos a las mismas
20 en los ejemplos mediante estos números.

En los ejemplos, la relación entre partes en peso y
partes en volumen corresponde a la relación entre gramos y
mililitros. Los porcentajes y proporciones se dan en peso sa-
vo indicación en contrario.

25 Preparación de nitrilos de ácidos arilcarboxílicos

Los siguientes nitrilos de ácidos arilcarboxílicos
R-CN, que todavía no han sido descritos en la bibliografía,
se preparan por analogía con las instrucciones dadas en
"Chem. Ber.", 100, 2719 (1967), a partir de los correspon-
dientes ácidos carboxílicos R-COOH o directamente a partir
30

1 de los compuestos alcoxiarílicos R-H, por reacción primero con isocianato de clorosulfonilo y después con dimetilformamida.

TABLA I

5 Nitrilos R-CN

Nitrilo nº	R	p.f. (°C)	Sustancia de partida
1	4-(2-etoxietoxi)-naft-1-ilo	aceite; destilado en un tubo de bulbo; baño de aire 130-140°C/5.10 ⁻⁴ torr	R-H
10 2	4,7-dimetoxi-naft-1-ilo	109-110	R-H
3	4,5-dimetoxi-naft-1-ilo	120,5-121,5	R-H
4	5-metil-6-metoxi-naft-2-ilo	74-85 ^a	R-H
15 5	4-metoxi-antrac-1-ilo	143-145	R-H
6	5-metoxi-naft-1-ilo	89-91	R-COOH

^a Producto crudo; purificación en la etapa de aril-s-triazina.

20 Las sustancias de partida del nitrilo nº 1, 1-(2-etoxi-etoxi)naftaleno, con un punto de fusión de 91-95°C/0,002 torr, se obtienen por alquilación de 1-naftol con éter mono-
 25 etilico de etilenglicol/cloruro de ácido p-toluensulfónico, de acuerdo con el método descrito en "Monatshefte Chem.", 82, 588 (1951).

Preparación de bis-triclorometil-s-triazinas

30 Se introduce ácido clorhídrico gaseoso, a una temperatura de 0 a 5°C, en una solución de 29,1 g de 1-etoxinaftaleno, 100 g de tricloroacetónitrilo y 1,65 g de tribromuro de aluminio mientras se agita la solución. Al cabo de unas 2 ho-

1 ras ha solidificado la masa del matraz; se interrumpe la in-
troducción del gas y la refrigeración. Cuando la mezcla de
reacción se calienta a la temperatura ambiente se vuelve par-
cialmente líquida de nuevo; se enfría otra vez a 0°C y de
5 nuevo se introduce ácido clorhídrico gaseoso durante 2 horas.
Después de que la masa se ha calentado de nuevo espontánea-
mente y se ha enfriado a 0-5°C y después de haber introduci-
do ácido clorhídrico gaseoso durante 2 horas, la masa enton-
ces sólida se deja en reposo durante la noche a la tempera-
10 tura ambiente. A continuación se disuelve en cloruro de meti-
leno y se sacude en una pequeña cantidad de agua. Después de
haber secado la solución sobre sulfato sódico y haber separa-
do el disolvente a presión reducida, se obtiene un producto
15 crudo que se libera del material de partida que no ha reac-
cionado y de la tri-triclorometil-s-triazina, que se forma
mediante una reacción secundaria, por destilación en un apa-
rato de tubo de bulbo (baño de aire: 110-130°C/0,1 torr). Se
obtienen 24,1 g de un residuo constituido por 2-(4-etoxi-
naft-1-il)-4,6-bis-triclorometil-s-triazina casi pura que,
20 después de recristalizada en éter dietílico, tiene un punto
de fusión de 154,5-156,5°C.

Las aril-bis-triclorometil-s-triazinas citadas en la
Tabla II se preparan de forma análoga, purificando en algu-
nos casos los productos crudos por cristalización y en otros
25 por filtración adicional sobre gel de sílice, empleando clo-
ruro de metileno como disolvente y eluyente.



