



379713

370775

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE 607
SUBCLASE C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Rheingaustrasse 190 - 196 , D - 6202

WIESBADEN- Biebrich/Alemania.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UN PRODUCTO DE CONDENSACION".

Prioridad: Patente Estadounidense n.º 826,296 del 20.5.1969

MP. .



379775

1 Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para
la preparación de compuestos fotosensibles, a los compues-
tos preparados de acuerdo con el nuevo procedimiento y al
material de reproducción fotosensible, comprendiendo este
5 último un soporte con una capa de reproducción sobre el mis-
mo que contiene como mínimo uno de los nuevos compuestos
que son productos de condensación fotosensibles de sales de
diazonio aromático.

10 Es conocido el uso de los compuestos de diazonio aro-
máticos fotosensibles para sensibilizar los materiales de re-
producción que son útiles para la producción de copias úni-
cas o placas de impresión.

15 Las sales de diazonio de elevado peso molecular con
varios grupos diazonio en la molécula han sido empleadas
ventajosamente, en especial en la producción de imágenes
curtidas o formas de impresión planográficas, cuya capa de
reproducción ha de volverse insoluble u oleofílica por la
acción de la luz. Estos compuestos de diazonio normalmente
20 tienen un carácter resinoso y se obtienen, por ejemplo, me-
diante la introducción de grupos diazonio en las resinas de
condensación de fenol-formaldehído, ya sea por nitración,
reducción y diazotación o por otras reacciones conocidas.
No obstante, las diazo-resinas así obtenidas presentan cier-
tos inconvenientes, v.g. una capacidad de almacenamiento
25 muy limitada, y por lo tanto no han adquirido importancia
práctica.

30 Las sales de diazonio polifuncionales han sido obte-
nidas de otra forma, es decir, se han condensado ciertas
sales de diazonio aromático en un medio de condensación áci-
do con compuestos carbonílicos activos, especialmente for-

379775

- 3 -



MAY 1970

1 maldehido. Este tipo de compuesto de diazonio de elevado pe-
so molecular es utilizado en gran escala en la producción
de materiales de reproducción, especialmente en la produc-
ción de formas de impresión. De estos compuestos que están
5 descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses
núms. 2.063.631 y 2.667.415, han adquirido gran importancia
técnica especialmente los productos de condensación de las
sales de difenilaminodiazonio con formaldehido.

10 La preparación de estas y otras diazo-resinas simi-
lares está descrita también en las patentes estadounidenses
núms. 2.679.498, 3.050.502, 3.311.605, 3.163.633, 3.406.159
y 3.277.074.

15 La producción de imágenes curtidas por combinación
de estas diazo-resinas con coloides hidrofílicos y, si se
desea, colorantes o pigmentos, en las capas de reproducción
está descrita, por ejemplo, en las patentes estadounidenses
núms. 2.100.063, 2.687.958 y 3.010.389.

20 Sin embargo, la máxima importancia, con mucho, de
esta clase de diazo-resinas se encuentra en los materiales
de reproducción para la producción fotomecánica de formas
de impresión planográficas y offset. Las diazo-resinas pue-
den ser empleadas en las capas de reproducción de estos ma-
teriales sin otros aditivos o, por ejemplo, en combinación
con coloides solubles en agua o con polímeros insolubles en
25 agua que no son fotosensibles. Son ejemplos de soportes ade-
cuados para estas capas de reproducción los papeles resis-
tentes al agua con superficies litográficas adecuadas, ace-
tato de celulosa saponificado superficialmente, soportes
metálicos como aluminio, cinc, cobre, latón, cromo, niobio
y tántalo; soportes multimetálicos; piedra litográfica y
30

379775

- 4 -



1 similares. Los soportes metálicos son preferidos para las
grandes tiradas de impresión y normalmente se emplea el
aluminio. El uso de un metal como material de soporte para
5 las capas de reproducción que contienen las diazo-resinas
mencionadas tiene el inconveniente, entre otros, de que la
adhesión de los productos de exposición de las diazo-resi
nas sobre los soportes metálicos generalmente no es muy
buena y, además, que el metal puede ejercer un efecto de
descomposición sobre la diazo-resina.

10 Se han hecho muchas sugerencias para evitar estas
dificultades, v.g. tratar previamente la superficie metá
lica con silicatos (patente estadounidense nº 2.714.066),
con poliácidos orgánicos (patente estadounidense
nº 3.136.636), con ácidos fosfónicos y sus derivados (pa
15 tente estadounidense nº 3.220.832), con hexafluorcirconato
potásico (patente estadounidense nº 2.946.683), además uti
lizar diazo-resinas preparadas en ácido fosfórico (patente
estadounidense nº 3.235.384), agregar ácido fosfórico a las
diazo-resinas y después utilizarlas en un estado exento de
20 sales metálicas (patente estadounidense nº 3.236.646), uti
lizar superficies de aluminio anodizado y similares.

A pesar de encontrar amplia aplicación técnica, las
diazo-resinas conocidas presentan otros inconvenientes. Con
los condensados de bajo peso molecular que son empleados
25 ventajosamente en lo que se refiere a su capacidad de alma
cenamiento, solamente se consigue una aceptación de la tin
ta de los productos de exposición poco satisfactoria sobre
los soportes no metálicos en los cuales puede penetrar fá
cilmente la masa, v.g. sobre la película de acetato de ce
lulosa superficialmente saponificado.
30



379775

1 Otro inconveniente de las diazo-resinas conocidas
reside en que sus sales dobles con cloruro de cinc, normal-
mente empleadas, y especialmente los productos exentos de
sales metálicas que contienen ácido fosfórico o ácidos si-
5 milares, forman capas de reproducción con una gran sensi-
bilidad a la humedad y, por lo tanto, a las huellas dacti-
lares. En el caso de una manipulación poco cuidadosa, la
capa de reproducción puede ser dañada fácilmente.

10 Para superar este inconveniente, se ha sugerido en
la patente estadounidense nº 3.300.309, por ejemplo, hacer
reaccionar las diazo-resinas con ciertos componentes fenó-
licos de copulación para obtener productos de adición es-
casamente solubles en agua, que forman capas de reproduc-
ción que son menos sensibles a la humedad. Estos productos
15 de adición, que contienen enlaces relativamente flojos de
la naturaleza de una sal o complejo, también pueden ser
descompuestos fácilmente, v.g. por los disolventes orgáni-
cos, y por lo tanto su estabilidad no es suficiente bajo
todas las condiciones.

