



223352

223352

MEMORIA DESCRIPTIVA  
=====

que se acompaña a  
la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a fa-  
vor de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, de nacionalidad  
norteamericana, residente en 230 Park Avenue, NEW YORK 17  
(EE.UU.), por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE NUEVAS DI-  
AZOOXOSULFONAMIDAS AROMATICAS".

Prioridad: Solicitud de patente norteamericana No Ser.  
451.294, del 20 Agosto de 1954.

223 352



La presente invención se refiere a diazooxidos de sulfonamidas aromáticas en las cuales el nitrógeno de amida se substituye por un radical terpénico alicíclico de elevado peso molecular.

- 5.- Diazooxidos de sulfonamidas aromáticas con elevados substituyentes de peso molecular sobre el nitrógeno de amida han sido recomendados para su empleo en litografía y, a este respecto, se puede hacer referencia, por ejemplo, a las patentes alemanas Nos. 854,890; 865,108; 865,410; 10.- 871,668; 872,154 y similares. En los compuestos incluidos en estas patentes, el grupo de substituyentes sobre el referido átomo de nitrógeno es alquilo o bien arilo. Los compuestos, como clase, poseen un carácter polar-no-polar mezclado, y por este motivo son solubles prácticamente sólo en disolventes muy poderosos, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dióxano y celosolve metil (2-etoxietanol metilo). 15.- Aun cuando estos compuestos poseen propiedades ventajosas desde el punto de vista de placas sensibilizadoras para la litografía, debido a sus características de solubilidad, presentan un problema al ser utilizados sobre distintos substratos resinosos. Esto se atribuye al hecho de que los disolventes poderosos requeridos para estabilizar estos sensibilizadores penetran e hinchan o disuelven el substrato resinoso, perjudicando de tal manera 20.- la superficie de impresión. Por consiguiente, existe una notable necesidad de diazooxidos de elevado peso molecular, los cuales, no obstante, pueden ser extendidos sobre substratos resinosos partiendo de disolventes orgánicos relativamente simples, como los ésteres de alquilo, cetonas y 25.- similares.
- 30.- Se ha descubierto ahora que diazooxidos de sulfonamidas aromáticas en los cuales el substituyente sobre el nitrógeno de amida se deriva de un terpeno de elevado peso molecular, como colofonia, poseen atributos muy deseados como sensibilizadores para placas litográficas. Por ejemplo, estos compuestos poseen una estructura de carácter no polar saturado y no conjugado, en virtud de la cual son fácilmente solubles en los disolventes orgánicos comunes. Es 35.- to es cierto a pesar del hecho de que tales compuestos po-



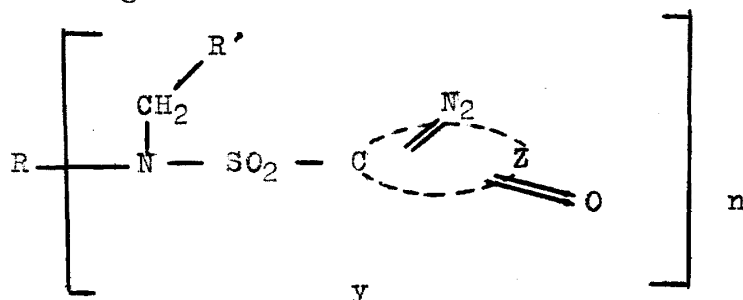
40.- seen un peso molecular muy elevado, v.g., en exceso de mil.

Diazooxidos de sulfonamidas aromáticas en los que el nitrógeno de amida se substituye por un radical terpénico alicíclico de elevado peso molecular, como un derivado resinoso, y la preparación de los mismos constituye el objeto y la esencia de la presente invención.