TABLA II

Aril-bis-triclorometil-s-triazinas correspondientes a la Fórmula I donde $n = m = 0$ y $X = Cl$

Fotoiniciador n ^o	R	P.f. (°C)	Máximo de absorción de onda larga	
			λ_{max} (nm)	log ϵ
1 ^h	Naft-1-ilo	128-129	363	4,05
2	2-Metoxi-naft-1-ilo	162-165	368	3,59
3	4-Metoxi-naft-1-ilo	181,5-183	388	4,33
4	5-Metoxi-naft-1-ilo	154-156	399	3,87
5	4-Etoxi-naft-1-ilo	154,5-156,5	388	4,34
6	4,5-Dimetoxi-naft-1-ilo	165-167	416	4,16
7	4,7-Dimetoxi-naft-1-ilo	136-137	404	4,27
8	4-(2-Etoxi-etoxi)-naft-1-ilo	103-105	388	4,34
9 ^h	Naft-2-ilo	210-211,5	367	3,52
10	1-Metoxi-naft-2-ilo	132-134,5	371	3,71
11	3-Metoxi-naft-2-ilo	173-175	322	4,29
12	6-Metoxi-naft-2-ilo	191,5-192	385 (hombro)	2,98
13	5-Metil-6-metoxi-naft-2-ilo	211-214	351	4,27
14	Quinol-3-ilo	201-204	374	4,28
15	Benzopirran-3-ilo	185-188,5	390	4,20
16	4-Fenil-fenilo	149,5-151,5	317	4,28
17	Dibenzotien-3-ilo	243,5-244,5	405	4,04
18	Fenant-9-ilo	181-184,5	332	4,49
19	4-Metoxi-antrao-1-ilo	221-225	355	4,30
20	Acenaft-5-ilo	204-205	363	4,05
			446	4,24
			396	4,18

^h El punto de fusión de 216-218°C dado en "Bull. Chem. Soc. Jap." 42, 2924 (1969) no pudo ser confirmado.

^h Bibliografía: 210-212°C.

TABLA II

Aril-bis-triclorometil-s-triazinas correspondientes a la Fórmula I de

1

5

10

15

20

25

30

Fotoiniciador nº	R	P.f. (°C)
1 [*]	Naft-1-ilo	128-129
2	2-Metoxi-naft-1-ilo	162-165
3	4-Metoxi-naft-1-ilo	181,5-183
4	5-Metoxi-naft-1-ilo	154-156
5	4-Etoxi-naft-1-ilo	154,5-156,5
6	4,5-Dimetoxi-naft-1-ilo	165-167
7	4,7-Dimetoxi-naft-1-ilo	136-137
8	4-(2-Etoxi-etoxi)-naft-1-ilo	103-105
9 ^{**}	Naft-2-ilo	210-211,5
10	1-Metoxi-naft-2-ilo	132-134,5
11	3-Metoxi-naft-2-ilo	173-175
12	6-Metoxi-naft-2-ilo	191,5-192
13	5-Metil-6-metoxi-naft-2-ilo	211-214
14	Quinol-3-ilo	201-204
15	Benzopiran-3-ilo	185-188,5
16	4-Fenil-fenilo	149,5-151,5
17	Dibenzotien-3-ilo	243,5-244,5
18	Fenantr-9-ilo	181-184,5
19	4-Metoxi-antrac-1-ilo	221-225
20	Acenaft-5-ilo	204-205

* El punto de fusión de 216-218°C dado en "Bull. Chem. Soc. Jap." 42.

** Bibliografía: 210-212°C.

TABLA II

as correspondientes a la Fórmula I donde $n = m = 0$ y $X = Cl$

	P.f. (°C)	Máximo de absorción de onda larga	
		λ_{max} (nm)	log ϵ
	128-129	363	4,05
ilo	162-165	368	3,59
ilo	181,5-183	388	4,33
ilo	154-156	399	3,87
lo	154,5-156,5	388	4,34
t-1-ilo	165-167	416	4,16
t-1-ilo	136-137	404	4,27
)-naft-1-ilo	103-105	388	4,34
	210-211,5	367	3,52
ilo	132-134,5	371	3,71
ilo	173-175	322	4,29
		385 (hombro)	2,98
ilo	191,5-192	351	4,27
		374	4,28
-naft-2-ilo	211-214	390	4,20
	201-204	317	4,28
	185-188,5	405	4,04
	149,5-151,5	332	4,49
o	243,5-244,5	355	4,30
	181-184,5	363	4,05
-1-ilo	221-225	446	4,24
	204-205	396	4,18

3°C dado en "Bull. Chem. Soc. Jap." 42, 2924 (1969) no pudo ser confirmado.