20 Además, la fotosensibilidad no es satisfactoria, es-
pecialmente en el caso de las diazo-resinas conocidas que
presentan una termoestabilidad excelente, v.g. los produc-
tos de condensación de 3-alcoxi-4-diazo-difenilamina con
formaldehído.

25 Un inconveniente común a las diazo-resinas hasta aho-
ra empleadas técnicamente con preferencia, reside además
en el hecho de que solamente pueden ser separadas con difi-
cultad en forma exenta de sales metálicas, v.g. cloruros,
sulfatos o como sales de ácidos organosulfónicos simples
30 y, con frecuencia, sus sales solo son insuficientemente so-

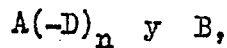
37 0775 379775



1 lubles en los disolventes orgánicos.

Los inconvenientes de la técnica anterior pueden ser superados, o por lo menos considerablemente reducidos, utilizando nuevos productos de condensación diazo en lugar de las sales de diazonio hasta ahora empleadas para las aplicaciones citadas.

5 En la solicitud de patente copendiente nº (K 900A) presentada el , se describen y reivindican nuevos compuestos fotosensibles y un material de reproducción fotosensible que comprende un soporte con una capa de reproducción sobre el mismo, conteniendo esta última por lo menos uno de los nuevos compuestos que son productos de condensación fotosensibles de compuestos de diazonio aromáticos, cuyos productos de condensación incluyen por lo menos una unidad de cada uno de los tipos generales:



que están unidos por un miembro intermedio bivalente derivado de un compuesto carbonílico condensable y donde

20 A es un radical de un compuesto que contiene por lo menos dos núcleos carbocíclicos aromáticos y/o heterocíclicos aromáticos, cuyo compuesto es susceptible de condensación en una posición como mínimo con un compuesto carbonílico activo en un medio ácido,

25 D es un grupo sal de diazonio unido a un átomo de carbono aromático de A,

n es un número entero de 1 a 10 y

30 B es un radical de un compuesto exento de grupos diazonio, cuyo compuesto es susceptible de condensación en una posición como mínimo con un compuesto carbonílico activo

379775

- 7 -



1 en un medio ácido,
conteniendo el producto de condensación, por término medio,
alrededor de 0,01 a 50 unidades B por unidad de $A(-D)_n$.

5 Esta solicitud copendiente, además, describe y rei-
vindica un procedimiento para la preparación de los nuevos
productos de condensación fotosensibles, cuyo procedimiento
consiste en condensar, en un medio fuertemente ácido, por
lo menos un compuesto aromático de diazonio de fórmula ge-
neral $A(-D)_n$ y por lo menos un compuesto B, teniendo los
10 símbolos el significado antes indicado, con un compuesto
carbonílico activo como mínimo, en estado libre, o con agen-
tes productores de este compuesto carbonílico.

15 Este procedimiento puede ser empleado con frecuencia
ventajosamente cuando los componentes $A(-D)_n$ y B son sufi-
cientemente solubles en el medio de condensación. Aunque
muchos compuestos diazo presentan esta solubilidad, sola-
mente parte de los componentes B concernientes son sufi-
cientemente solubles en la mezcla de condensación.

20 Pero, desgraciadamente, los compuestos B que forman
condensados mixtos que conducen a materiales de reproduc-
ción con propiedades especialmente ventajosas, tienen una
solubilidad muy pequeña en los ácidos fuertes de gran con-
centración que son preferidos como medios de condensación.
Esto se aplica, por ejemplo, a los hidrocarburos aromáti-
cos, éteres fenólicos y ciertos compuestos heterocíclicos
25 no básicos.

30 Algunos de estos compuestos son suficientemente so-
lubles en ácido sulfúrico al 96-98 %, que es un medio de
condensación de gran eficacia, pero la sulfonatación de los
componentes B se produce fácilmente como reacción secunda-

379775



1 ria en este medio y en estos casos no se obtienen los con-
condensados mixtos deseados. El mesitileno, el anisol y el
éter difenílico, por ejemplo, se disuelven en ácido sul-
fúrico al 96-98 %, a 30-40°C, con sulfonatación. Este in-
5 conveniente casi no se produce en el ácido sulfúrico al
80 % pero, por otra parte, la solubilidad de los segundos
componentes preferidos mencionados es relativamente baja.

 Además, el ácido sulfúrico muy concentrado no es pre-
ferido como medio de reacción ya que algunos de los com-
10 puestos diazo, v.g. las sales de 3-alcoxi-difenilamino-4-
diazonio que forman condensados mixtos especialmente valio-
sos, son muy sensibles a este ácido. El ácido fosfórico al
80-100 % es un medio de condensación considerablemente más
suave pero la solubilidad de muchos componentes B preferi-
15 dos es especialmente pequeña en este ácido.

 Es posible conseguir una cierta mejora de la homoge-
neidad durante la condensación mediante la adición de di-
solventes orgánicos, v.g. ácido acético glacial o metanol,
pero ha de tenerse en cuenta que la eficacia del medio de
20 condensación con frecuencia disminuye demasiado con ello,
en comparación con el ácido puro y se presenta el peligro
de reacciones secundarias.

 Además, cuando se utilizan los componentes $A(-D)_n$ y B
con velocidades de reacción muy diferentes con respecto al
25 compuesto carbonílico activo, no es fácil impedir la forma-
ción de homocondensados del componente que reacciona más
rápidamente y realizar la condensación de tal forma que se
obtienen productos de condensación de estructura relativa-
mente uniforme. Debido a las extraordinariamente numerosas

30

370775



1 posibilidades de reacción de los tres productos de reacción,
es difícil obtener siempre los mismos productos de conden-
sación a partir de los mismos productos iniciales. Si hay
que obtener productos de condensación con propiedades exac-
5 tamente reproducibles, generalmente es necesario mantener
cuidadosamente las mismas condiciones de reacción.

Estas y otras dificultades durante la producción de
condensados diazo mixtos son evitadas o por lo menos consi-
derablemente reducidas si los productos de condensación se
10 obtienen de acuerdo con el procedimiento descrito a conti-
nuación.