45.-

Los diazooxidos a que se refiere la presente pueden ser representados más específicamente por las siguientes fórmulas generales:

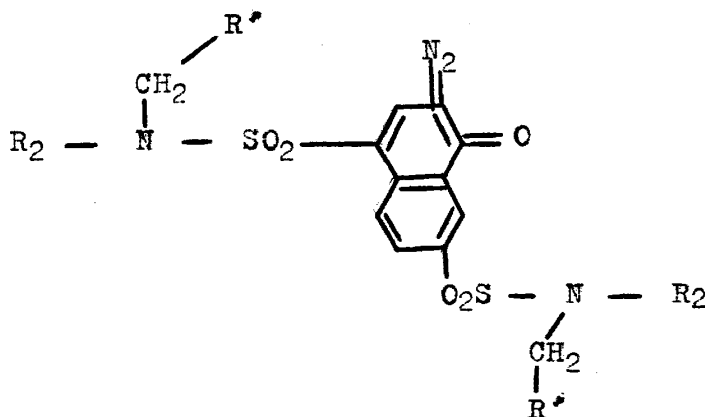
50.-



55.-

y

60.-



65.-

70.-

en las cuales R'-CH<sub>2</sub> es un radical terpénico alicíclico tal como dehidroabietil, dihidroabietil, tetrahidroabietil o dextropimaril; R es hidrógeno, alquilo tal como metilo, etilo y similar, hidroxialquilo tal como hidroxietilo, hidroxipropilo y similar, o alquileno tal como etileno; R<sub>2</sub> es hidrógeno, alquilo como arriba o hidroxialquilo como arriba; Z equivale a los átomos necesarios para completar un anillo ciclohexadieno, tal como 1,5-ciclohexadieno, alquilciclohexadieno, v.g., metil ciclohexadieno, etilciclohexadieno y similares, halociclohexadieno tal como cloro-ciclohexadieno, bromociclohexadieno y similares, o un anillo di- o polihidronaftaleno; =N<sub>2</sub> y =O siempre ocupan posiciones adyacentes en el mismo anillo; y n es un número en-

75.-

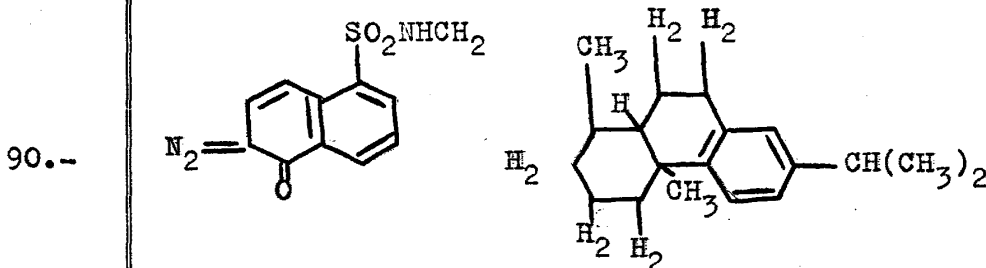
223352



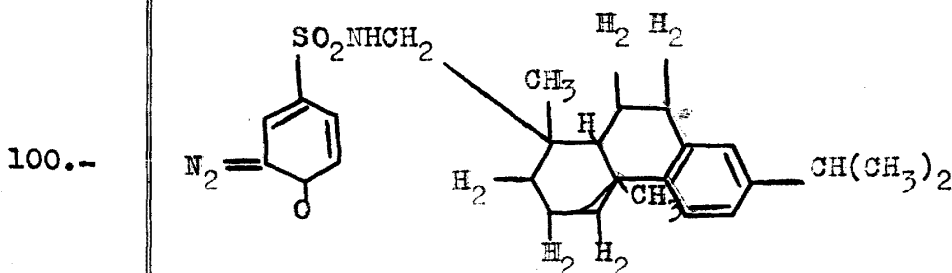
80.- tero mayor que 2, siendo n siempre 2 cuando R es alquile-  
no.