1

EJEMPLO 1

Una plancha de aluminio electrolíticamente dotada de aspereza y anodizada se recubre por centrifugación con una solución de recubrimiento constituida por:

5

6,7 partes en peso de triacrilato de trimetiloetano,
6,5 partes en peso de un copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico con un índice de acidez de 115,

0,12 partes en peso del fotoiniciador nº 5,

10

64,0 partes en peso de éter monoetílico de etilenglicol,

22,7 partes en peso de acetato de butilo y

0,3 partes en peso de 2,4-dinitro-6-cloro-2'-acetamido-5'-metoxi-4'-(β-hidroxi-etil-β'-cianoetil)amino-azobenceno,

15

de manera que después de secar se obtiene una capa que pesa de 3 a 4 g/m². Después se aplica sobre la plancha una capa protectora de 4 μm de espesor de alcohol polivinílico

20

(Mowiol 4/88, Hoechst AG), se expone durante 30 segundos desde una distancia de 110 cm a la luz de una lámpara de un haluro metálico de 5 kW bajo un original de línea/rejilla y se revela con una solución al 1,5 % de metasilicato sódico.

25

Así se obtiene una imagen negativa del original. Una tirada realizada con una plancha de impresión offset preparada de esta forma se interrumpe después de haber impreso 200.000 copias de calidad perfecta.

EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la manufactura de una capa protectora seca de trabajo negativo. Se aplica por centrifuga-

30

1 ción una solución de recubrimiento constituida por:

24,9 partes en peso de un copolímero de 30 partes en peso de ácido metacrílico, 60 partes en peso de metacrilato de n-hexilo y 10 partes en peso de estireno,

5

16,1 partes en peso del producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexameten-diisocianato y 2 moles de metacrilato de hidroxietilo,

10

0,41 partes en peso de dimetacrilato de trietilenglicol,

0,58 partes en peso del fotoiniciador nº 3,

0,11 partes en peso del colorante empleado en el Ejemplo 1 y

57,9 partes en peso de metiletilcetona

15

sobre una película de poli(tereftalato de etileno), de manera que la capa seca pesa 25 g/m^2 . El material resultante se estratifica en un estratificador comercial, a 120°C , sobre un soporte constituido por un material aislante provisto de una capa de cobre de $35 \mu\text{m}$ de espesor. Después de exponer el material durante 60 segundos bajo un original que contiene un indicador de la calidad de imagen de tono continuo,

20

además de motivos lineales y en rejilla, empleando una lámpara de un haluro metálico de 5 kW como fuente luminosa como en el Ejemplo 1, y revelar con una solución de carbonato sódico al 0,8 %, se obtiene una imagen negativa del motivo lineal y en rejilla y los escalones 1 a 5 del indicador de la calidad de imagen permanecen en forma de un relieve, mientras que el escalón 6 del indicador de la calidad de imagen ha sido parcialmente corroído.

25

30

La capa protectora es resistente a los procesos de

1 grabado, por ejemplo con soluciones de cloruro férrico y a la acción de los baños de electrodeposición utilizados para la producción de circuitos.

EJEMPLO 3

5 Una plancha de aluminio dotado de aspereza mecánicamente se recubre por centrifugación con una solución de:

- | | |
|---------------------|--|
| 4,3 partes en peso | de un novolak de fenol-formadehído (intervalo de fusión 110-120°C, de acuerdo con la norma DIN 53181), |
| 10,6 partes en peso | de N-vinilcarbazol, |
| 0,24 partes en peso | de 2-(p-dimetilaminoestiril)benzotiazol, |
| 0,25 partes en peso | de fotoiniciador nº 7 y |
| 84,6 partes en peso | de metiletilcetona. |

15 Después de secar se obtiene una capa fotosensible de 1-2 µm de espesor. La plancha se expone a la manera de imagen durante 8 segundos como se ha descrito en el Ejemplo 1; durante la exposición, la tonalidad de color en las zonas de imagen de la capa cambia de amarillo a rojo anaranjado. Moviéndose la plancha de un lado a otro en una solución reveladora, constituida por:

- | | |
|--------------------|---|
| 0,6 partes en peso | de NaOH, |
| 0,5 partes en peso | de Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O, |
| 1,0 partes en peso | de n-butanol y |

25 97,9 partes en peso de agua completamente desalada, se remueven las áreas no expuestas de la capa dentro de un periodo de 75 segundos. Cuando la plancha se enjuga con tinta grasa, las zonas expuestas de la capa aceptan la tinta de manera que la plancha puede ser utilizada para imprimir
30 en una máquina offset.