El presente invento se refiere a un nuevo procedimien-
to para la preparación de productos de condensación diazo
aromáticos, fotosensibles, del tipo general antes indicado,
15 a los compuestos obtenidos por el nuevo procedimiento y al
uso de los compuestos en el material de reproducción foto-
sensible, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar
por lo menos un compuesto $A(-D)_n$ y por lo menos un compues-
to B_1 de fórmula general $E(-CHR_a-OR_b)_m$ en un medio fuerte-
mente ácido, donde
20

A es un radical de un compuesto que contiene como mínimo
dos miembros seleccionados entre el grupo formado por
un anillo aromático y un anillo heterocíclico de natura-
leza aromática,

25 D es un grupo sal de diazonio unido a un átomo de carbono
aromático de A,

n es un número entero de 1 a 10,

E es un residuo obtenido por separación de m átomos de H
de un compuesto exento de grupos diazonio y susceptible
30 de condensación en una posición por lo menos con un com

379775



1970

1

10

15

20

25

30

puesto carbonílico activo en un medio ácido,
 R_a está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo, arilo y grupos heterocíclicos,
 R_b está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, grupos alquilo o acilo de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo fenilo y
 m es un número entero de 1 a 10, conteniendo el producto de condensación alrededor de 0,1 a 50 unidades derivadas de B_1 por unidad de $A(-D)_n$.

En la fórmula anterior, R_a es preferiblemente hidrógeno y R_b es preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo o acetilo.

Aunque pueden utilizarse cadenas alquílicas más largas o grupos acilo superiores, normalmente reducen de forma indeseable la solubilidad del componente B_1 en la mezcla de condensación y, por lo tanto, impiden el proceso de condensación y lo hacen más costoso.

Según el tamaño de la molécula, el valor de m puede oscilar entre 1 y 10 aproximadamente. De preferencia no es superior a 4.

Puede suponerse que durante la condensación, el componente B_1 reacciona completa o parcialmente con el componente $A(-D)_n$ o consigo mismo (especialmente cuando se encuentra presente un exceso de componente B_1), con separación intermolecular de R_pOH , formando así los productos de condensación. El comportamiento y la composición de los productos de reacción pueden ser explicados mediante este proceso de condensación.

La condensación de acuerdo con el procedimiento del invento transcurre con sorprendente suavidad, es decir, en



379775

1 muchos casos ya bajo condiciones muy moderadas, v.g. a 10-
40°C en ácido fosfórico al 80-100 %, prácticamente de for-
ma cuantitativa, con formación de condensados mixtos.

5 El procedimiento del invento para la producción de
condensados mixtos a partir de compuestos diazo $A(-D)_n$ y
 B_1 , entre otros, tiene las siguientes ventajas sobre la
reacción de $A(-D)_n$ y B con un compuesto carbonílico:

10 1) En los casos en que se emplean componentes B con
velocidades de reacción muy diferentes con respecto al com-
puesto diazo, la transición a compuesto B_1 favorece gene-
ralmente la condensación mixta con respecto a la homocon-
densación del co-reactivo de condensación más rápida.

15 2) En muchos casos, la condensación de $A(-D)_n$ con B_1
es posible bajo condiciones más moderadas que la correspon-
diente condensación de $A(-D)_n$, B y un compuesto carboníli-
co activo. Esto es ventajoso cuando $A(-D)_n$ o B son sensi-
bles a los medios de condensación muy activos, v.g. ácido
sulfúrico concentrado.

20 3) En el caso de la condensación de $A(-D)_n$ con B_1 ,
generalmente es posible obtener productos de condensación
más uniformes y mejor definidos, de mejor calidad y con me-
yor rendimiento.

25 4) Los compuestos B_1 son en general más fácilmente
solubles en los medios de condensación fuertemente ácidos
habituales que el compuesto de origen B. La adición de di-
solventes orgánicos durante la condensación puede evitarse
así en la mayoría de los casos. Es especialmente adecuada
la aplicación de componentes B_1 de bajo punto de fusión,
particularmente líquidos. Por lo tanto, los éteres alquí-
licos inferiores ($R_p =$ alquilo) constituyen un grupo prefe-
30

379775



1 rido de componentes B₁.

5 5) El proceso es menos susceptible de causar dificultades y es considerablemente más fácil de reproducir ya que puede ser efectuado en muchos casos en la fase homogénea.

10 Un grupo de condensados mixtos preparados de acuerdo con el procedimiento del invento también difiere claramente en sus características sustanciales de los condensados mixtos preparados de acuerdo con el procedimiento de la solicitud de patente copendiente a partir de los correspondientes componentes A(-D)_n, B y formaldehído. Este grupo deriva de componentes B₁ que, preferiblemente bajo condiciones de condensación moderadas, v.g. en ácido fosfórico al 80-100 % y a temperaturas de 10 a 40°C, no experimentan una separación sustancial de formaldehído.

15 Este grupo incluye particularmente componentes B₁ como los derivados de compuestos de origen de la serie de los hidrocarburos aromáticos, éteres fenólicos, tioéteres aromáticos y heterociclos no básicos, v.g. sulfuro de difenileno, óxido de difenileno, fenoxatina y similares. Estos compuestos de origen tienen como característica común la propiedad de sufrir una reacción de condensación con formaldehído no en un medio alcalino sino solamente en un medio ácido. No obstante, también debe observarse que los alcoholes fenólicos, obtenidos en un medio alcalino a partir de fenoles o los éteres y ésteres de los mismos con un grupo OH fenólico libre, experimentan una separación de formaldehído sorprendentemente ligera bajo las condiciones moderadas antes mencionadas.

25 30 Los compuestos N-metilólicos, así como los éteres



1 y ésteres de los mismos, sin embargo, son más fácilmente
accesibles a la separación de formaldehído bajo las condi-
ciones de condensación.