Ejemplos de compuestos incluidos en las fórmulas pre-  
citadas son los siguientes:

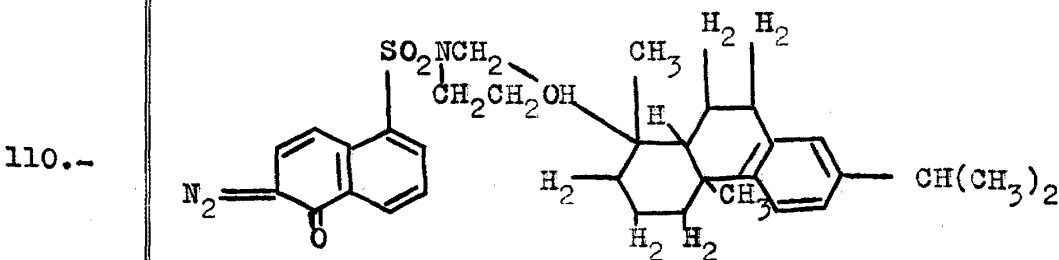
85.- 1) N-dehidroabietil-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfamida  
de la probable fórmula:



95.- 2) N-dehidroabietil-3-diazo-4-oxo-1,5-ciclohexadieno-1-  
sulfonamida de la probable fórmula:



105.- 3) N-dehidroabietil-N-2-hidroxietil-6-diazo-5(6)-oxo-1-  
naftalenosulfonamida de la probable fórmula:



115.- 4) N-dehidroabietil-N-etil-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftaleno-  
sulfonamida de la probable fórmula:

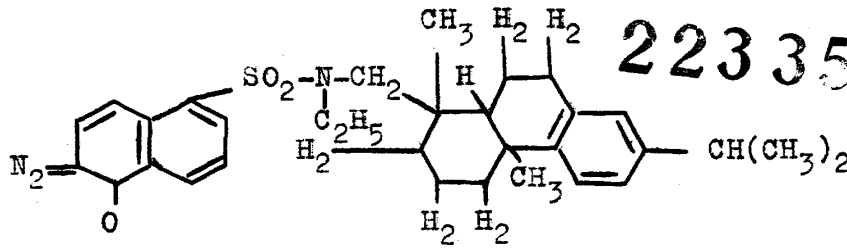


2. 6 193. 1935

120.-

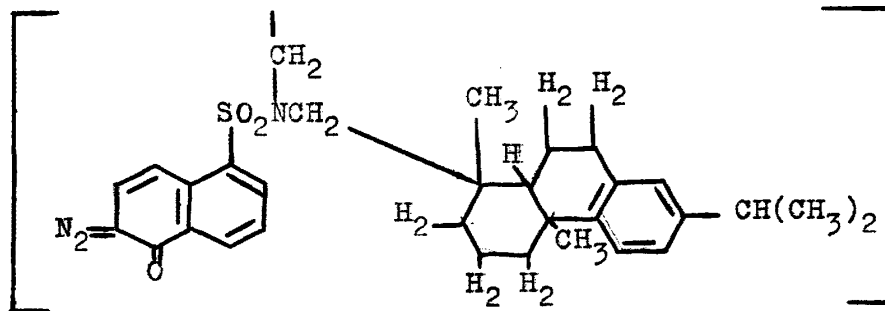
223352

125.-



5) N,N'-didehidroabietil-N,N'-etilenobis-(6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida) de la probable fórmula:

130.-

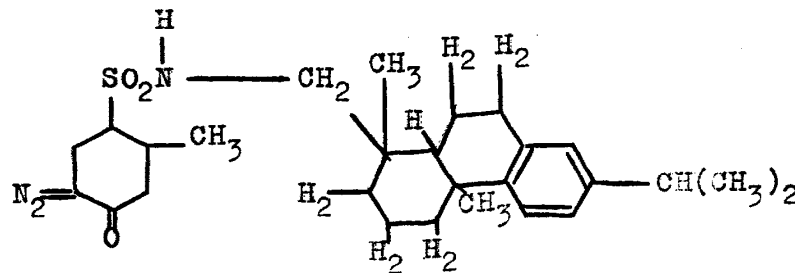


135.-

2

6) N-dehidroabietil-3-diazo-6-metil-4-oxo-1,5-ciclohexadie no-1-sulfonamida de la probable fórmula:

140.-



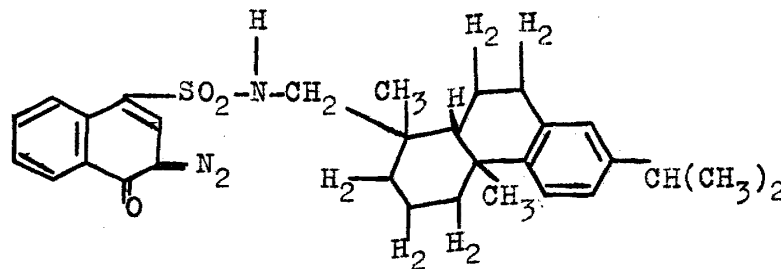
145.-

7) N-dehidroabietil-3-cloro-5-diazo-6-oxo-1,3-ciclohexadie no-1-sulfonamida.

150.-

8) N-dehidroabietil-3-diazo-4(3)-oxo-1-naftalenosulfonamida de la probable fórmula:

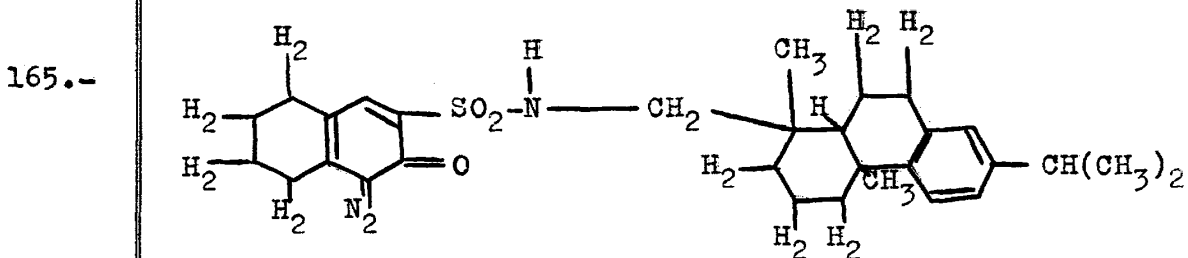
155.-



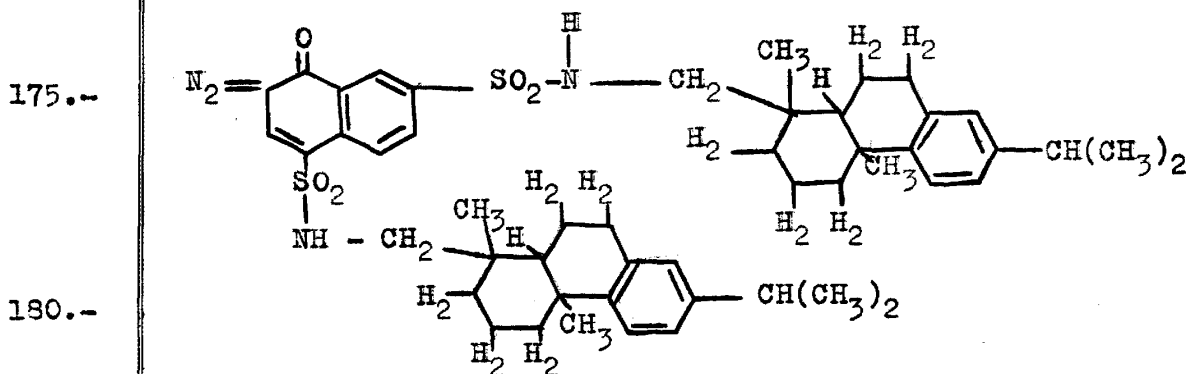
223352



160.- 9) N-dehidroabietil-5,6,7,8-tetrahidro-4-diazo-3(4)-oxo-2-naftalenosulfonamida de la probable fórmula:



170.- 10) N,N'-didehidroabietil-3-diazo-4(3)-oxo-1,6-naftaleno-disulfonamida de la probable fórmula:



11) N-dihidroabietil-3-diazo-4-oxo-1,5-ciclohexadieno-1-sulfonamida.

