

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL.



Concedido el Registro de ⁽¹¹⁾ ~~acuerdos~~ ⁽²¹⁾ ~~ES~~
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta. ⁽²²⁾

(11) NUMERO	(10) A 1
(21) 474.174	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
13 OCT. 1978	

(Cas 3-11379/ZFO/+)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
12578/77	14 Octubre 1977	Suiza
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F; C08C; C08G	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS RETICULABLES POR ACCION DE LA LUZ, CON GRUPOS DE AZIDOPTALIMIDILO EN POSICION LATERAL"		
(71) SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Hans ZWEIFEL, Dr. Vratislav KVITA y Dr. Joseph BERGER.		
(73) TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG.		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevos polímeros, reticulables por acción de la luz, con grupos de azido-ftalimidilo en posición lateral, al procedimiento para su síntesis y a su empleo para la reticulación por acción de la luz, especialmente para la producción de grabados.

5.

Se sabe por la literatura que los polímeros con grupos azido situados en posición lateral se dejan reticular por acción de la luz y sirven para aplicaciones fotomecánicas (véase, por ejemplo, la patente británica 843.541, la patente norteamericana 3.002.003, Journal of Appl.Poly.Sci., 7, 273-279 -1963- y la declaración de patente japonesa 74/23843). Estos polímeros ya conocidos resultan desventajosos por absorber predominantemente en el campo de la luz ultravioleta de ondas cortas y por consiguiente no prestarse, o prestarse mal, para numerosos usos, especialmente en el dominio de la Microelectrónica, que requieren sustancias muy fotosensibles y que absorban en el campo ultravioleta de ondas largas.

10.

15.

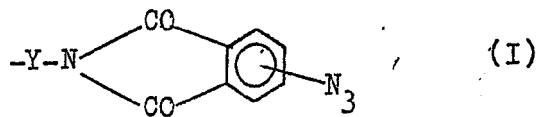
20.

Misión del invento era pues la puesta en disposición de nuevos polímeros reticulables por la acción de la luz que carecieran de los inconvenientes indicados antes y que se prestaran especialmente para aplicaciones fototécnicas y otras en las que la reti-

25.

culación se produce en el campo ultravioleta de ondas largas, o sea a 320 nm aproximadamente por lo menos.

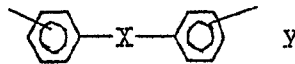
5. Objeto del invento son polímeros, reticulables por acción de la luz, que presentan grupos de azidoftalimidilo en posición lateral de la fórmula [



10. en la que

Y significa alquileno, insustituído o sustituido, con 2 a 18 átomos de C, un grupo, insustituído o sustituido, de fenileno, naftileno, bifenileno, ciclohexileno o dicitclohexilmetano o una agrupación, insustituída o sustituida,

15.



20.

X significa -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -CH-,
-CO- o $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$,

25.

siendo la proporción de grupos de azidoftalimidilo de la fórmula I de 10 % a lo menos respecto al número de los elementos estructurales recurrentes del polímero.

Se prefieren los polímeros en los que la proporción de grupos de azidoftalimidilo de la fórmula

I es más o menos de 30 a 100 % respecto al número de los elementos estructurales recurrentes del polímero.

5. Los polímeros conformes a este invento presentan de conveniencia un peso molecular medio de 1000 aproximadamente por lo menos, y se prefiere un peso molecular medio de más o menos 5000 a 200.000.

10. Los polímeros conformes a este invento son, por ejemplo, poliéteres, poliaminas, poliiminas, polisacáridos, gelatinas o policondensados a base de fenol-formaldehído (novolacas); pero sobre todo homopolímeros y copolímeros que se derivan de monómeros con enlaces dobles de C=C reactivos.

15. Los polímeros conformes a este invento pueden utilizarse por métodos de síntesis ya conocidos para la producción de macromoléculas con grupos fotoactivos situados en posición lateral. Fundamentalmente entran en consideración las vías siguientes:

20. 1. Incorporación de la agrupación azidofthalimidílica en una cadena polimérica existente.

25. 2. Estructuración de la cadena polimérica a partir de monómeros que contengan ya la agrupación azidofthalimidílica fotosensible, en cuyo caso la cadena polimérica puede estructurarse por polimerización o por poliadición.

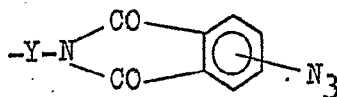
En parte pueden obtenerse con los métodos 1 y 2 productos iguales, por lo que puede utilizarse

- a elección el método 1 o el método 2. Si las agrupaciones azidoftalimidílicas se incorporan a una cadena polimérica ya existente, esta incorporación se realiza, ya sea por una reacción de condensación, ya sea por una reacción de adición, con abertura simultánea de un sistema cíclico, por ejemplo de un grupo de anhídrido dicarboxílico o de un grupo de epóxido.

- 5.
- En concepto de polímeros de partida aptos para la introducción de los grupos azidoftalimidílicos fotosensibles de la fórmula I por condensación o adición cabe citar, por ejemplo, los productos siguientes:
10. ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros de estos ácidos y otros monómeros del tipo mencionado insaturados etilénicamente, copolímeros estructurados a base de anhídrido maleico y monómeros insaturados etilénicamente, como éter metilvinílico, etileno, estireno, hexeno-1, deceno-1, tetraceno-1 y octadeceno-1,
15. polímeros con grupos de hidroxilo libres, como homopolímeros y copolímeros de ésteres hidroxialquílicos de ácido acrílico y de ácido metacrílico, alcoholes polivinílicos, celulosa natural o regenerada, derivados de la celulosa, hidroxialquilcelulosa, poliéteres a base de resinas fenoxílicas, policondensados de fenol-formaldehído (novolacas), polímeros con grupos de glicidilo libres, como los copolímeros a base de ésteres glicidílicos de ácido acrílico y de ácido metacrílico, así como polímeros con grupos amínicos libres, como por ejemplo el poli-p-aminoestireno.
- 20.
- 25.

5. X_1 y X_2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo con 1 a 12 átomos de C,
 X_3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de C o bencilo e
y significa el número 1 ó 2,

y en los cuales la proporción de agrupaciones



10. es de 10 % a lo menos y preferentemente de 30 % a lo menos respecto al número de elementos estructurales recurrentes del polímero.

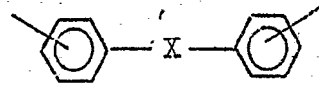
15. Los grupos alquilénicos representados por Y pueden ser de cadena lineal o ramificados y eventualmente estar substituídos, por ejemplo por uno o varios grupos de fenilo, de cicloalquilo con 5 a 8 átomos de C o de aralquilo con 7 ó 8 átomos de C. De los grupos alquilénicos Y substituídos se prefieren los que lo están por uno o dos grupos de cicloalquilo o aralquilo conformes a la definición, como el grupo ciclohexílico o el grupo bencílico.
- 20.

25. Ejemplos de tales grupos alquilénicos Y son: el grupo 1,2-etilénico, el 1,3- o 1,2-propilénico, el 1,4- o 1,3-butilénico, el 1,5-pentametilénico, el 1,6-hexametilénico, el 2-metil-4-dimetilhexánico, el 2-dimetil-4-metilhexánico, el 1,10-diciclohexil- o 1,10-diciclooctil-1,10-decánico, el 1,10-di-isopropildecánico, el 1,1,10,10-tetrametildecánico, el 1,10-dietil-1,10-dimetildecánico, el 1,8-octametilénico,

el 1,10-decametilénico, el 1,12-dodecametilénico y el 1-etil-10,10-dimetilundecametilénico. Se prefieren los grupos alquilénicos, lineales o ramificados, que están insustituídos, especialmente los de 2 a 16 átomos de C.

5.

Los grupos de fenileno, naftileno, difenileno, ciclohexileno o diciticlohexilmetano representados por Y o las agrupaciones Y



10.

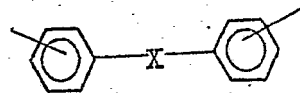
pueden asimismo estar substituídos, por ejemplo por átomos de halógeno, como flúor, cloro o bromo, grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de C, especialmente metilo o etilo, grupos cicloalquílicos con 5 a 7 átomos de C, especialmente ciclopentilo y ciclohexilo, o grupos

15.

aralquílicos con 7 ó 8 átomos de C, como bencilo o β -feniletilo. Dichos grupos pueden presentar en cada anillo varios substituyentes del tipo que se ha indicado, pero con ventaja están substituídos por anillo con uno solo de dichos grupos, sobre todo por cloro o bromo, metilo o etilo.

20.

Sin embargo, de preferencia los grupos Y de fenileno, naftileno, ciclohexileno, bifenileno, diciticlohexilmetano y



25.

están insustituídos y X representa con ventaja -O-, -SO₂- o -CH₂-. Se prefiere especialmente que Y represente alquileno insustituído, con 2 a 18 y en parti-

cular 2 a 16 átomos de C, ciclohexileno, naftileno o fenileno.

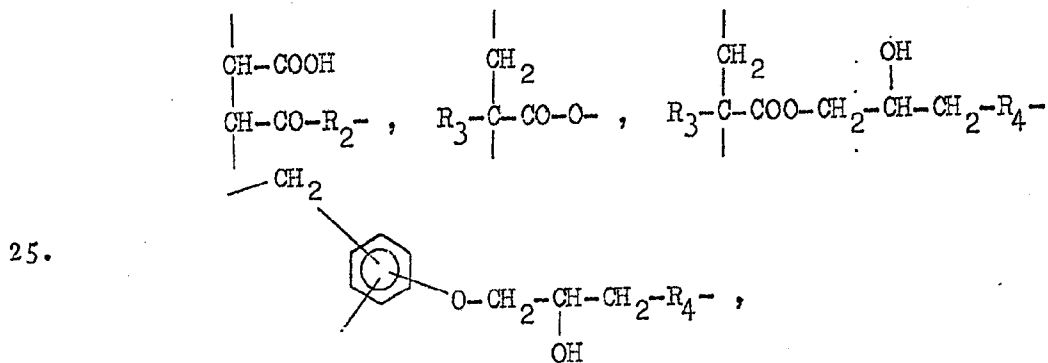
5. El grupo N_3 está preferentemente ligado en posición 3 al anillo bencénico. Significados preferidos de R_2 son $-O-$ y $-NH-$, mientras que R_4 representa especialmente $-O-CO-$ o $-NH-$.