5 El grupo mencionado de los productos de condensación
obtenidos de acuerdo con el procedimiento de este invento
difiere en la disposición de las unidades de los condensa-
dos obtenidos a partir de $A(-D)_n$, B y formaldehído. En los
condensados del invento, las unidades $A(-D)_n$ están unidas
entre sí prácticamente solo a través de elementos de unión
10 derivados de una o más moléculas de B_1 . Esto significa que
la distancia entre uno y otro grupo diazo en el condensado
mixto normalmente tiene por lo menos un valor mínimo cau-
sado por la estructura de E, mientras que los condensados
preparados de acuerdo con el procedimiento de la solicitud
15 de patente copendiente contienen las unidades $A(-D)_n$ y B
unidas por puentes de metileno prácticamente en una dis-
tribución estadística o en otras disposiciones mixtas que
están influenciadas por la reactividad de $A(-D)_n$ y B y por
la forma en que se introducen en el ácido $A(-D)_n$, B y for-
maldehído. Naturalmente, estos productos también incluyen
20 los condensados con más unidades $A(-D)_n$ solamente unidas
entre sí por puentes de metileno, un tipo que prácticamente
no se produce en los condensados preparados por el procedi-
miento de este invento ya que los componentes B_1 menciona-
dos no tienen que ser considerados como agentes separadores
de formaldehído bajo condiciones moderadas de condensación,
v.g. 10 a 40°C y ácido fosfórico al 80-100 % como medio
de condensación.

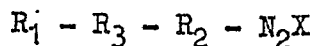
25 Dentro del alcance de este invento, los productos más
importantes del procedimiento son aquéllos en cuya produc-
30



379775

1 ción se utiliza B_1 en una cantidad tal que por lo menos
 aparece un grupo $-CHR_2OR_p$ por cada molécula $A(-D)_n$. Son
 especialmente preferibles los condensados mixtos que con-
 5 tienen alrededor de 0,5 a 2 moles de B_1 por cada unidad de
 $A(-D)_n$.

Dentro de este amplio grupo, debe señalarse otro
 grupo preferido de productos de condensación que han sido
 preparados bajo condiciones de condensación moderadas a
 partir de los componentes B_1 antes mencionados que prácti-
 10 camente no desprenden formaldehído durante la condensación
 y a partir de sales de diazonio fácilmente condensables de
 fórmula general



donde

15 R_1 es un grupo fenilo sin sustituir o sustituido por
 uno o más grupos alquilo o alcoxi,

R_2 es un anillo bencénico que, además del grupo diazo-
 nio, puede contener uno o dos sustituyentes iguales
 o diferentes, que pueden ser átomos de halógeno,
 20 grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o grupos
 alcoxi de 1 a 5 átomos de carbono,

R_3 es un enlace homopolar o uno de los miembros

- O -

- S -

25 - NH -.

Del último grupo preferido de productos de conden-
 sación preparados de acuerdo con el invento, son especial-
 mente preferidos los obtenidos con compuestos B_1 química-
 mente uniformes, es decir no con mezclas de isómeros.

30 Estos compuestos B_1 especialmente preferidos son:



370775

1 éter di-metoximetil-difenílico,
especialmente el isómero 4,4',
sulfuro de di-metoximetil-difenilo,
especialmente el isómero 4,4',
5 di-metoximetil-difenilo,
especialmente el isómero 4,4',
4,4'-bis-metoximetil-difenilmetano.

10 Mediante el uso de estos componentes B₁ uniformes,
además de la estructura predominantemente alternativa de
los condensados antes mencionada, se consigue un grado de
uniformidad de los productos que normalmente no puede ser
conseguido mediante la condensación de A(-D)_n, B y formal-
dehído. Los condensados mixtos preparados de acuerdo con
15 el procedimiento del invento tienen generalmente una es-
tructura química más uniforme que los preparados por el
procedimiento mencionado en último lugar. También es posi-
ble, de acuerdo con el procedimiento del invento, obtener
condensados mixtos de pesos moleculares más altos, ya bajo
condiciones más moderadas.

20 En esto y en la estructura más uniforme de los pro-
ductos del procedimiento del invento puede encontrarse la
causa de la separabilidad especialmente fácil de los mis-
mos de las soluciones acuosas en forma de sales escasamen-
te solubles (véanse Ejemplos 97 y 98), los altos rendimien-
tos en la producción y las mejores propiedades de aplica-
25 ción de los mismos en las capas de reproducción fotosensi-
bles.

30 Esto se aplica especialmente a los productos de con-
densación de las sales de 3-alcoxi-difenilamino-4-diazonio
y 0,75 a 2 moles de B₁, derivando B₁ de éter difenílico,

379775



18 MAR

1 sulfuro de difenilo, difenilo y defenilmetano, siendo m
igual a 2 y utilizándose compuestos B_1 uniformes, especial-
mente aquéllos cuyos grupos $-CHR_aOR_b$ se encuentran en las
posiciones p, p' .

5 Aunque las ventajas particulares del procedimiento
de condensación del invento se consiguen en ausencia del
compuesto carbonílico activo, también es posible en cier-
tos casos, durante la reacción de $A(-D)_n$ con B_1 , agregar
una cierta cantidad de compuesto carbonílico activo, espe-
cialmente formaldehido. Esto es aplicable, por ejemplo, si
10 se desea obtener condensados de pesos moleculares más al-
tos incluso en el caso de una cantidad considerablemente
menor de B_1 . Pero este procedimiento no es preferido.

15 En el caso de compuestos básicos B especialmente
reactivos ($= EH_m$), los componentes B_1 pueden ser preparados
por adición de los compuestos carbonílicos activos en un
medio alcalino o neutro a los compuestos básicos (como
fenoles, sulfonamidas o carboamidas). Los productos de adi-
ción formados inicialmente del tipo alcohólico pueden ser
20 convertidos fácilmente en los correspondientes éteres o
ésteres que normalmente son más estables.

25 En el caso de los compuestos básicos B que no forman
productos de adición con los compuestos carbonílicos acti-
vos en un medio alcalino, pero reaccionan en un medio áci-
do (como hidrocarburos aromáticos y éteres fenólicos), es
aconsejable la producción indirecta de los compuestos B_1 ,
ya que normalmente es imposible, cuando se hace reaccionar
un compuesto B con un compuesto carbonílico activo en un
30 medio ácido, separar los productos intermedios del tipo B_1

379775



1 con un rendimiento satisfactorio porque reaccionan después
demasiado rápidamente bajo las condiciones de reacción que
prevalecen.