185.- 12) N-tetrahidroabietil-3-diazo-4-oxo-1,5-ciclohexadieno-1-sulfonamida.

13) N-dextropimaril-3-diazo-4-oxo-1,5-ciclohexadieno-1-sulfonamida.

170.- 14) N-dihidroabietil-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida.

15) N-tetrahidroabietil-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida.

16) N-dextropimaril-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida.

175.- Muchos de los precitados compuestos pueden ser preparados por la reacción de un diazooxido seleccionado de un ácido clorosulfónico aromático con una amina resínica conveniente. El medio de reacción puede ser cualquier líquido que sea un disolvente lo suficientemente bueno para las

- 7 -  
223352

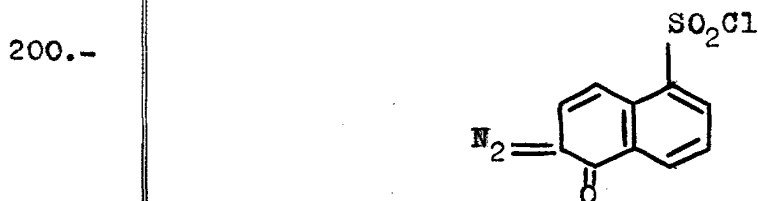


180.- materias primas de modo que permita inter-reacción y lo suficientemente inerte hacia el ácido clorosulfúrico para permitir la reacción mútua bajo las condiciones prevalentes. Los disolventes preferidos son alcohol isopropílico y dióxano.

185.- Las aminas resínicas que pueden ser empleadas son dehidroabietilamina, dihidroabietilamina, tetrahidroabietilamina, dextropimarilamina, 2-dehidroabietilaminoetanol, N-metildehidroabietilamina, N-etildehidroabietilamina, N,N'-etilenodidehidroabietilamina y similares. Las aminas

190.- son disponibles bien sea como tales o en mezclas con unas u otras; y bien sea las aminas individuales o tales mezclas, pueden ser empleadas. De utilidad particular es la preparación comercialmente disponible conocida por "Rosin Amine D", que contiene aproximadamente el 90% de dehidroabietilamina.

195.- Acidos diazoclorosulfónicos que pueden ser utilizados como tales son 6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonilcloruro de la siguiente fórmula:



205.- 3-diazo-4-(3)-oxo-1-naftalenosulfonilcloruro de la siguiente fórmula:



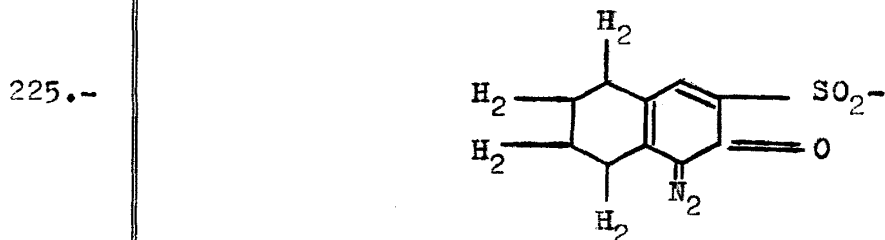
3-diazo-4-oxo-1,5-ciclohexadieno-1-sulfonilcloruro de la siguiente fórmula:



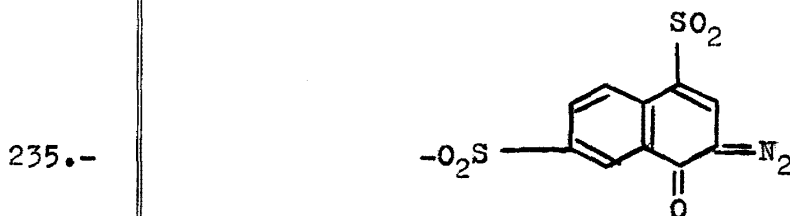
- 8 -  
223352



220.- Los compuestos, asimismo, pueden incluir como la mitad sulfonil 5,6,7,8-tetrahidro-4-diazo-3-(4)-oxo-2-naftaleno-sulfonil de la fórmula:



230.- 3-diazo-4(3)-oxo-1,6-naftalendisulfonil de la fórmula:



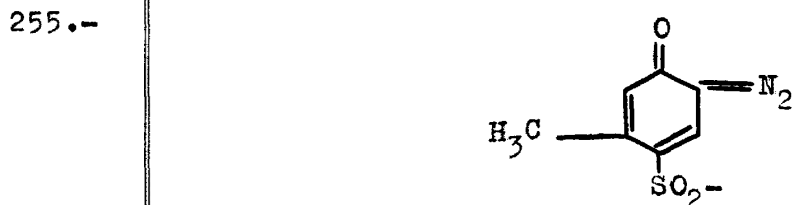
3-cloro-5-diazo-6-oxo-1,3-ciclohexadieno-1-sulfonil de la fórmula:



245.- 3-diazo-5-metil-4-oxo-1,5-ciclohexadienosulfonil de la fórmula:



3-diazo-6-metil-4-oxo-1,5-ciclohexadienosulfonil de la fórmula:



y similares.

22335



- 260.- Estas mitades pueden ser introducidas dentro del derivado resínico, entre otros métodos, según los procedimientos generales descritos en las patentes alemanas Nos. 888,204 y 871,668 por ejemplo. Así pues, donde el radical sulfonílico aromático es monocíclico,, el correspondiente
- 265.- ácido aminohidroxisulfónico puede ser convertido en un ácido clorosulfónico benzoxazolónico, el cual, a su vez, puede ser reaccionado con la deseada amina resínica. El anillo benzoxazolónico, a continuación, se puede separar por calentamiento con álcali, y la resultante aminohidroxisulfonamida puede ser convertida en su clorhidrato. Con o sin aislamiento, a continuación, el clorhidrato puede ser diazotado para formar el diazooxido.
- 270.- En el caso de que la mitad que contiene dos grupos sulfónicos haya de ser introducida, puede conseguirse este resultado por el método del Ejemplo 10 de la Patente alemana Nº 871,668.
- 275.- Se ilustrará más la invención por los siguientes ejemplos. Sin embargo, se comprenderá que la invención no queda limitada por ellos.
- 280.- Ejemplo I  
N-dehidroabietil-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida.
- 285.- A una solución agitada de 28.5 grs. de "Rosin Amine D" (Hercules Powder Company) en 160 ml. de dioxano, se agregaron 28.5 grs. de 6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonilcloruro. La temperatura se elevó a 42°C., se disolvió el cloruro y 40 ml. de solución de carbonato sódico, 3N, se agregaron en aproximadamente cinco minutos. La mezcla reaccionante se calentó a continuación a 45-50°C., permitiéndola enfriarse a la temperatura ambiente con agitación durante un periodo de una hora y media. Durante la agitación continua se agregaron 300 ml. de agua de hielo, junto con cristales de semilla de una preparación previa. El aceite que primeramente se separó se solidificó lentamente formando pequeñas perlas. Después de dos horas de refrigeración, el producto amarillo se recogió, lavó y secó bajo presión reducida. El rendimiento era prácticamente cuantitativo. La purificación se podía efectuar por disolución en hidróxido de sodio alcohólico, filtrado y precipitación con ácido acético acuoso (p.f. 115-36°C. (dec.)), o más simplemente por
- 290.-
- 295.-

223 83



300.- recristalización partiendo de alcoholes, acetato etílico, acetona, o dioxano acuoso.