Los grupos alquílicos X_1 , X_2 y X_3 pueden ser lineales o ramificados y presentan de preferencia 1 a 4 átomos de C. Cuando M^+ representa una agrupación

10.
$$\begin{array}{c} + \\ \text{HN} \begin{array}{l} \nearrow X_1 \\ \rightarrow X_2 \\ \searrow X_3 \end{array} \end{array}$$
, X_1 y X_2 significan preferentemente grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de C y X_3 significa un

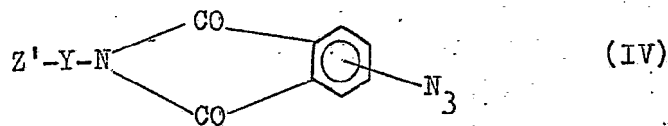
15. grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C o el grupo bencílico. Pero de preferencia M^+ representa un catión de un metal alcalino, especialmente el catión sódico o potásico, y sobre todo el ión de nitrógeno.

20. Se prefieren en particular los polímeros con elementos estructurales recurrentes de la fórmula II en los que Y representa alquileo insustituído con 2 a 18, y en especial 2 a 16, átomos de C, ciclohexileno, naftileno o fenileno, R representa una agrupación



5. R_2 significa -NH- y en particular -O- y R_4 significa -NH- y en particular -O-CO-, o los polímeros con elementos estructurales recurrentes de la fórmula III en los que R_1 tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes e Y representa alquileo con 1 a 4 átomos de C, siendo la proporción de elementos estructurales de la fórmula II o III de 30 % aproximadamente a lo menos, respecto al número total de los elementos estructurales recurrentes del polímero.

10. Los polímeros a que se refiere este invento pueden obtenerse, o bien haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula IV



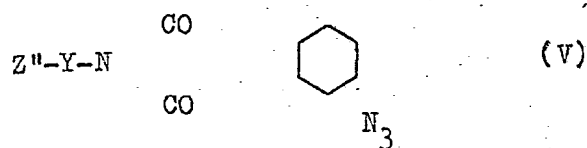
en la que

Y tiene el mismo significado que se le ha asignado en la fórmula I y

20. Z' significa -OH, -COOH, -COCl, -NH₂ o -NH-alquilo con 1 a 4 átomos de C,

con un polímero provisto de grupos funcionales correspondientes, en relación de 1:10 a 1:1 respecto al número de los elementos estructurales recurrentes en el polímero,

25. o bien polimerizando un compuesto de la fórmula V



en la que

Y tiene el mismo significado que se le ha asignado en la fórmula I,

Z" significa $-O-CH=CH_2$, $-O-CO-\underset{\substack{| \\ R_3}}{C}=CH_2$ o $-COO-CH=CH_2$ y

5.

R₃ significa hidrógeno o metilo,

eventualmente en presencia de comonómeros insaturados etilénicamente; siendo la relación molar de compuesto de la fórmula V a comonómeros de 1:10 a 1:0 y efectuándose de preferencia la polimerización en forma radicalica y en solución.

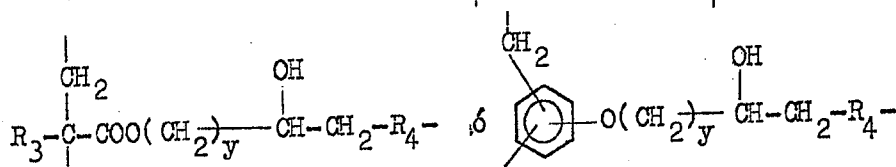
10.

Los polímeros conformes a este invento que presentan elementos estructurales recurrentes de la fórmula II en los que

15.

R significa una agrupación $\begin{array}{|c} \text{CH-COO-M}^+ \\ \text{CH-CO-R}_2^- \end{array}$, $\begin{array}{|c} \text{CH}_2 \\ \text{CH-O-CO} \end{array}$

20.

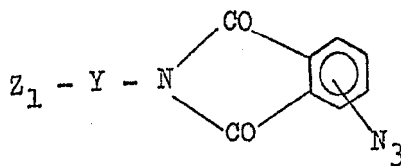


y M⁺, R₂, R₃, R₄ e y tienen el mismo significado que antes, pueden sintetizarse:

a) haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

25.

IVa

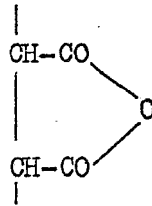


(IVa)

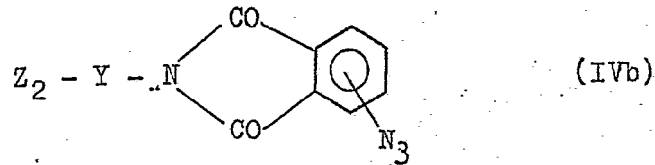
en la que

Y tiene el mismo significado que antes y
Z₁ representa -OH, -NH₂ o -NH-alquilo con
1 a 4 átomos de C,

5. con un polímero provisto de elementos estructurales
recurrentes



10. b) haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula
IVb



15. en la que
Y tiene el mismo significado que antes y
Z₂ representa -COCl o -COOH,

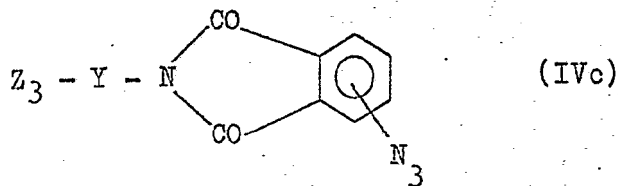
con un polímero provisto de elementos estructurales
recurrentes



o bien

c) haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

25. IVc

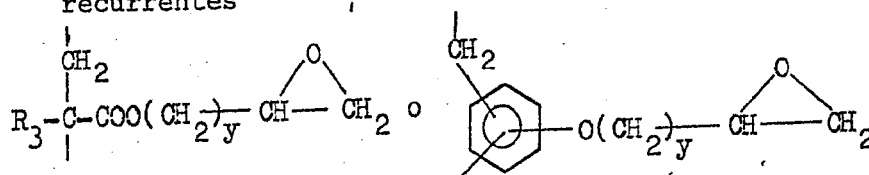


en la que

Y tiene el mismo significado que antes y
 Z₃ significa -COOH, -OH, -NH₂ o -NH-alquilo
 con 1 a 4 átomos de C,

con un polímero provisto de elementos estructurales
 recurrentes

5.



donde

10.

R₃ e y tienen el mismo significado que antes,
 y eventualmente convirtiendo los polímeros en los
 que M⁺ represente el ión de hidrógeno en sales con-
 formes a la definición, empleándose los compuestos
 de la fórmula IVa, IVb o IVc en relación de 1:10 a

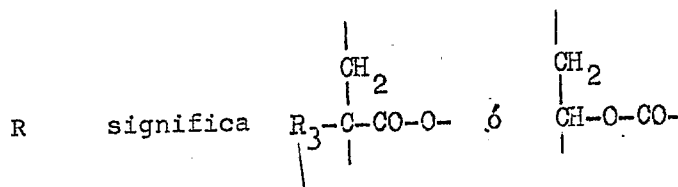
15.

1:1, y preferentemente de 3:10 a 1:1, respecto al
 número total de los elementos estructurales recurrentes
 del polímero.

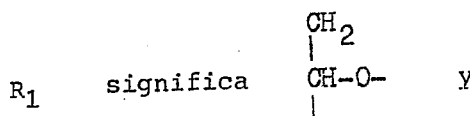
Los polímeros conformes a este invento
 que presentan elementos estructurales recurrentes

20.

de la fórmula II o III en los que

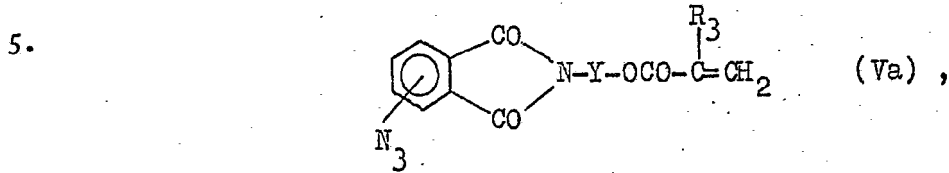


25.

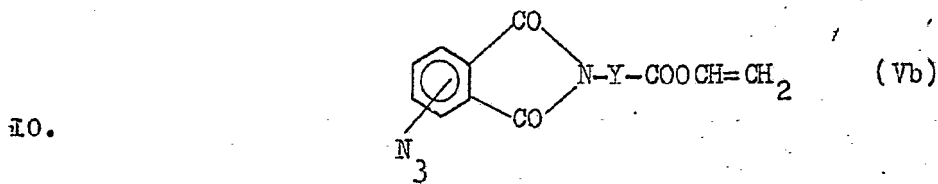


R₃ tiene el mismo significado que se ha indicado
 antes,

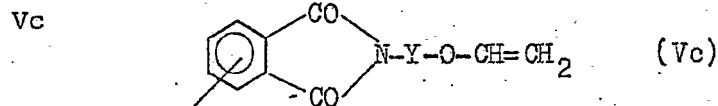
pueden sintetizarse polimerizando, eventualmente en presencia de comonómeros insaturados etilénicamente, un compuesto de la fórmula Va



Vb



o bien



15. donde

Y y R₃ tienen el mismo significado que antes, siendo la relación molar de compuesto de la fórmula Va, Vb o Vc a comonómero de 1:10 a 1:0 y preferentemente de 3:10 a 1:0 y efectuándose la polimerización preferentemente de manera radicalica y en solución.