La preparación indirecta de los compuestos del tipo
5 B₁ puede realizarse por uno de los siguientes métodos, a
saber:

1. Por halometilación de compuestos B y posterior
conversión de los compuestos halometílicos obtenidos a los
correspondientes alcoholes, ésteres o éteres.

10 2. Por halogenación de cadena lateral de los compues-
tos B que contienen grupos metilo en el núcleo aromático,
es decir, conversión de estos grupos metilo en grupos mono-
halometilo que después se hacen reaccionar en la forma des-
crita en 1.

15 3. Por escisión de los productos de reacción de una
reacción de Mannich con anhídrido acético.

4. Por reducción de los compuestos B que contienen
grupos aldehído, cetona o éster de ácido carboxílico en
sus anillos aromáticos al estado de alcohol y posterior
20 eterificación o esterificación, si así se desea.

5. Por reacción de compuestos organometálicos aromá-
ticos con formaldehído u otros aldehídos o de aldehídos
aromáticos cuyos grupos CHO están unidos al núcleo aromá-
tico, con compuestos organometálicos.

25 La preparación de compuestos correspondientes a la
fórmula general B₁ es conocida y está descrita con detalle
en la bibliografía. Algunos compuestos del tipo B₁ se en-
cuentran en el mercado. La preparación de los compuestos
correspondientes a la fórmula general B₁ no se encuentra
30 dentro de los límites del presente invento.

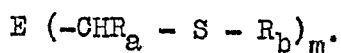
379775

18/1/1954



1 Los compuestos de fórmula general B_1 pueden ser em-
pleados en forma de mezclas de isómeros y/o como mezclas
de compuestos que difieren en el parámetro m . No obstante,
es ventajoso, como ya se ha mencionado, utilizar para la
5 condensación compuestos uniformes del tipo B_1 o mezclas
definidamente ajustadas de estos compuestos, porque de esta
forma el número de variaciones químicas en la estructura
de los productos de condensación es reducido considerable-
mente de forma que pueden prepararse con especial facili-
10 dad productos de condensación reproducibles. Se prefieren
los compuestos del tipo B_1 en los que las posiciones del
núcleo aromático susceptibles de condensación con compuestos
carbonílicos o con grupos $-CHR_a-OR_b$, o por lo menos algunas
de estas posiciones, están ocupadas por estos u otros gru-
15 pos.

El procedimiento de condensación de acuerdo con el
invento también puede realizarse utilizando los correspon-
dientes compuestos de fórmula general B_1



20 Sin embargo, el proceso de condensación transcurre
con mucha menos suavidad en estos casos y puede surgir el
inconveniente de los olores desagradables. Además, estos
tipo-compuestos del tipo B_1 son considerablemente más caros
que los compuestos oxigenados fácilmente accesibles.

25 El procedimiento del presente invento presenta una
multiplicidad de variaciones relativas al comportamiento
de la condensación, las relaciones cuantitativas empleadas
y similares.

30 La condensación de acuerdo con el invento se realiza

379775



1 en presencia de un medio de condensación fuertemente ácido.
Se emplean de preferencia los ácidos fuertes y moderadamen-
te fuertes concentrados, predominando el contenido de áci-
do sobre el de diluyente. El medio de condensación debe
5 estar seleccionado además de forma que sea líquido en las
condiciones de condensación.

El límite inferior de la cantidad de medio ácido de
condensación que se emplea para las condensaciones mixtas
de acuerdo con todas las variaciones del procedimiento des-
critas está determinado por la viscosidad de la mezcla y
10 el límite superior por la economía del proceso. El proce-
dimiento es preferiblemente tal que, por una parte, se uti-
lice la menor cantidad posible de ácido y, por otra parte,
se obtenga una mezcla de condensación fácilmente agitable
y fácilmente mezclable. Cuando se selecciona el tipo y la
15 cantidad de ácido a utilizar, deben considerarse la conden-
sabilidad y la solubilidad de los componentes en el ácido.

Las condiciones más favorables para cada combinación
de $A(-D)_n$ y B_1 se determinan en ensayos previos. Debe ob-
servarse un especial cuidado en lo que se refiere a la
20 reacción de condensación exotérmica de forma que no trans-
curra demasiado intensamente ya que esto impediría el con-
trol del proceso de la reacción y además podría conducir
a la descomposición de los compuestos diazo.

25 Como ejemplos de ácidos adecuados como medios de
condensación se encuentran los citados en la patente es-
tadounidense nº 3.235.382, columna 1, línea 71, a columna 2,
línea 5.

Los medios de condensación útiles para el presente
30 procedimiento son el ácido fosfórico, ácido metanosulfóni-



379775

18 Nov. 1978

1 co y ácido sulfúrico, cuyos ácidos se emplean a concentra-
ciones del 40 % como mínimo; preferiblemente del 70 al
100 % en peso. Generalmente el resto es agua, pero tam-
bién puede estar constituido parcial o totalmente por di-
5 solventes, v.g. metanol, ácido acético, N-metil-pirrolido-
na y similares. Se emplean con éxito, por ejemplo, ácido
fosfórico al 85 %, ácido sulfúrico al 80 % y ácido metano-
sulfónico al 90 % o mezclas de estos ácidos.

10 El ácido fosfórico al 80-100 %, especialmente al 85-
90 %, es un medio de condensación bastante suave en el que
pueden efectuarse las condensaciones con mucha suavidad.
Por lo tanto, es el medio de condensación preferido para
todas las combinaciones de compuestos que reaccionen con
suficiente rapidez bajo estas condiciones relativamente
15 suaves.

El ácido metanosulfónico al 80-100 %, especialmente
al 90 %, es un medio más fuerte. Este ácido es ventajoso
porque disuelve una multiplicidad de componentes B₁ con
más facilidad todavía que el ácido fosfórico.

20 Los hidrácidos halogenados, por ejemplo solución acuosa
de ácido clorhídrico o de ácido bromhídrico al 15 % co-
mo mínimo, y preferiblemente concentrada, son adecuados co-
mo medios de condensación solo hasta cierto punto. El uso
de estos ácidos es menos favorable porque, bajo estas con-
25 diciones, se forman compuestos alquílicos halogenados de
poca reactividad que después no reaccionan bajo las condi-
ciones de condensación relativamente moderadas.

30 Por la misma razón, las sales de diazonio, como fosfa-
tos o sulfatos de diazonio, son superiores en muchos casos
a los haluros como materiales de partida para la condensa-



370775

1 ción.