EJEMPLO 4

1 Se repite el Ejemplo 3 a excepción de que en la solu-
ción de recubrimiento la base de color estirílica se sustituye
5 por una cantidad igual en peso de la base de color de
cianina 2-[1-cian-3-(3-etil-2-benzotiazoliliden)propan-1-il]-
quinolina y el fotoiniciador nº 7 se sustituye por una can-
tidad igual de fotoiniciador nº 13 y se emplea una película
de poliéster para recubrirla.

10 Por exposición a la manera de imagen del material du-
rante 16 segundos como se ha descrito en el Ejemplo 1, el
color de las zonas de imagen cambia de un rojo claro inicial
a violeta intenso.

15 Enjugando con el revelador utilizado en el Ejemplo 3,
se remueven las zonas sin imagen. Así se produce una imagen
negativa del original.

Este método puede utilizarse para la producción de
películas de prueba en color.

EJEMPLO 5

20 Una plancha de aluminio dotada de aspereza mecánica-
mente se recubre por centrifugación con una capa de la si-
guiente composición, a partir de una solución al 10 % en me-
tiletiletona:

25 48,3 partes en peso	de una resina epóxida (obtenida a par- tir de epíclorhidrina y Bisfenol A, peso equivalente epoxi 182-194),
48,3 partes en peso	de un novolak de cresol-formaldehído (intervalo de fusión 105-120°C de acuerdo con la norma DIN 53181),
2,9 partes en peso	del fotoiniciador nº 8 y
30 0,5 partes en peso	de violeta cristal.

1 Mediante exposición de 60 segundos a la manera de ima-
gen como en el Ejemplo 1 y revelado de 40 segundos con el re-
velador empleado en el Ejemplo 3, se obtiene una imagen nega-
5 tiva del original en el que las zonas sin imagen están exen-
tas de espuma.

 Si la resina epóxida se sustituye por la misma canti-
dad del novolak antes citado, se vuelve brevemente visible
durante el revelado una imagen negativa pero la resistencia
de la capa al revelador es tan baja que toda la capa se di-
10 suelve del soporte dentro de un periodo de 30 segundos.

EJEMPLO 6

 Este ejemplo indica como las capas que contienen los
nuevos fotoiniciadores y compuestos que son escindidos por
los ácidos son dotadas de imagen mediante haces de electro-
15 nes:

 Se aplican unas capas de unos 2 μ m de espesor de la
siguiente composición:

20 74 % del novolak empleado en el Ejemplo 5,
22 % del compuesto escindido por un ácido,
3,8 % del fotoiniciador y
0,2 % de un colorante
a una plancha de aluminio dotada de aspereza mecánicamente
y después se irradian con haces de electrones de 11 kW. Las
zonas irradiadas son solubilizadas en las condiciones indica-
25 das en la Tabla III.

 Para revelar, se emplea el revelador del Ejemplo 3
o la siguiente solución reveladora:

30 5,5 partes en peso de metasilicato sódico. $9H_2O$,
3,4 partes en peso de fosfato trisódico. $12H_2O$,
0,4 partes en peso de fosfato monosódico anhidro,

1 90,7 partes en peso de agua completamente desalada.