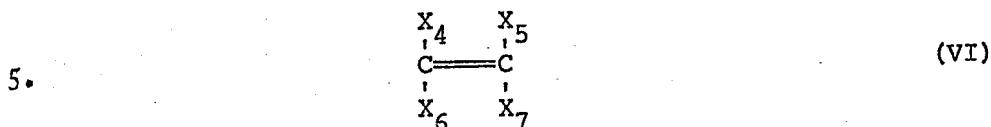
20.

Y, en la fórmula Vc, representa en particular alquileo con 1 a 4 átomos de C.

25.

En concepto de comonómeros para la formación de las cadenas poliméricas en las que a continuación se instalarán las agrupaciones de azidoftalimido, o en concepto de comonómeros para la copolime-

rización con compuestos de la fórmula V o respectivamente Va, Vb y Vc, pueden emplearse en particular los de la fórmula VI



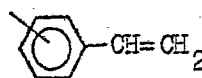
donde

- X_4 y X_6 representan cada uno hidrógeno,
 X_5 representa hidrógeno, cloro o metilo y
 10. X_7 representa hidrógeno, metilo, cloro, -CN, -COOH, -CONH₂, fenilo, metilfenilo, metoxifenilo, ciclohexilo, piridilo, imidazolilo, pirrolidonilo, -COO-alquilo con 1 a 12 átomos de C en la porción alquílica, -COO-fenilo, -COOCH₂CH₂CH₂, -COO-alquilo-OH con 1 a 3 átomos de C en el alquilo, -COO-R₅-(OOC-C_{R₃}=CH₂)_z (donde
 15. R₅ significa un radical alifático saturado, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de C, R₃ significa hidrógeno o metilo y z significa un número entero por valor de 1 a 3), -OCO-alquilo con 1 a 4 átomos de C en el alquilo, -OCO-fenilo, -CO-alquilo con 1 a 3 átomos de C en el alquilo, alcoxilo con 1 a 6 átomos de C, fenoxilo,
 20. -CH=CH₂ o
 25.

o bien

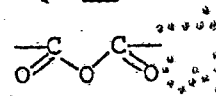
X₄ y X₅

representan cada uno hidrógeno y



X₆ y X₇

juntos representan la agrupación



o bien cada uno representa -COOH o

-COO-alquilo con 1 a 6 átomos de C en el alquilo.

5.

Como ejemplos de comonómeros de la fórmula

VI apropiados cabe mencionar: el etileno, el propileno,

el 1-buteno, el isopreno, el cloropreno, el 1,4-buta-

10.

dieno, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno,

el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el acriloni-

trilo, el metacrilonitrilo, el cloroacrilonitrilo, el

15.

estireno, los metilestirenos substituídos en el núcleo,

el 4-metoxiestireno, el vinilciclohexano, los ésteres

metílico, etílico, isopropílico, 2-etilhexílico y fe-

nílico de ácido acrílico y de ácido metacrílico, el

éster vinílico de ácido acético y de ácido propiónico,

el éster 2,3-epoxipropílico de ácido acrílico y de

20.

ácido metacrílico, el éster vinílico de ácido benzoico,

la 2- y 4-vinilpiridina, el vinilimidazol, la vinil-

pirrolidona, la metiletilcetona, la etilvinilcetona,

el éter etilvinílico, el éter n-butilvinílico, el

ácido maleico o el fumárico y sus ésteres alquílicos

y el anhídrido maleico.

25.

Se prefieren los compuestos de la fórmula

VI, y los copolímeros hechos de ellos, en los que X₄

y X₆ significan cada uno hidrógeno, X₅ significa hi-

drógeno o metilo y X₇ significa -OCOCH₃, -COOH o

-COO-alquilo con 1 a 8 átomos de C en el alquilo, o

5. en los que X_4 , X_5 y X_6 significan cada uno hidrógeno y X_7 significa -CN, cloro, fenilo o estireno. Como componentes de copolimerización se prefieren especialmente el éster metílico y el etílico de ácido acrílico, el éster metílico de ácido metacrílico, el éter metilvinílico, el estireno y el anhídrido maleico o respectivamente los copolímeros hechos de ellos.

10. La introducción de grupos de azidoftalimido conformes a este invento en cadenas poliméricas existentes, mediante reacción de condensación o de adición, puede efectuarse de manera ya conocida, de conveniencia a temperaturas de -50°C a $+150^{\circ}\text{C}$ más o menos. La reacción se realiza preferentemente en un disolvente orgánico inerte o una mezcla de estos
15. disolventes; para la condensación se prefieren temperaturas de -20°C a $+100^{\circ}\text{C}$ más o menos. Las reacciones de adición se realizan convenientemente a temperatura elevada, por lo general a temperaturas entre 80 y 120°C más o menos o a la temperatura de reflujo.

20. Disolventes apropiados para realizar las reacciones de condensación o de adición son, por ejemplo: cetonas alifáticas o cíclicas, como la acetona, la metiletilcetona, la isopropilmetilcetona, la ciclohexanona, la ciclopentanona y la γ -butirolactona;
25. éteres cíclicos, como el tetrahidrofurano, el tetrahidropirano y el dioxano; amidas cíclicas, como la N-metil-2-pirrolidona, la N-etil-2-pirrolidona, la

- N-metil-ε-caprolactama; N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 3 átomos de C en la porción de ácido, como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N,N-dietilacetamida y la N,N-dimetilmetoxiacetamida; la piridina y bases piridínicas o aminas terciarias, sobre todo trialquil- y dialquil-bencilaminas, preferentemente con 1 a 4 átomos de C en cada caso en las porciones alquílicas, como la trietilamina y la dietilbencilamina; y sulfóxidos de dialquilo, como el sulfóxido de dimetilo y el de dietilo.

- Disolventes preferidos para las reacciones de condensación son las amidas cíclicas y las N,N-dialquilamidas del tipo indicado antes, especialmente la N-metil-2-pirrolidona, la N,N-dimetilformamida y la N,N-dimetilacetamida. Para las reacciones de adición se prefieren éteres cíclicos y cetonas cíclicas, sobre todo el tetrahidrofurano y la ciclohexanona, así como la piridina.

- Si la reacción de compuestos de la fórmula IVa con polímeros provistos de elementos estructurales
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}-\text{CO} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \quad \text{O} \\ \text{CH}-\text{CO} \\ | \end{array}$$
- se realiza en presencia de piridina o de una amina terciaria, se obtienen directamente las sales correspondientes. Sales ($M^+ \neq H$) conformes a la definición pueden prepararse también por tratamiento con sales correspondientes, sobre todo haluros de un metal

alcalino, de los polímeros que aparecen después de la reacción, en cuyo caso las sales de polímero se purifican de conveniencia a continuación por medio de diálisis.

5. Se pueden agregar también a la solución reaccional catalizadores que favorezcan la ligadura deseada. Así, por ejemplo, para la formación de ésteres es favorable la adición de aminas terciarias, como la trietilamina o la piridina, de sales amónicas cuaternarias, como los cloruros de tetraalquilamonio con 1 a 4, y preferentemente 1 ó 2, átomos de C en cada grupo alquílico, de ácido p-toluensulfónico o de ácido sulfúrico concentrado.
- 10.
15. Después de la reacción, los polímeros modificados con grupos de azidoftalimidilo se pueden precipitar por adición de cantidades pequeñas de un disolvente poco polar. Ejemplos de tales disolventes poco polares son los éteres dialquílicos con 2 a 4 átomos de C en cada una de las porciones alquílicas,
20. como el éter dietílico y el éter di-n-propílico, los alcoholes con 6 átomos de C a lo sumo, como el metanol, el etanol, el isopropanol, los butanoles y los pentanoles, y los hidrocarburos cicloalifáticos o aromáticos, como el n-pentano, el n-hexano, el ciclohexano, el benceno o el tolueno.
- 25.

La homopolimerización de compuestos de la fórmula V o respectivamente Va, Vb y Vc o su copolime-

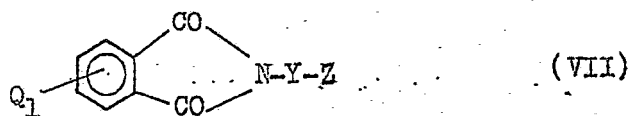
- rización con otros monómeros insaturados etilénica-
mente, por ejemplo los de la fórmula VI, puede efec-
tuarse igualmente de manera ya conocida, por ejemplo
en presencia de iniciadores como los que son usuales,
5. catiónicos o aniónicos. Se prefiere la polimerización
radicálica. Para ello se emplea convenientemente de
un 0,01 a 5 % en peso, de preferencia 0,01 a 1,5 %
en peso, respecto al peso total de los monómeros, de
10. iniciadores radicálicos conocidos, como peróxidos
inorgánicos u orgánicos o compuestos azoicos, por
ejemplo peróxido de hidrógeno, peroxidisulfato potá-
sico, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido
de dibutilo terciario, ácido peracético, peróxido
de benzoílo, peróxidos de diacilo, hidroperóxido de
15. cumol, perbenzoato de butilo terciario, peroxicarbo-
natos de alquilo terciario y α, α' -azo-isobutironitrilo.
Las temperaturas de reacción para la polimerización
radicálica se hallan por lo general alrededor de
30-100° C.
20. Para la polimerización radicálica en
frío pueden emplearse también sistemas redox en las
concentraciones indicadas antes; por ejemplo, mezclas
de peróxidos, como el peróxido de hidrógeno, y un
reductor, como los iones de hierro divalentes.
25. La polimerización puede realizarse en
fase homogénea, por ejemplo en substancia (copolime-
rización en bloque) o en solución, o bien en fase

heterogénea, es decir, como polimerización por precipitación, polimerización en emulsión o polimerización en suspensión. Se prefiere la polimerización en solución.