5 Cuando se han de utilizar sales de diazonio para la condensación mixta, cuyas sales se encuentran en la forma con frecuencia utilizada de sales dobles con haluros metálicos, generalmente es aconsejable disolverlas en el medio de condensación, después hacer pasar nitrógeno seco o aire seco a través de la mezcla hasta que han escapado todos los iones cloruro en forma de ácido clorhídrico gaseoso y a continuación utilizar para las condensaciones la solución exenta de haluros.

10 La cantidad de ácido que sirve como medio de condensación puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, es posible utilizar de 1 a 100 partes en peso de ácido por cada parte en peso de la mezcla de $A(-D)_n + B_1$, como se indica en los ejemplos. La cantidad de ácido también puede ser mayor sin que, sin embargo, en general se obtengan otras ventajas. Es importante emplear el medio de condensación en una cantidad suficiente para garantizar un medio de reacción fácilmente mezclable. En general, el uso de cantidades muy pequeñas de medio de condensación da lugar a una reducción del peso molecular del producto de condensación.

15 Según el medio de condensación, los co-reactivos de condensación y su concentración en el medio de condensación, puede ser necesario acelerar la reacción de condensación calentando o moderarla enfriando. Es aconsejable utilizar una temperatura de condensación no superior a 20 70°C , ya que la estabilidad de los compuestos diazo $A(-D)_n$ generalmente es limitada a una temperatura más elevada. No obstante, es posible preparar productos de condensación diazo de acuerdo con el invento también por encima de 70°C .

370775



18 MAY 1954

1
5
10
15
20
25
30

El intervalo de temperatura preferido para la preparación de los condensados está comprendido entre $+10^{\circ}\text{C}$ y $+40^{\circ}\text{C}$. Cuando se emplean medios de condensación muy activos, puede ser conveniente realizar la condensación a temperaturas de unos 0°C o menos.

Es ventajoso efectuar todas las variaciones de las condensaciones mixtas en medios de reacción homogéneos, porque se obtienen resultados reproducibles con la máxima facilidad en estos medios. Por lo tanto, los componentes B_1 que no son líquidos pueden ser empleados en forma de soluciones, siendo el disolvente utilizado v.g. metanol, ácido acético y similares. No obstante, si algunos de los componentes son solo escasamente solubles en el medio de condensación, también pueden ser utilizados en forma de suspensiones muy finas o como emulsiones en el medio de condensación. En cualquier caso, ha de tenerse cuidado de que la mezcla de condensación esté íntimamente mezclada por medios mecánicos.

Si el proceso de condensación es impedido por una solubilidad insuficiente de los materiales de partida o de los productos finales, puede conseguirse un medio de condensación homogéneo mediante la adición de un disolvente orgánico. Naturalmente, deben realizarse ensayos en cada caso para determinar qué disolventes orgánicos son adecuados. El ácido acético glacial ha resultado ser adecuado en muchos casos, por ejemplo. Otros disolventes adecuados son, v.g.: ácido fórmico, N-metil-pirrolidona y metanol. Cuando se agrega un disolvente orgánico, debe tenerse en cuenta que con frecuencia éste reduce la eficacia del medio de condensación, en comparación con el ácido concentrado sin

379775

- 23 -



18 MA

1 mezclar y que el uso de un disolvente también puede produ-
cir reacciones secundarias.

5 Para la preparación de los condensados mixtos, las
proporciones de sustancias reaccionantes $A(-D)_n$ y B_1 y las
condiciones del proceso de condensación pueden variar en-
tre amplios límites.

10 En principio, es posible producir condensados mixtos
de cualquier composición deseada, v.g. condensados mixtos
que contienen solamente trazas de un compuesto diazo $A(-D)_n$
condensado en los mismos. En general, los condensados mix-
tos que contienen, por término medio, de 0,1 a 50 moles de
segundo componente por mol de $A(-D)_n$, pueden ser útiles
para la preparación de valiosos materiales de reproducción
fotosensibles. Aparte de los casos especiales, los conden-
sados mixtos más importantes son los que contienen de 0,1
15 a 20 moles de segundo componente por mol de $A(-D)_n$. Dentro
de este intervalo, los condensados mixtos presentan normal-
mente propiedades que se distinguen claramente de la de los
homocondensados correspondientes.

20 En el caso más sencillo y también el más preferido,
la condensación mixta se efectúa disolviendo el compuesto
 $A(-D)_n$ en un ácido adecuado como medio de condensación y
agregando el compuesto B_1 , en forma de la propia sustancia
o en forma de solución, con agitación. Pueden realizarse
25 varias modificaciones de este procedimiento, pero teniendo
en cuenta que en muchos casos es perjudicial disolver B_1
en el medio de condensación en ausencia de $A(-D)_n$, ya que,
según la reactividad de B_1 , pueden separarse homocondensa-
dos de B_1 de estas soluciones con mayor o menor rapidez,
30 que ya no son fácilmente accesibles a una condensación

379775

- 24 -



18 MAY 1954

1 mixta.

No obstante, en muchos casos es posible mezclar componentes $A(-D)_n$ con B_1 e introducir la mezcla o los componentes individuales en el ácido, ya sea en forma de solución o como las propias sustancias.

5 En unos pocos casos, la reacción de condensación puede ser iniciada con el componente B_1 y agregar más tarde el componente $A(-D)_n$. Incluso es posible, mediante uno de estos métodos, condensar diazo-resinas, v.g. las preparadas por condensación ácida de sales de difenilamino-4-diazonio con compuestos carbonílicos y con grados de condensación más bajos, con uno o varios componentes B_1 en un medio ácido. En algunos casos, es posible una condensación mixta de un homocondensado de peso molecular más bajo de un segundo componente B_1 con $A(-D)_n$ en un medio ácido e incluso puede realizarse con éxito una condensación mixta de condensados con formaldehído de un compuesto $A(-D)_n$ con homocondensados de un compuesto B_1 o condensados mixtos de varios compuestos B_1 en un medio ácido.