TABLA III

Fotoiniciador nº	Compuesto escindido por un ácido	Energía irradiada (julios/cm^2)	Revelador según el Ejemplo	Tiempo de revelado, (segundos)
5 3	poliacetal obtenido a partir de benzaldehído y trietilenglicol	$1-10 \cdot 10^{-2}$	6	45
10 5	poliacetal obtenido a partir de aldehído propiónico y trietilenglicol	$1-15 \cdot 10^{-2}$	3	10
8	éster bis-difenoximetílico de poliglicol 200	$1-30 \cdot 10^{-2}$	6	30

EJEMPLO 7

15 Para la preparación de una plancha de re-ampliación, se prepara una solución a partir de:

- 4,0 partes en peso del novolak del Ejemplo 5,
- 1,2 partes en peso de éter bis(5-etil-5-butil-1,3-dioxan-2-ílico) de poliglicol 200,
- 0,2 partes en peso del fotoiniciador nº 12,
- 20 0,01 partes en peso de violeta cristal y
- 94,6 partes en peso de metiletilcetona

25 y se aplica, en una centrífuga, sobre una plancha de aluminio cepillada. La plancha se expone durante 30 minutos bajo una diapositiva desde una distancia de 65 cm, empleando un proyector del tipo Leitz-Prado ($f = 85 \text{ mm}$, 1:2,5) con una lámpara de 150 wátios como fuente luminosa. Por inmersión en el revelador empleado en el Ejemplo 6, se obtiene dentro de un periodo de 30 segundos una copia positiva ampliada de la imagen lineal blanca y negra sobre la diapositiva. La copia
30 puede ser reproducida por impresión en una pequeña prensa

1 offset.

5 Se obtienen resultados similares si el bis-ortoéster anterior se sustituye por la misma cantidad del acetal polimérico de benzaldehído y trietilenglicol y el fotoiniciador nº 12 se sustituye por el fotoiniciador nº 20.

EJEMPLO 8

Una solución de recubrimiento constituida por:

10 4,0 partes en peso del novolak empleado en el Ejemplo 5,
1,2 partes en peso del producto de reacción de 2,2,5,5-tetrahidroximetil-ciclopentanona y éster trimetílico de ácido ortofórmico,
0,2 partes en peso del fotoiniciador nº 1,
0,01 partes en peso de violeta cristal y
15 94,6 partes en peso de metiletilcetona

20 se aplica por centrifugación sobre una plancha de aluminio electrolíticamente dotada de aspereza y anodizada, de manera que se obtiene una capa seca de $2,0 \text{ g/m}^2$ y la plancha se expone a la manera de imagen durante 40 segundos en las condiciones establecidas en el Ejemplo 1, con lo que se hace visible un pronunciado contraste violeta azulado - verde azulado.

Frotando con el revelador empleado en el Ejemplo 6, la plancha se revela a una imagen positiva del original.

25 En una tirada experimental, se obtuvieron 140.000 copias de buena calidad a partir de la plancha de impresión offset producida.

30 Se obtienen resultados comparables sustituyendo el fotoiniciador nº 1 por la misma cantidad de fotoiniciador nº 6, nº 4 ó nº 18 ó por una mezcla de 2 ó de todos estos iniciadores.

EJEMPLO 9

Se produce un fotoprotector de gran espesor de capa de trabajo en positivo, como sigue:

29,6 partes en peso del novolak empleado en el Ejemplo 5,
8,9 partes en peso del éter bis(5-etil-5-butil-1,3-dioxan-2-ílico) del 2-etil-2-butil-propano-diol,
0,12 partes en peso del fotoiniciador nº 5 y
2,1 partes en peso de silicio-glicol modificado (auxiliar de recubrimiento comercial)

se disuelven en

59,28 partes en peso de butan-2-ona.

Esta solución se aplica, mediante una barra de alambre nº 40, a la superficie limpia de cobre del material compuesto empleado en el Ejemplo 2. Manteniendo el material durante 12 horas a la temperatura ambiente, se evapora prácticamente el disolvente. Después la plancha se seca de nuevo durante 15 minutos a 70°C mediante una radiación infrarroja.

Así se obtiene una capa protectora de 70 µm de espesor que se expone a la manera de imagen durante 80 segundos bajo un original lineal, empleando la lámpara de haluro metálico de 5 kW del Ejemplo 1 como fuente luminosa y después puede ser revelada dentro de los 40 segundos por rociada con una solución al 0,8 % de hidróxido sódico.