5. Disolventes apropiados son los del tipo que se ha indicado para la reacción de condensación o de adición, y asimismo los hidrocarburos aromáticos halogenados, como los clorobenzenos y los diclorobenzenos; los hidrocarburos alifáticos halogenados, como el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloroetano y el tetracloroetileno; los ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos con un total de 2 a 6 átomos de carbono, como el éster metílico, etílico y n-butílico de ácido fórmico o ácido acético;
10. y los éteres dialquílicos de etilenglicol con 1 a 4 átomos de C en las porciones alquílicas, como el éter dimetílico, dietílico y di-n-butílico de etilenglicol. También pueden utilizarse mezclas de tales disolventes.
- 15.

20. Terminada la reacción, puede precipitarse el polímero por vertimiento en disolventes orgánicos apropiados; por ejemplo, en hidrocarburos alifáticos, alcoholes o éteres dialquílicos, como n-pentano, n-hexano, metanol, etanol y éter dietílico.

25. Los compuestos de las fórmulas IV y V o respectivamente IVa a VIc y Va a Vc utilizables para la síntesis de los polímeros de este invento pueden producirse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula VII



en la que

5. Y tiene el mismo significado que en la fórmula I,
- Z significa $-NH_2$, $-NH$ -alquilo con 1 a 4 átomos de C, $-OH$, $-COOH$, $-O-CH=CH_2$, $-O-CO-C(R_3)=CH_2$ o $-COO-CH=CH_2$,
10. R_3 significa hidrógeno o metilo y Q_1 significa un átomo de halógeno (como cloro, flúor o bromo) y en particular el grupo nitro,

15. en un disolvente orgánico inerte, a temperatura entre 0 y 120° C más o menos, preferentemente entre 50 y 90° C más o menos, con una azida de la fórmula VIII:



donde

20. p significa el número 1 ó 2 y M_1 significa un catión de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de amonio cuaternario,

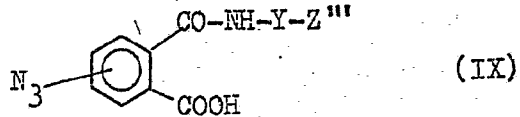
25. y eventualmente convirtiendo los compuestos de la fórmula IV obtenidos en los que Z = $-COOH$ en el cloruro de ácido respectivo, por tratamiento con un agente de cloración apropiado, como el cloruro de tionilo, el cloruro de oxalilo o fosgeno.

5. Cuando M_1 representa un catión de amonio cuaternario, se trata en particular de un catión de tetraalquil- o trialquil-bencilamonio con 1 a 12, y preferentemente 1 a 4, átomos de C en cada porción alquílica. La azida se incluye convenientemente en exceso molar de 5 a 50 % aproximadamente, y en particular de un 10 a 30 %. Se prefiere emplear una azida de metal alcalino, especialmente la azida sódica. En concepto de disolventes orgánicos pueden utilizarse sobre todo disolventes polares, como los alcoholes alifáticos con 6 átomos de C a lo sumo, los éteres cíclicos y las amidas cíclicas o las N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos del tipo que se ha indicado antes, lo mismo que nitrilos aromáticos y alifáticos, como el benzonitrilo, el acetónitrilo y el propionitrilo. Sin embargo, los disolventes preferidos son los sulfóxidos de dialquilo, sobre todo el sulfóxido de dimetilo.
- 10.
- 15.

20. Los compuestos de la fórmula VII pueden obtenerse de manera ya conocida por reacción de anhídrido 3- o 4-nitroftálico, o los compuestos halogenados respectivos, con aminas de la fórmula H_2N-Y-Z y ciclización consecutiva de los ácidos amidocarboxílicos originados.

25. Los compuestos de la fórmula IV y los compuestos de la fórmula V en que Z'' es distinto de $-OCH=CH_2$ pueden obtenerse también haciendo reaccionar

anhídrido 3- o 4-azidofáltico con una amina de la fórmula H_2N-Y-Z'' , para formar un compuesto de la fórmula IX



5.

en la que .

Y tiene el mismo significado que antes,

Z''' representa $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-NH$ -alquilo

con 1 a 4 átomos de C, $-O-CO-C(R_3)=CH_2$

10.

o $-COO-CH=CH_2$ y

R_3 representa hidrógeno o metilo,

ciclizando a continuación de manera ya conocida el

compuesto de la fórmula IX, por ejemplo en presencia

de agentes deshidratantes (como el anhídrido acético),

15.

y eventualmente convirtiendo seguidamente los compuestos

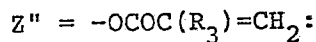
de la fórmula IV en los que $Z' = -COOH$ en el cloruro de ácido respectivo.

Por último, los compuestos de la fórmula

V en los que Z'' represente $-O-CO-C(R_3)=CH_2$ o $-COOCH=CH_2$

20.

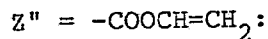
pueden sintetizarse también como sigue:



Por reacción de un compuesto de la fórmula

VII en que $Z = -OH$ con ácidos, cloruros de ácido o ésteres correspondientemente insaturados.

25.



Por reacción de un compuesto de la fórmula

VII en que $Z = -COOH$ con alcoholes o ésteres correspondientes, en presencia de ácidos o bases.

- Los polímeros conformes a este invento se dejan reticular por acción de la luz y son aptos, por ejemplo, para producir planchas de impresión para los procedimientos de offset, para fabricar lacas de fotooffset, para la fotografía no convencional, como la producción de imágenes llamadas "vesiculares", o para teñir con colorantes apropiados (como colorantes solubles en aceite o, si el polímero presenta grupos ácidos, como grupos de ácido carboxílico o de ácido sulfónico, colorantes catiónicos) imágenes de polímero que tienen mala visibilidad después de la exposición y el revelado. Los polímeros conformes a este invento hallan empleo especialmente en calidad de lo que se llama "photo-resists", para la producción de circuitos impresos por métodos ya de sí conocidos. Para ello se expone a través de un dianegativo que presente la imagen conductora el lado de la placa conductora que lleva la capa sensible a la luz y luego se revela, con lo que las partes no expuestas de la capa son barridas por el líquido de revelado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La exposición puede realizarse con luz solar, con arco de electrodo de carbón o con lámparas de xenón. Se realiza con ventaja utilizando lámparas de mercurio de alta presión. Los materiales de soporte pueden ser revestidos con los polímeros sensibles a la luz por las técnicas ya habituales; por ejemplo,
- 25.

por el procedimiento de sumersión, por colada de aspersion, de centrifugación, de cascada o de cortina o por el método llamado "roller-coating".

5.

Ejemplo 1

En un matraz de reacción de 1 litro, provisto de camisa doble, agitador, refrigerador intensivo y termómetro, se disuelven bajo luz amarilla 120,0 g de una mezcla de N-(β -metacrililoiloxi-
10. etil)-3- y -4-azidofthalimida y 1,20 g de azoisobutironitrilo en 545 cc de tetrahidrofurano. Con removi-
miento y bajo atmósfera de nitrógeno se polimeriza esta solución durante 8 horas a 70° C. Una vez terminada la reacción, se enfría la mezcla reaccional
15. hasta la temperatura del ambiente (20-25° C) y se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 4 litros de n-hexano. Se obtienen 113,8 g (94,8 % de la teoría) de un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente $\eta = 0,22$ dl/g
20. (c = 0,5 % en peso en N,N-dimetilformamida a 25° C).

Para producir placas fotosensibles, por ejemplo para la fabricación de circuitos impresos, se reviste según técnica industrial ya conocida (véase Bogenschütz en "Fotolacktechnik", Eugen G. Lenze-Verlag, DT 7968 Saulgau -1975-) con una solu-
25. ción al 5 % del polímero anterior en N,N-dimetilformamida (DMF) una placa de epóxido chapeada de cobre,

- procediendo de modo que después del secamiento a 40° C se forme una película de unas 5 μ de espesor. Si entonces se expone esta placa durante un minuto con luz ultravioleta (λ superior a 320 nm) a través de un negativo de línea, se obtiene, después del revelado en tetrahidrofurano de las partes no reticuladas y el mordentado de la superficie de cobre no protegida, el circuito correspondiente al negativo de línea.
- 5.
- 10.
- Ejemplo 2
- En una instalación del tipo descrito en el ejemplo anterior se disuelven bajo luz amarilla 105,0 g de una mezcla de N-(2-metacrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida, 15,0 g de éster etílico de ácido acrílico y 1,20 g de azoisobutironitrilo en 545 cc de tetrahidrofurano. Se polimeriza esta solución con removimiento y bajo atmósfera de nitrógeno durante 8 horas, a 70° C. Una vez terminada la reacción, se enfría hasta la temperatura del ambiente y se precipita por instilación de la solución reaccional en 4 litros de n-hexano el polímero obtenido. Se obtienen 113,8 g (94,8 % de la teoría) de un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente $\eta = 0,28$ dl/g
- 15.
- 20.
- 25.
- (c = 0,5 % en peso en DMF a 25° C).