El ácido clorosulfónico empleado arriba y en los ejemplos III, IV y V se preparó por un método similar al que se describió en la patente alemana Nº 865,410, pág. 2, renglones 98-103.

305.-

Ejemplo II

N-dehidroabietil-3-diazo-4-oxo-1,5-ciclohexadieno-1-sulfonamida.

310.-

Una solución de 8.6 grs. de "Rosin Amine D" en 50 ml. de dióxano se trató con 6.6 grs. de 3-diazo-4-oxo-1,5-ciclohexadieno-1-sulfonilcloruro (p.f. 111-29C. dec. (cor.)), seguido por 12 ml. de carbonato sódico acuoso, 3N. La mezcla reaccionante que se había calentado espontáneamente a 40-50°C. se agitó durante aproximadamente una hora y media y a continuación se trató lentamente con 100 ml. de agua fría. El aceite que se precipitó, después de refrigeración durante la noche, fué aislado y secado al vacío. Después de este tratamiento era un sólido fotosensible obscuro y friable.

315.-

320.-

El ácido clorosulfónico utilizado arriba se preparó por el método descrito en la Patente alemana Nº 888,204, pág. 10, renglones 23-27.

Ejemplo III

325.-

N-dehidroabietil-N-2-hidroxietil-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida.

La reacción entre 33 grs. de 2-dehidroabietilamino-etanol (Hercules "Polyrad 0100") y 28.5 grs. de 6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonilcloruro en 160 ml. de dioxano se llevó a cabo por el procedimiento descrito en el Ejemplo I. El producto amarillo obtenido era muy fotosensible. Se fundió con descomposición en aproximadamente 95-105°C.

330.-

Ejemplo IV

335.-

N,N'-didehidroabietil-N,N'-etilenobis(6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida).

La reacción entre 15 grs. de N,N'-etilenodidehidroabietilamina en 80 ml. de dióxano, 14.2 grs. de 6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonilcloruro en 20 ml. de carbonato sódico, 3N, se llevó a cabo según se describió en el Ejem-



223352

340.-

plo I. El producto, una brea de color oscuro, que cristalizó lentamente, se fundió en aproximadamente 105°C. con descomposición.

245.-

El intermedio de etilenodiamina se preparó reaccionando cantidades teóricas de "Rosin Amine D" y bromuro de etileno en xileno a 140°C., seguido por tratamiento con una solución de hidróxido sódico para liberar la base del dihidrobromuro.

Ejemplo V

250.-

N-dehidroabietil-6-diazo-5(6)-oxo-1-naftalenosulfonamida.

255.-

El procedimiento era el mismo que en el Ejemplo I, a excepción de que 200 ml. de alcohol isopropílico fueron substituidos por el dióxano y la cantidad de agua de hielo se redujo de 300 ml. a 100 ml. El empleo de alcohol isopropílico eliminó la separación inicial del producto como aceite, conduciendo a un sólido amarillo finamente dividido fácil de ser secado, que no requería purificación, y generalmente se fundió por encima de los 150°C.