EJEMPLO 10

La eficacia de los nuevos fotoiniciadores como donadores de ácido fue estudiada incorporándolos a una composición normalizada de:

1 0,5 g del novolak empleado en el Ejemplo 5,
0,15 g del bis-ortoéster empleado en el Ejemplo 9,
0,025 g del fotoiniciador y
0,012 g de violeta cristal, disueltos en
5 12,5 ml de metiletilcetona,
aplicada por centrifugación sobre planchas con superficies
electrolíticamente dotadas de aspereza y anodizadas, hasta
un espesor de las capas de 1,5 a 2 μm y después se exponen a
la manera de imagen durante 40 segundos en las condiciones
10 indicadas en el Ejemplo 1.

Las capas conteniendo los fotoiniciadores núms. 2, 9,
10, 11, 15, 16, 17 y 19 pueden ser reveladas dentro de 30 se-
gundos moviéndolas de un lado a otro en el revelador emplea-
do en el Ejemplo 6, mientras que la capa que contiene el fo-
15 toiniciador nº 14 requiere 1 minuto de revelado con el reve-
lador del Ejemplo 3. En todos los casos, se obtiene una co-
pia positiva del original.

EJEMPLO 11

20 Unas planchas de aluminio con una superficie electro-
líticamente dotada de aspereza y anodizada se recubre por
centrifugación con una solución de:

4,7 partes en peso del novolak empleado en el Ejemplo 5,
1,4 partes en peso del compuesto capaz de ser escindido
por un ácido,
25 0,23 partes en peso de fotoiniciador,
0,02 partes en peso de violeta cristal y
93,05 partes en peso de butan-2-ona
de manera que, después de secar, se obtiene una capa de unos
1,7 μm de espesor. Las capas son expuestas a la manera de
30

1 imagen sobre todas las líneas del espectro con un láser de
argón de salida de 25 W, siendo enfocado el rayo láser me-
diante una lente sobre un punto con un diámetro de 5 μ m. Va-
riando la velocidad de registro del láser, se determina la
5 sensibilidad de cada combinación. Por tratamiento con el re-
velador empleado en el Ejemplo 6, las zonas expuestas de las
capas se disuelven dentro de 15 a 90 segundos. El trazo del
láser puede ser revelado incluso más claramente entintando
las superficies no expuestas con tinta grasa.

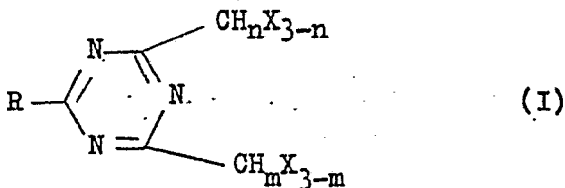
10 Se determinaron las siguientes velocidades máximas
de registro:

<u>Combinación</u>	<u>Velocidad de re- gistro (m/segundo)</u>
15 Poliacetal de aldehído propiónico/trie- tilenglicol - fotoiniciador nº 12.	50
Poliacetal de benzaldehído/1,5-pentano- diol - fotoiniciador nº 5	75
Bis-ortoéster de acuerdo con el Ejem- plo 9 - fotoiniciador nº 5	25

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

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la preparación de un mate-
rial de copia sensible a la radiación, caracterizado porque
en ausencia de radiación actínica, un compuesto de s-triazina
sensible a la radiación que corresponde a la fórmula I:



1 donde

X es bromo o cloro y

m y n son números enteros de 0 a 3 cuya suma no pase de 5; y

5

R es un grupo aromático o aromático heterocíclico de 2 ó varios núcleos, sustituido o no sustituido, que puede estar parcialmente hidrogenado y que está unido a través de un átomo de carbono insaturado del núcleo, y un compuesto capaz de reaccionar con los productos de la descomposición por la luz del compuesto de s-triazina son disueltos en un disolvente, y la solución se aplica a la superficie de un soporte y se seca a una temperatura elevada para formar sobre ella una capa foto-sensible.

10

15

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL DE COPIA SENSIBLE A LA RADIACION.

20

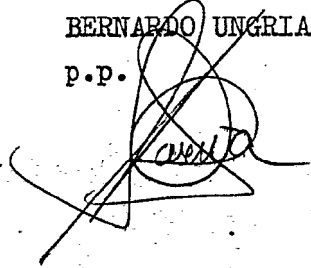
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 24 de abril de 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



30