Ejemplo 3

En una instalación como la descrita en el Ejemplo 1 se disuelven en 545 cc de tetrahidrofu-

- rano, bajo luz amarilla, 120,0 g de una mezcla de N-(β -acrililoiloxietyl)-3- y -4-azidoftalimida y 1,20 g de azoisobutironitrilo. Con removimiento y bajo atmósfera de nitrógeno se polimeriza esta solución
5. a 70° C durante 8 horas. Una vez terminada la reacción, se enfría hasta la temperatura del ambiente y se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 4 litros de n-hexano. Se obtienen 111,3 g (92 % de la teoría) de un polímero
10. de color ligeramente amarillento; viscosidad inherente $\eta = 0,15$ dl/g (c = 0,5 % en peso en DMF a 25° C).

Ejemplo 4

15. En una instalación del tipo de la descrita en el Ejemplo 1 se disuelven bajo luz amarilla 100,0 g de una mezcla de N-(β -metacrililoiloxietyl)-3- y -4-azidoftalimida, 20,0 g de éster metílico de ácido metacrílico, 13,3 g de éster etílico de ácido acrílico y
20. 1,33 g de azoisobutironitrilo en 605 cc de tetrahydrofurano. Con removimiento y bajo atmósfera de nitrógeno se polimeriza la mezcla reaccional durante 8 horas a 70° C. Una vez terminada la reacción, se enfría hasta la temperatura del ambiente y se precipita el polímero
25. por instilación de la solución reaccional en 4 litros de n-hexano. Se obtienen 125,3 g (94,2 % de la teoría) de un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente $\eta = 0,20$ dl/g (c = 0,5 % en peso en DMF a 25° C).

Ejemplo 5

- En una instalación del tipo de la descrita en el Ejemplo 1 se disuelven bajo luz amarilla 90,0 g de una mezcla de N-(β -metacrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida, 20,2 g de éster metílico de ácido metacrílico y 1,10 g de azoisobutironitrilo en 500 cc de tetrahidrofurano. Con removimiento y bajo atmósfera de nitrógeno se polimeriza esta mezcla a 70° C durante 8 horas. Una vez terminada la reacción, se la enfria hasta la temperatura del ambiente y se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 4 litros de n-hexano. Se obtienen 104,8 g (95,3 % de la teoría) de un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente $\eta = 0,18$ dl/g (c = 0,5 % en peso en DMF a 25° C).
- 5.
- 10.
- 15.

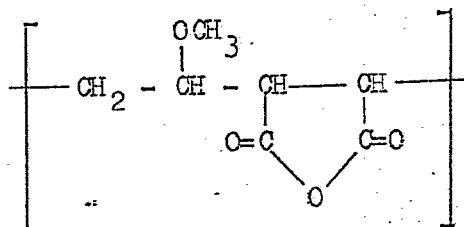
Ejemplo 6

- De manera análoga a la de los ejemplos anteriores se polimeriza una mezcla de N-(β -metacrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida con ácido acrílico en una relación ponderal de 1:4 durante 20 horas, a 60° C, en presencia de 0,5 % en peso de azoisobutironitrilo respecto al peso de los monómeros. El polímero resultante se precipita por instilación de la solución reaccional en éter dietílico. Se obtiene un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente $\eta = 0,23$ dl/g (c = 0,5 % en peso en DMF a 25° C).
- 20.
- 25.

Ejemplo 7a

5. En un matraz redondo de 250 cc, provisto de refrigerador intensivo y tubo de secado, se disuelven en 77 cc de tetrahidrofurano 2,5 g de N-(β -hidroxietil)-3-azidoftalimida, 5,0 g de un copolímero de éter metilvinílico y anhídrido maleico ("GANTREZ 119", producto comercial de la firma GAF; contenido de anhídrido, 0,64 moles; $\eta = 5,76$ cP), o sea un polímero con elementos estructurales recurrentes de la fórmula

10.



15.

y 0,1 cc de ácido sulfúrico concentrado. Después del calentamiento de la mezcla reaccional, se mantiene ésta en reflujo y con removimiento durante 48 horas. Una vez enfriada la solución reaccional, se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 500 cc de éter dietílico. Se obtienen 6,8 g (91 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro, que contiene 33,5 % de azida.

20.

25. Para producir placas fotosensibles, por ejemplo para la fabricación de circuitos impresos, se reviste con una solución al 5 % del polímero anterior en DMF una placa de epóxido chapeada de cobre,

- procediendo de modo que después del secamiento a 40° C se forme una película de polímero de 5 μ de espesor. Por exposición de esta placa con luz ultravioleta (λ superior a 320 nm) a través de un negativo de línea, durante un minuto, revelado en tetrahidrofurano y en una solución al 3 % de carbonato sódico de las porciones no reticuladas y mordentado de la superficie de cobre no protegida, se obtiene el circuito correspondiente al negativo de línea.

10.

Ejemplo de comparación 7 b

- Bajo luz amarilla se disuelven en 78,3 cc de tetrahidrofurano 2,5 g de 4-(2-hidroxi-etoxi)-fenilazida, 4,4 g de Gantrez An 119 y 0,88 cc de piridina y se agita la solución durante 24 horas a 45-50°. (La 4-(2-hidroxi-etoxi)-fenilazida corresponde al β-(4-azidofenoxi)-etanol del Ejemplo 9 de la patente británica 843.541.) Se filtra la suspensión una vez enfriada hasta la temperatura del ambiente y se precipita el filtrado en 2 litros de éter dietílico. Luego se filtra por succión la suspensión y se seca el polímero en vacío a la temperatura del ambiente.

20.

Rendimiento: 6,7 g = 97 % de la teoría.

Análisis: C 48,9 %

25.

H 5,75 %

N 3,93 %

De manera análoga a la del Ejemplo 7 a se puede producir también con este polímero una placa

fotosensible. La placa con el polímero conforme al invento del Ejemplo 7 a es 20 veces más sensible a la luz que la placa citada últimamente del Ejemplo de Comparación 7 b.

5.

Ejemplo 8

En una instalación del tipo de la descrita en el Ejemplo 7 se disuelven en 150 cc de tetrahydrofurano 7,5 g de una mezcla de N-(β -hidroxietil)-3-
10. -4-azidofthalimida, 10,0 g de "Gantrez 119" y 0,2 cc de ácido sulfúrico concentrado. Después del calentamiento se mantiene en reflujo la mezcla reaccional, con removimiento, durante 48 horas. Una vez enfriada, se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 500 cc de éter dietílico. Se obtienen 16,0 g (91,6 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro que contiene 43 % en peso de azida.

15.

20.

Ejemplo 9

De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 7 se disuelven en 135 cc de tetrahydrofurano 3,33 g de N-(4-hidroxifenil)-3-azidofthalimida, 10,0 g de "Gantrez 119" y 0,15 cc de ácido sulfúrico concentrado. Después del calentamiento, se mantiene en reflujo la mezcla reaccional durante 24 horas, con removimiento. Una vez enfriada, se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 700 cc de

25.

éter dietílico. Se obtienen 12,25 g (92,1 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro que contiene 25 % en peso de azida.

5.

Ejemplo 10

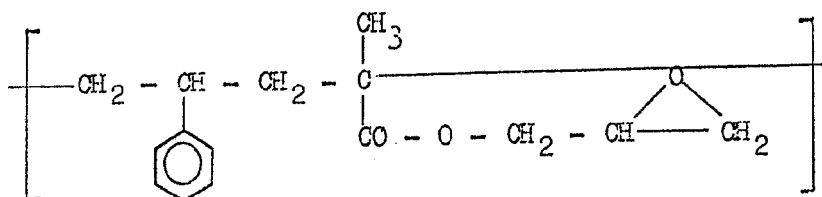
De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 7 se disuelven en 81 cc de tetrahidrofurano 3,0 g de N-(4-aminofenil)-3-azidoftalimida y 6,0 g de "Gantrez 119". A continuación se mantiene en reflujo la mezcla reaccional durante 2 horas. Después del enfriamiento, se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 500 cc de éter dietílico. Se obtienen 8,15 g (90,5 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro que contiene 33,5 % en peso de azida.

15.

Ejemplo 11

En una instalación del tipo que se ha descrito en el Ejemplo 7 se disuelven en 45 cc de ciclohexanona 2,5 g de N-(ω-carboxipentil)-3-azido-ftalimida, 2,5 g de un copolimerizado de estireno y éster glicídico de ácido metacrílico (relación molar, 1:1; peso molecular, 25.000), o sea un copolimerizado con elementos estructurales recurrentes de la fórmula

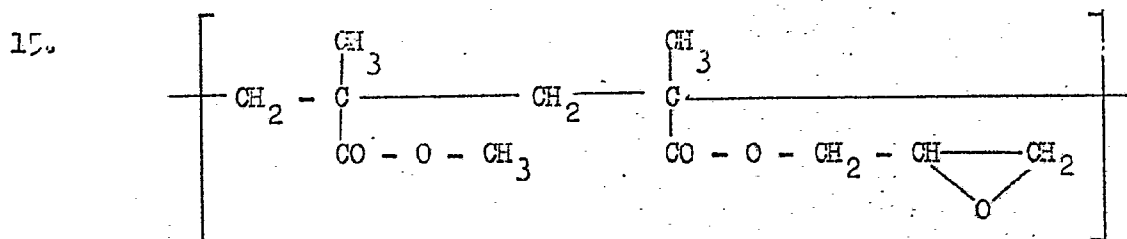
25.



5. y 0,03 g de cloruro de tetrametilamonio. Después del calentamiento de la mezcla reaccional, se la agita durante 1 3/4 horas a 110° C. Una vez enfriada, se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 300 cc de n-hexano. Se obtienen 4,49 g (89,9 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro que contiene 50 % en peso de azida.