10
15
20 En la preparación de condensados solubles, generalmente se prefieren los componentes B_1 en los que m es 2 o algo superior a 2, es decir alrededor de 3 ó 4. Dentro de esta clase, los componentes en los que m es igual a 2 son especialmente preferibles ya que forman productos de condensación de estructura más sencilla y, también cuando se emplean varios moles de B_1 por mol de $A(-D)_n$, la tendencia a la formación de reticulaciones y algunas veces de productos de condensación insolubles, se reduce en muchos casos. Esto es especialmente cierto bajo condiciones severas de condensación.

25
30

379775



1 Los componentes B_1 en los que m es superior a 2 se emplean preferiblemente en cantidades más pequeñas, no pasando en general la cantidad de estos componentes de un mol por cada mol de compuesto diazo.

5 El límite superior debe ser determinado para cada caso individual por experimentación. Una aplicación importante de los componentes en los que m es mayor de 2 es su empleo combinado con compuestos en los que m es igual a 2.

10 Los componentes B_1 en los que $m = 1$ también pueden ser utilizados para la condensación, pero en este caso se obtienen condensados diazo que solamente contienen un grupo diazo por molécula, cuando $n = 1$ en $A(-D)_n$. El uso de estos productos de condensación en las capas de reproducción no se prefiere en general. No obstante, es ventajoso
15 combinar componentes del tipo B_1 , en los que m es 1, con aquellos en los que $m = 2$ o un número superior a 2. En estos casos, el primer componente B_1 mencionado ($m = 1$) puede realizar la función de "modificador" del tamaño de las moléculas formadas durante la condensación.

20 Cuando m es 2 o un número superior a 2 en el componente B_1 y B_1 se emplea en una cantidad, por mol de $A(-D)_n$ que corresponde a menos de 1 equivalente de grupos $-CHR_a-OR_b$ (1 mol de componente B_1 con $m = 2$ contiene 2 equivalentes de dicho grupo, por ejemplo), puede agregarse a la
25 mezcla de reacción un compuesto carbonílico activo, preferiblemente formaldehído, siendo la cantidad agregada por lo menos tal que la suma de los equivalentes de grupos $-CHR_a-OR_b$ y la cantidad molar de formaldehído agregado, multiplicada por 2 (es decir sus equivalentes de condensación) sea 1 equivalente como mínimo por mol de compuesto
30

379775



1 diazo. Pueden agregarse cantidades adicionales de formaldehído, pero generalmente la suma antes definida de equivalentes de condensación no debe pasar de 4.

5 Como otra posibilidad para la producción de condensados superiores a partir de componentes B_1 en los que $m = 1$, pueden agregarse compuestos carbonílicos activos, preferiblemente formaldehído, durante la producción del condensado o después, también en los casos en los que se utilizan uno o más moles de componente B_1 por mol de compuesto diazo. En estos casos, debe calcularse una cantidad mínima de formaldehído de 0,5 moles por mol de componente B_1 y por mol de compuesto diazo $A(-D)_n$ que exceda a la cantidad molar de B_1 .

15 Los pesos moleculares medios de los productos de condensación pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo de la selección de los co-reactivos de condensación y de las condiciones. Se ha encontrado que, para la producción de buenos materiales de reproducción, son generalmente preferidos los condensados mixtos con pesos moleculares comprendidos entre 500 y 10.000 aproximadamente. Debe considerarse que estos valores son valores medios y que los pesos moleculares de los constituyentes individuales de cada condensado obtenido están distribuidos estadísticamente alrededor de este valor medio. El tipo de distribución está indicado en algunos de los ejemplos dados más adelante, mediante fraccionamiento de los condensados obtenidos.

25 Las mezclas obtenidas por condensación pueden ser utilizadas directamente o pueden ser procesadas. La mezcla también puede ser elaborada y los condensados pueden ser

30



1 separados en forma sólida.

La elaboración de las mezclas de condensación puede realizarse de diversas formas. El método es adaptado a las propiedades físicas y químicas del producto de reacción particular. Los condensados mixtos que contienen una cantidad relativamente grande del segundo componente B_1 pueden ser separados con frecuencia agitando la mezcla de condensación en agua. En estos casos puede ocurrir que se separe una fracción más soluble del condensado mixto del líquido acuoso madre en forma de cualquier sal escasamente soluble. Cuando el condensado mixto es soluble en agua pero escasamente soluble en disolventes orgánicos, con frecuencia es posible separar el producto diluyendo la mezcla de reacción con un disolvente orgánico, v.g. con un alcohol inferior o una cetona inferior o similares.

Una ventaja de muchos de los condensados preparados de acuerdo con el procedimiento del invento reside en su fácil separación en forma de sales exentas de sales metálicas formadoras de complejos. Muchos condensados, por ejemplo, forman sulfatos, cloruros y bromuros que son escasamente solubles en agua y pueden ser precipitados de las soluciones acuosas de las mezclas de condensación por adición de los ácidos correspondientes o de sus sales solubles en agua.

25 Algunos procesos de separación están descritos en los ejemplos dados más adelante.

Los productos de condensación fotosensibles son utilizados preferiblemente en forma de sales de diazonio. También pueden ser convertidos, por métodos conocidos, en azidas, compuestos diazoamínicos, diazosulfonatos, etc.

30

379775



1 fotosensibles y, en esta forma, pueden ser utilizados como
constituyentes de los materiales de reproducción del inven-
to.

5 Los componentes $A(-D)_n$ y B_1 adecuados para la pre-
paración de los productos de condensación del invento son,
principalmente, todos ellos compuestos capaces de condensa-
ción en un medio ácido y cuyas estructuras básicas no son
descompuestas en las condiciones de condensación.

10 Como regla general, son capaces de condensación en
un medio ácido de acuerdo con el procedimiento de este in-
vento todos los compuestos B_1 cuyas estructuras básicas
son capaces de reacción con formaldehído en este medio de
condensación.

15 Los grupos que afectan a la condensabilidad de los
compuestos $A(-D)_n$ y EH_m (que es la estructura básica de la
que deriva B_1) son los siguientes:

20 (1) Radicales arilo y radicales heterocíclicos que
tienen posiciones en el núcleo susceptibles de condensa-
ción. Se prefieren los radicales en los que estas posicio-
nes del núcleo están activadas. Esta activación puede efec-
tuarse, por ejemplo, por formación de anillos con anillos
aromáticos adicionales o por sustitución con grupos tales
como -OH, -O-alquilo, -O-arilo, -SH, -S-alquilo, -S-arilo,
-alquilo, -arilo, -amino, -alquilamino, -dialquilamino,
25 -arilamino, -diarilamino y similares. Además de estos sus-
tituyentes activadores, los radicales aromáticos o hetero-
cíclicos condensables también pueden contener grupos inhi-
bidores de la condensación, v.g. grupos nitro o ácido sul-
fónico, si la activación causada por otros grupos solamente
30 es reducida pero no eliminada.