260.-

Modificaciones de la invención se les ocurrirán a las personas peritas en la materia. Así pues, resulta evidente que cualquiera de los ácidos clorosulfónicos arriba mencionados pueden ser utilizados en cualquiera de las indicadas aminas resínicas. Del mismo modo, cualquiera de las aminas resínicas puede tener las referidas mitades sulfónicas unidas a ella mediante procedimientos conocidos en la técnica. Por consiguiente, la esencia de la invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

265.-

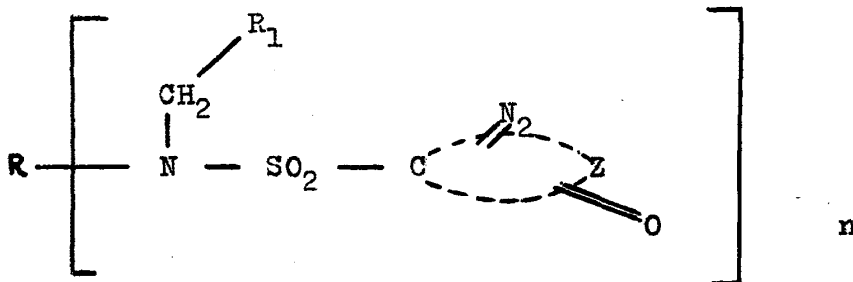
N O T A

270.-

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1) Procedimiento de fabricación de nuevas diazooxosulfonamidas aromáticas con la fórmula:

275.-





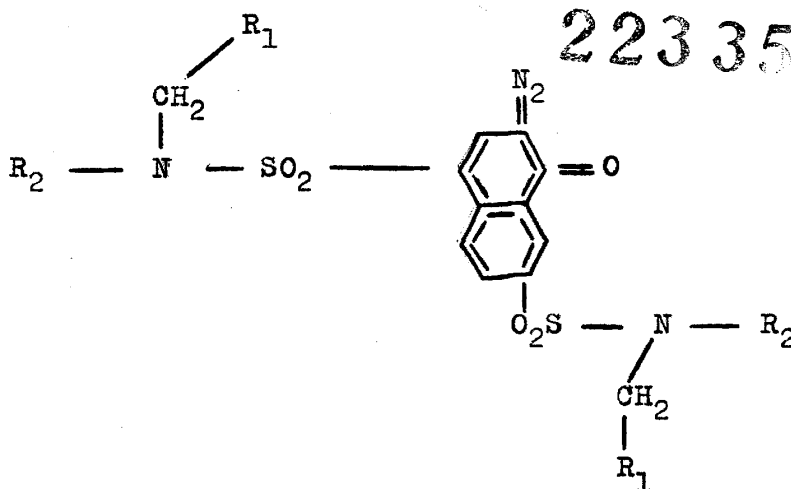
55

280.-

y

223352

285.-



290.-

295.-

300.-

305.-

310.-

315.-

en las cuales R<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub> es un radical terpénico alicíclico, tal como dehidroabietil, dihidroabietil, tetrahydroabietil o dextrapimaril; R es hidrógeno o un radical de alquilo, o un radical oxialquilo, o un radical alquileno; R<sub>2</sub> es hidrógeno, o un radical de alquilo, o un radical de oxialquilo, y Z equivale a los átomos necesarios para completar el anillo ciclohexadieno o un anillo di- o polihidronaftaleno, y por lo que =N<sub>2</sub> y =O siempre ocupan posiciones adyacentes en el mismo anillo, y N representa un número entero mayor que 2, siendo n siempre 2 cuando R es alquileno, caracterizado porque un compuesto de diazooxido de un cloruro sulfónico aromático en un medio disolvente apropiado, como alcohol isopropílico o dióxano se reacciona con una amina resínica correspondiente al compuesto deseado.

2) Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque se utilizan como aminas resínicas, de hidroabietilamina, dihidroabietilamina, tetrahydroabietilamina, dextropimarilamina, 2-dehidroabietilaminoetanol, N-metildehidroabietilamina, N-etildehidroabietilamina, N,N'-etilenodidehidroabietilamina y similares por sí solas o mezcladas entre sí.

3) Se reivindica por último, como objeto sobre el que la de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE NUEVAS DIAZOOXOSULFONAMIDAS AROMATICAS".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria,



320.-

que consta de trece páginas escritas a máquina.

Madrid, a 4 de Agosto de 1955

ALFONSO UNGRIA

223352