Ejemplo 12

10. En una instalación como la descrita en el Ejemplo 7 se disuelven en 25 cc de ciclohexanona 0,7 g de N-(4-carboxifenil)-3-azidofthalimida, 1,4 g de un copolimerizado de éster metílico de ácido metacrílico y éster glicidílico de ácido metacrílico con elementos estructurales recurrentes de la fórmula



20. (relación molar, 1:1; peso molecular, 25.000) y 0,005 g de cloruro de tetrametilamonio. Después del calentamiento se agita la mezcla reaccional a 110° C durante 2 horas y luego del enfriamiento se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 150 cc de n-hexano. Se obtienen 1,96 g (93,3 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro que

25. contiene 33,5 % en peso de azida.

Ejemplo 13

5. Bajo luz amarilla se disuelven en 16,8 cc de tetrahydrofurano 1,0 g de N-(2-hidroxinaft-8-yl)-3-azidoftalimida, 0,94 g de "Gantrez 119" y 0,19 cc de piridina y se agita la solución durante 24 horas a 45-50° C. Una vez enfriada la suspensión hasta la temperatura del ambiente, se la filtra y se precipita el filtrado en 2 litros de éter dietílico. Se filtra por succión la suspensión y se seca en vacío, a la
10. temperatura del ambiente, el material del filtro de vacío. Se obtienen 1,8 g (95 % de la teoría) de polímero. Análisis: C 56,09 %, H 4,93 %, N 5,42 %, contenido de azida 51,5 % en peso.

Ejemplo 14

15. En un matraz redondo de 50 cc, provisto de refrigerador intensivo y tubo de secado, se disuelven en 34,7 cc de tetrahydrofurano, bajo luz amarilla, 2,5 g de (N-(1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxiundecil)-3-azidoftalimida, 1,95 g de "Gantrez
20. 119" y 0,39 cc de piridina u se agita durante 24 horas a 45-50° C. Se filtra la suspensión, enfriada hasta la temperatura del ambiente, y se precipita el filtrado en 2 litros de éter dietílico. Se filtra por succión la suspensión y el residuo del filtro de vacío se seca
25. en vacío a la temperatura del ambiente. Se obtienen 4,3 g de polímero (96 % de la teoría) que contiene 56,2 % en peso de azida. Análisis: C 57,62 %, H 7,21 %, N 6,72 %.

Ejemplo 15 a

- En un matraz redondo de 100 cc, provisto de refrigerador intensivo y tubo secador, se disuelven en 20,5 cc de piridina anhidra, bajo luz amarilla,
5. 2,3 g de alcohol polivinílico 4-88 (peso molecular medio, 13.000 aproximadamente; alrededor de 12 % de grupos de acetato) y se calienta la solución hasta 100° C. Se mantiene la mezcla reaccional a esta temperatura durante 15 horas y luego se la enfría hasta
10. 50° C y se la diluye con 20,5 cc de piridina anhidra. A continuación se añaden, a la misma temperatura, 0,33 g de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano disueltos en 2,1 cc de piridina anhidra y se agita por una hora todavía a 50° C. Por último, se añaden 7,0 g (0,022 moles) de
15. cloruro de ácido 6-(3-azidoftalimidil)-caprónico y se agita aún durante 4 1/2 horas. Se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se la diluye con 60 cc de acetona. Se filtra la suspensión blanca resultante y se precipita el filtrado en 1,2
20. litros de agua. El producto, separado por succión, se seca en vacío y a la temperatura del ambiente sobre pentóxido de fósforo. Se obtienen 8,0 g (94 % de la teoría) de un polímero con un contenido de azida de 75,3 % en peso. Análisis: C 58,74 %, H 5,22 %, N 15,91
25. %.

Los polímeros obtenidos según los Ejemplos 8 a 15 pueden emplearse para la producción de circuitos impresos de la manera que se ha descrito.

Ejemplo de comparación 15 b

Bajo luz amarilla se disuelven 4,1 g del alcohol polivinílico 4-88 anterior en 36,6 cc de piridina anhidra y se calienta la solución hasta 100°

5. C. Se mantiene la mezcla reaccional a esta temperatura durante 15 horas, se la enfría luego hasta 50° C y se la diluye con 36,6 cc de piridina anhidra. Se agita a 50° C por una hora, se añaden, a esta temperatura, 7,0 g (0,039 moles) de cloruro de 4-azidobenzóilo y se continúa agitando por 4 1/2 horas. (El cloruro de 4-azidobenzóilo corresponde al producto descrito en el Ejemplo 3 de la patente británica 843.541.)

15. Se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se la diluye con 80 cc de acetona. Se filtra la suspensión blanca y se precipita el filtrado en 2 litros de agua. El producto, separado por succión, es secado en vacío y a la temperatura del ambiente sobre P_2O_5 .

20. Rendimiento: 8,9 g = 92 % de la teoría.
Análisis: C 54,93 %
H 5,09 %
Viscosidad: 0,35 dl/g 0,53 % en dimetilformamida a 25° C.

25. Si se irradian con luz ultravioleta superior a 320 nm los polímeros conformes al Ejemplo 15 a y el Ejemplo 15 b, el producto conforme al invento

manifiesta una sensibilidad a la luz 10 a 20 veces mayor que la del polímero según el Ejemplo 15 b.

Los polímeros obtenidos según los Ejemplos 8 a 15 pueden emplearse para la producción de circuitos impresos de la manera que se ha descrito.

Ejemplos 16 a 22

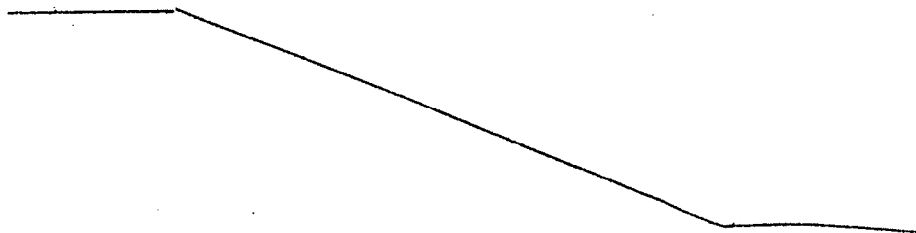
Bajo luz amarilla se disuelven en 50 cc de tetrahydrofurano 10,42 g (0,035 moles) de N-(β -metacrililoiloxietil)-3-azidoftalimida y 2,32 g (0,023 moles) de éster etílico de ácido acrílico y se calienta la solución a 70° C bajo nitrógeno. Se disuelven en 7 cc de tetrahydrofurano 0,127 g de azo-isobutironitrilo y se introduce esta solución, por un embudo de goteo barrido con nitrógeno, en la solución de los monómeros. Se agita la mezcla reaccional a 70° C durante 7 horas, se la enfría luego hasta la temperatura del ambiente, se la filtra y se precipita en 1 litro de éter dietílico. Se filtra por succión la suspensión ligeramente amarillenta y se seca en vacío a 30° C el producto obtenido. Rendimiento: 11,85 g = 93 % de la teoría; 11,8 % en peso de N; viscosidad inherente η 0,18 dl/g (c = 0,5 % en peso en DMF a 25° C).

En una centrifugadora de las corrientes en el comercio se recubre con una solución al 10 % del polímero anterior en DMF (viscosidad, alrededor

- de 1 Pa s) una placa chapeada de cobre (5 x 10 cm aproximadamente). A continuación se seca a 60° C en estufa de circulación de aire la placa de cobre así revestida con la fotolaca y se la expone durante intervalos de tiempo diferentes y a distancia de 60 cm, a través de un patrón de película negativo de 21 grados (el llamado "21-step sensitivity guide") con una lámpara de mercurio de alta presión, de 400 vatios, con filtro intercalado de vidrio Pyrex. La placa expuesta se revela en 1,1,1-tricloroetano y se mordenta en FeCl₃. Para determinar la sensibilidad a la luz, se indica cada vez el último grado visible, después del mordentado, del patrón graduado:

	<u>Tiempo de exposición</u>	<u>Grado</u>
15.	1 minuto	0
	3 minutos	0 - 1
	6 minutos	4.

- En la tabla que sigue se exponen otros polímeros conformes al invento que se sintetizaron y a continuación se ensayaron para averiguar su sensibilidad a la luz procediendo de la manera que se ha indicado antes.



Tabla

Ej. n°	Monómero I	% molar	Monómero II	% molar	Iniciador % en peso	dl/g 1)	% en peso	Tiempo de exposición	Grado de 2)
17	N-(β -metacril- oiloxietil)-3- -azidofthalimida	100			AIBN 1% 3)	0,17	14,83	3 minutos 6 "	0-1 4
18	idem.	70	éster metílico de ácido metacrílico	30	idem.	0,27	12,58	6 " 12 "	1 3
19	idem.	60	éster 2-etilhexi- lico de ácido acrílico	40	idem.	0,09	11,53	6 " 30 "	0-1 6
20	idem.	50	4-vinilpiridina	50	idem.	0,1	12,96	6 "	3
21	idem.	50	N-vinilpirrolidona	50	idem.		12,66	12 "	3
22	idem.	70	éster vinílico de ácido acético	30	idem			6 " 12 "	2 3

1) Viscosidad inherente $\eta_{c=0,5\%}$ en peso en DMF a 25° C

2) Ultimo grado visible despues del mordentado con FeCl₃

3) Azo-isobutironitrilo

Las azidoftalimidias empleadas en los ejemplos anteriores pueden sintetizarse así:

a) N-(β-hidroxietyl)-3-azidoftalimida:

5. Se agita durante 12 horas a 50° C una mezcla de 17,9 g (0,076 moles) de N-(β-hidroxietyl)-3-nitroftalimida y 5,11 g (0,078 moles) de azida sódica en 70 cc de sulfóxido de dimetilo. Se vaporiza en vacío la solución y se la agita con 200 cc de agua de hielo. Se separan por succión los cristales.
10. que se han precipitado, se lavan con 20 cc de agua y se secan durante 24 horas a 70° C / 100 Torr. Se obtienen 17 g (97 % de la teoría) de N-(β-hidroxietyl)-3-azidoftalimida, de punto de fusión 141° C (descomposición). La N-(β-hidroxietyl)-3-nitroftalimida empleada como producto de partida puede obtenerse
15. de manera ya de sí conocida por reacción de anhídrido 3-nitroftálico con etanolamina.

b) Mezcla de N-(β-hidroxietyl)-3- y -4-azidoftalimida:

20. Se procede de manera análoga que en el caso de la N-(β-hidroxietyl)-3-azidoftalimida, pero en lugar de la 3-azidoftalimida pura se emplea una mezcla de N-(β-hidroxietyl)-3- y -4-nitroftalimida.

c) N-(β-metacrililoiloxietyl)-3- y -4-azidoftalimida:

25. Se disuelven en 250 cc de diclorometano seco 23,2 g de una mezcla de N-(β-hidroxietyl)-3- y

-4-azidoftalimida y 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina y se enfría la solución hasta 0° C. Se instilan en ella 10,45 g (0,1 mol) de cloruro de ácido metacrílico procediendo de modo que la temperatura no sobrepase 10° C y una vez terminada la reacción se agita hasta que la mezcla reaccional ha alcanzado la temperatura del ambiente. Por filtración, se separa de la solución reaccional el clorhidrato de trietilamina que se ha precipitado durante la reacción, y el extracto diclorometánico se lava neutramente con agua, se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío sin calentar. Se obtienen 27,65 g (92,2 % de la teoría) de una mezcla de N-(β -metacrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida.

15. d) N-(β -acrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida:

La síntesis se efectúa de manera análoga a la de c), con empleo de cloruro de ácido acrílico en lugar de cloruro de ácido metacrílico.

e) N-(4-hidroxifenil)-3-azidoftalimida:

20. Se calienta a 50° C durante 6 horas una mezcla de 55 g (0,193 moles) de 4-(3-nitroftalimidil)-fenol y 13,8 g (0,212 moles) de azida sódica en 380 cc de sulfóxido de dimetilo. Se evapora la mezcla reaccional a 80° C, en vacío, y se agita el residuo con 1000 cc de agua durante 18 horas. Después de filtrar y secar en el armario secador, a 60° C y sobre pen-

tóxico de fósforo, la suspensión obtenida, resultan 56,6 g (95 % de la teoría) de N-(4-hidroxifenil)-3-azidoftalimida, de punto de fusión 165° C (descomposición).

5. f) N-(4-aminofenil)-3-azidoftalimida:

La síntesis se efectúa de manera análoga a la de e), con empleo de 4-(3-nitroftalimidil)-anilina en lugar del fenol correspondiente. La N-(4-aminofenil)-3-azidoftalimida que se obtiene muestra un punto de fusión de 176° C (descomposición).

10.

g) N-(4-carboxifenil)-3-azidoftalimida:

La síntesis se efectúa de manera análoga a la descrita en e), con empleo de ácido 4-(3-nitroftalimidil)-benzoico en lugar del fenol correspondiente y con adición de trietilamina. La N-(4-carboxifenil)-3-azidoftalimida obtenida tiene un punto de fusión de 300° C (descomposición).

15.

h) N-(ω -carboxipentil)-3-azidoftalimida:

La síntesis se efectúa de manera análoga a la descrita en e), con empleo de ácido 6-(3-nitroftalimidil)-caprónico en lugar del fenol correspondiente y con adición de trietilamina. La N-(ω -carboxipentil)-3-azidoftalimida obtenida tiene un punto de fusión de 87-90° C (descomposición).

20.

i) N-(2-hidroxinaft-8-il)-3-azidofталимida:

5. La síntesis se efectúa de manera análoga a la descrita en e), con empleo de 1-(3-nitroftalimidil)-7-hidroxinaftalina. La N-(2-hidroxinaft-8-il)-3-azidofталимida obtenida tiene un punto de fusión de 154° C (descomposición).

k) N-(1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxiundecil)-3-azidofталимida:

10. La síntesis se efectúa de manera análoga a la descrita en e), con empleo de N-(1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxiundecil)-3-nitroftalimida. Se obtienen 14,7 g (71 % de la teoría) de N-(1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxiundecil)-3-azidofталимida, en forma de un aceite tenaz, no destilable.

15. l) Cloruro de ácido 6-(3-azidofталимidil)-caprónico:

20. Bajo luz amarilla se disuelven en 327 g (2,75 moles) de cloruro de tionilo 15,0 g (0,05 moles) de ácido 6-(3-azidofталимidil)-caprónico {N-(ω-carboxipentil)-3-azidofталимida} y se calienta la solución a 80° C. A esta temperatura se le añaden 0,5 cc de N,N-dimetilformamida. Se agita la mezcla reaccional a 80° C durante 15 minutos y luego se la enfría hasta la temperatura del ambiente. La suspensión resultante se filtra por succión bajo nitrógeno. Después de la
25. recristalización del producto bruto a partir de 250 cc de ligroína seca, se obtienen 12,5 g (75,4 % de la teoría) de cloruro de ácido 6-(3-azidofталимidil)-caprónico, de punto de fusión 68-69° C.

Ejemplo 23

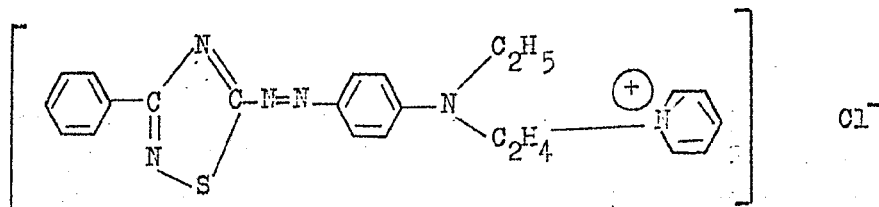
Se ensaya en una combinación de capas fotográficas el polímero obtenido según el Ejemplo 6.

6. Primeramente se prepara una solución de colada
5. de la composición siguiente:
- | | |
|--|--|
| - Gelatina | 2 g /m ² |
| - Polímero del Ejemplo 6 | 1 g/m ² |
| - Humectante (estearato de óxido de polietileno) | 20 % en peso respecto al peso del polímero |
| 10. - Fotosensibilizador (2-p-metoxibencil-6'- y -7'-sulfoquinoxalina) | 4 % en peso respecto al peso del polímero |
| - Endurecedor (tetrafluoroborato de 2-hidroxi-6-amino-s-triacin-4-N-metilmorfolinio) | 8 % en peso respecto al peso del polímero |
| 15. | |

Se cuele esta solución para colada sobre un soporte transparente, por ejemplo sobre una hoja de poliéster. Una vez endurecida la gelatina, se expone la película a través de un negativo de trama (cuña graduada de 12 grados) durante 15 minutos, con una lámpara de alta presión de 400 vatios. Se lavan durante 20 segundos en agua caliente a 20° C las porciones no expuestas y se tiñe, o se hace visible, el polímero reticulado con un colorante catiónico, por ejemplo el colorante de la fórmula

20.

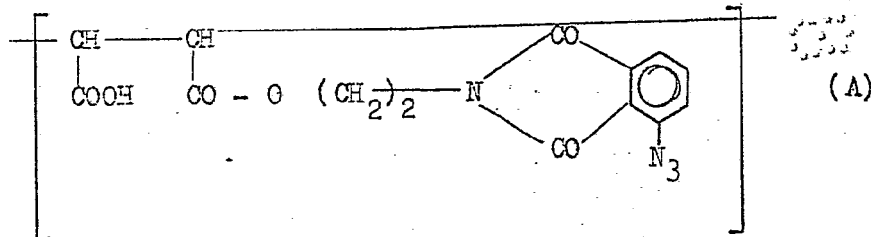
25.



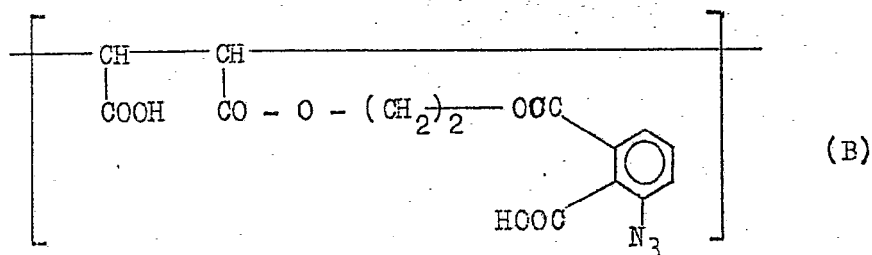
en solución acuosa, con lo cual se reproducen todos los 12 grados de la cuña graduada.

Ejemplo de comparación

5. De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 7 se hace reaccionar N-(β-hidroxietil)-3-azidoftalimida con un polímero de anhídrido maleico ("Gantrez AN", producto comercial de la firma GAF) para formar un polímero con elementos estructurales recurrentes de la fórmula
- 10.



15. El mismo polímero de anhídrido maleico se hace reaccionar de manera análoga con éster mono-β-hidroxietílico de ácido 3-azidoftálico para formar un polímero con elementos estructurales recurrentes de la fórmula
- 20.

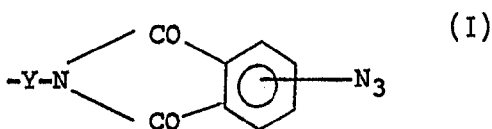


25. Si se irradian los polímeros (A) y (B) con luz ultravioleta superior a 320 nm, el polímero (A) muestra una sensibilidad a la luz 5 a 10 veces mayor que la del polímero (B).

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

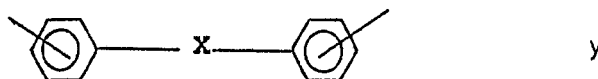
- 5. 1. Un procedimiento para la preparación de polímeros reticulables por acción de la luz, con grupos de azidoftalimidilo, en posición lateral de la fórmula I



10.

en la que

- 15. Y significa alquileno, insustituido, con 2 a 18 átomos de C, un grupo, insustituido o substituido, de fenileno, naftileno, bifenileno, ciclohexileno o dicitclohexilmetano o una agrupación, insustituida o substituida,

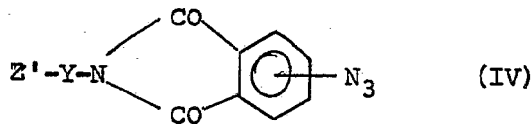


20.

- 20. X significa -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, -CH-,



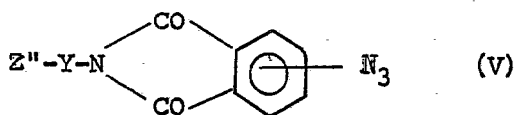
- 25. siendo la proporción de grupos de azidoftalimidilo de la fórmula I de 10 % a lo menos respecto al número de los elementos estructurales recurrentes del polímero, caracterizado o bien por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula IV



en la que

5. Y tiene el mismo significado que se ha ex-
puesto en la fórmula I y
- Z' significa -OH, -COOH, -COCl, -NH₂ o -NH-alqui-
lo con 1 a 4 átomos de C,

10. con un polímero provisto de grupos funcionales correspon-
dientes, en relación de 1:10 a 1:1 respecto al número de los
elementos estructurales recurrentes en el polímero,
o bien por polimerizarse un compuesto de la fórmula V



15.

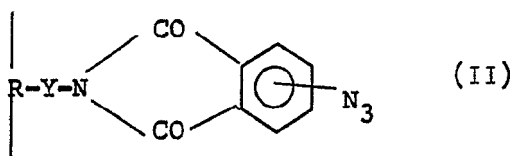
en la que

- Y tiene el mismo significado que en la fórmula I,
- Z'' significa -O-CH=CH₂, -O-CO-C(=CH₂)-R₃ o
-COO-CH=CH₂ y
- R₃ significa hidrógeno o metilo,

20.

eventualmente en presencia de comonómeros insaturados eti-
lénicamente, siendo la relación molar de compuesto de la
fórmula V a comonómeros de 1:10 a 1:0 y efectuándose la
25. polimerización de preferencia en forma radicalica y en solu-
ción.

2. Un procedimiento según la reivindicación
1' caracterizado porque cuando el polímero a obtenerse presen-
ta particularmente como elementos estructurales recurrentes
los de la fórmula II

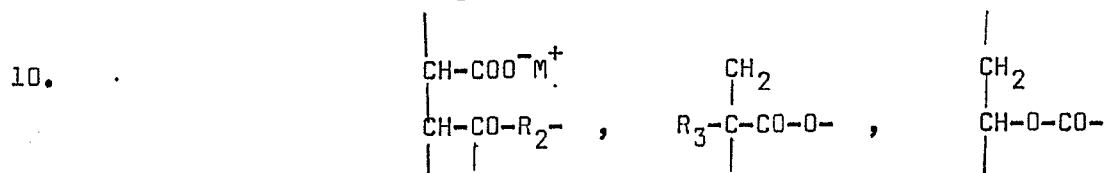


5.

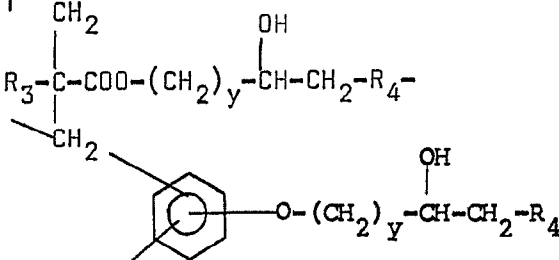
donde

Y tiene el mismo significado que en la fórmula I, y

R significa una agrupación



15.



donde

R₂ significa -O-, -NH- o -N¹-alquilo con 1 a 4 átomos de C,

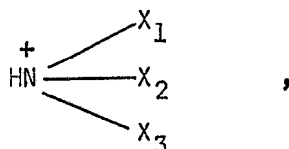
20.

R₃ significa hidrógeno o metilo,

R₄ significa -O-CO-, -NH-, -N¹-alquilo con 1 a 4 átomos de C o -O-,

M⁺ significa el ión de hidrógeno, un catión de un metal alcalino, el catión de piridinio o

25.



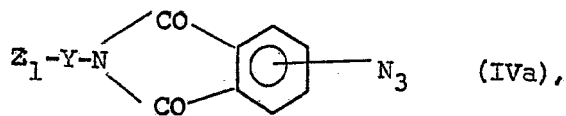
e

Y significa el número 1 ó 2,

se hace reaccionar:

a) un compuesto de la fórmula IVa

5.



en la que

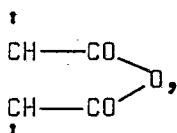
Y tiene el mismo significado que en la fórmula II y

10.

Z₁ significa -OH, -NH₂ o -NH-alquilo con 1 a 4 átomos de C,

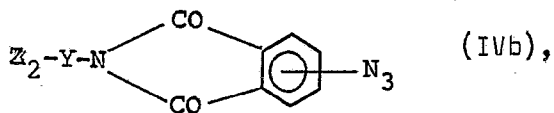
con un polímero provisto de elementos estructurales recurrentes

15.



b) un compuesto de la fórmula IVb

20.



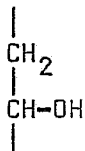
en la que

Y tiene el mismo significado que en la fórmula II y

25.

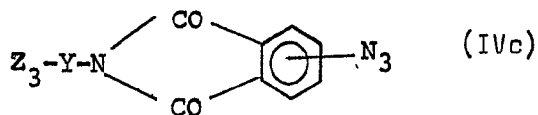
Z₂ significa -COCl o -COOH,

con un polímero provisto de elementos estructurales recurrentes



o bien

c) un compuesto de la fórmula IVc

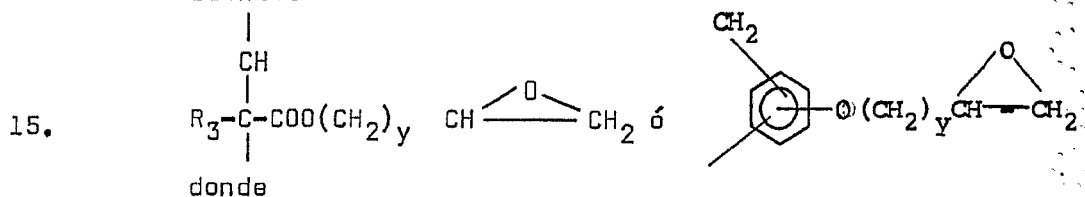


en la que

Y tiene el mismo significado que en la fórmula II y

10. Z₃ significa -COOH, -OH, -NH₂ o -NH-alquilo con 1 a 4 átomos de C,

con un polímero provisto de elementos estructurales recurrentes



R₃ e Y tienen el mismo significado que en la fórmula II,

20. y convertirse eventualmente los polímeros en los que M⁺ represente el ión de hidrógeno en sales conformes a la definición, en cuya reacción participan los compuestos de la fórmula IVa, IVb, o IVc en relación de 1:10 a 1:1, y preferentemente de 3:10 a 1:1, respecto al número total de los elementos estructurales recurrentes del polímero.

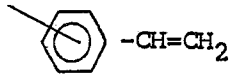
25. 3. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 caracterizado porque, también particularmente, cuando el polímero a obtener está provisto de elementos estructurales recurrentes de las fórmulas II o III

y efectuándose de preferencia la polimerización en forma radicalica y en solución.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en calidad de comonomero eventualmente presente en la reacción, se selecciona uno de la fórmula VI



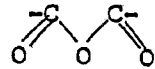
10. en la que
- X₁ y X₃ significan cada uno hidrógeno,
 - X₂ significa hidrógeno, cloro o metilo y
 - X₄ significa hidrógeno, metilo, cloro, -CN, -COOH, -CONH₂, fenilo, metilfenilo, metoxifenilo, ciclohexilo, piridilo, imidazolilo, pirrolidinilo, -COO-alquilo con 1 a 13 átomos de C en la porción alquílica, -COO-fenilo, -COOCH₂CH₀CH₂, -COO-álquilo-OH con 1 a 3 átomos de C en el alquilo, -COO-R₅-
- 15.
20. -(OOC-C₁=CH₂)_z (donde R₅ significa un radical alifático saturado, lineal o ramificado, con 1 a 10 átomos de C, R₃ significa hidrógeno o metilo y z significa un número entero por valor de 1 a 3), -OCO-alquilo con 1 a 4 átomos de C en el alquilo, -OCO-fenilo, -CO-alquilo con 1 a 3 átomos de C en el alquilo, alcoxilo con 1 a 6 átomos de C, fenoxilo, -CH=CH₂ o
- 25.



o bien

X₁ y X₂ representan cada uno hidrógeno y ,

X₃ y X₄ juntos representan la agrupación



5.

o bien cada uno representa -COOH o

-COO-alquilo con 1 a 6 átomos de C en el

alquilo

10.

5. Un procedimiento para la preparación de polímeros reticulables por acción de la luz con grupos de azidofthalimidilo en posición lateral.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 54 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 de Octubre de 1978

JAIME ISERN

P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jesus Picazo'.

Firmado: JESUS PICAZO