379775



1 (2) Radicales que por sí mismos son susceptibles de
condensación y pueden estar unidos directamente a radicales
isocíclicos o heterocíclicos o a radicales alifáticos o
bien, si se desea, pueden estar unidos directamente entre
5 sí. Estos radicales son grupos tales como amida de ácido
carboxílico, amida de ácido sulfónico, amida de ácido
N-alquilsulfónico, amida de ácido N-arilsulfónico, nitrilo,
urea, tiourea, uretano, ureido, tioureido, glioxaldiureina,
imidazolona, guanidina, dicianodiamida y grupos amino uni-
10 dos directamente a anillos aromáticos.

Los siguientes tipos de compuestos o compuestos indi-
viduales son ilustrativos de los componentes de fórmulas
generales $A(-D)_n$ y B_1 , que son utilizados para la prepara-
ción de los productos de condensación diazo de este inven-
15 to.

Compuestos de diazonio $A(-D)_n$

La idea básica es que un núcleo de benceno que lle-
ve el grupo diazo, aparte de unas pocas excepciones sola-
mente (v.g. 4-diazofenol) no incluidas aquí, es desactiva-
20 do hasta tal punto que la condensación en las posiciones
del núcleo de este anillo ya no es posible bajo condicio-
nes menos severas.

Los compuestos de diazonio que han de ser utilizados
de acuerdo con el presente invento contienen, por lo tan-
25 to, en el radical A, además del núcleo aromático isocíclico
o heterocíclico que contiene el grupo diazo, por lo me-
nos un anillo aromático isocíclico y/o heterocíclico con
una posición del núcleo condensable como mínimo y/o sus-
tituyentes del anterior Tipo 2 que por sí mismos son sus-
30 ceptibles de condensación.

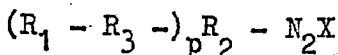
379775



1

Un grupo importante de compuestos de diazonio especialmente para su transformación en productos de condensación de acuerdo con el presente invento tiene una estructura que responde a la siguiente fórmula general:

5



donde

10

p es un número entero de 1 a 3 aproximadamente, preferiblemente 1;

X es el anión de la sal de diazonio; también puede estar formado por un sustituyente ácido de la molécula;

15

R₁ es un grupo aromático isocíclico o aromático heterocíclico, si se desea sustituido, que contiene como mínimo una posición susceptible de condensación y preferiblemente es un grupo fenilo, si se desea sustituido.

20

Los sustituyentes preferibles son aquellos que aumentan la reactividad del núcleo frente a la condensación, v.g. los grupos alquilo, alcoxi, alquilmercapto, ariloxi, arilmercapto, hidroxi, mercapto, amino y anilino.

25

R₂ es un anillo aromático de la serie bencénica o naftalénica que, además del grupo diazo, puede llevar otros sustituyentes;

R₃ es un elemento de unión entre los anillos R₁ y R₂, v.g. de los siguientes tipos, de los cuales el radical R₁ ha de considerarse siempre a la izquierda y el grupo R₂ a la derecha si R₃ no es simétrico:

Enlace homopolar sencillo

30

$-(CH_2)_q - NR_4 -$ (q es un número de 0 a 5, R₄ es H o alquilo de 1 a 5 átomos de carbono o

370775



1

aralquilo de 7 a 12 átomos o arilo de 6 a 12 átomos de carbono)

$-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_r-NR_5-$ (r es un número de 2 a 5, R_5 es H o alquilo de 1 a 5 átomos de carbono)

5

$-O-(CH_2)_r-NR_4-$

$-S-(CH_2)_r-NR_4-$

$-O-R_6-O-$

(R_6 es arileno de 6 a 12 átomos de carbono)

10

$-O-$

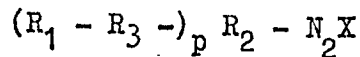
$-S-$

$-CO-NR_4-$

$-SO_2-NR_4-$

Son ejemplos de los compuestos de fórmula

15



los siguientes:

cloruro de 2,3',5-trimetoxi-difenil-4-diazonio

cloruro de 2,4',5-trietoxi-difenil-4-diazonio

sulfato de 4-[3-(3-metoxi-fenil)-propilamino]-benzodiazonio

20

cloruro de 4-[N-etil-N-(4-metoxi-bencil)amino] benzodiazonio

sulfato de 4-[N-(naftil-(2)-metil)-N-n-propil-amino] benzodiazonio

25

tetrafluorborato de 4-[N-(3-fenoxi-propil)-N-metil-amino]-2,5-dimetoxi-benzodiazonio

cloruro de 4-[N-(3-fenilmercapto-propil)-N-etil-amino]-2-cloro-5-metoxi-benzodiazonio

30

cloruro de 4-[4-(3-metil-fenoxi)fenoxi]-2,5-dimetoxi-benzodiazonio



370775

18 MAY 1954

1 cloruro de 4-(4-métoxi-fenilmercapto)-2,5-dietoxi-benzo-
diazonio

hexafluorfosfato de 4-(3,5-dimetoxi-benzoilamino)-2,5-
dietoxi-benzodiazonio

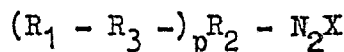
5 cloruro de carbazol-3-diazonio

cloruro de 3-metoxi-difenilen-óxido-2-diazonio

sulfato de difenilamino-4-diazonio

cloruro de 2,5-dietoxi-4-fenoxi-benceno.

10 Los condensados mixtos especialmente adecuados para
uso en las capas de reproducción del invento se obtienen
utilizando compuestos diazo de fórmula general



donde

15 p es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1,

R₁ es un grupo fenilo sin sustituir o sustituido con
uno o más grupos alquilo o alcoxi,

20 R₂ es un anillo bencénico que, además del grupo diazo-
nio, puede llevar uno o dos sustituyentes iguales
o diferentes que pueden ser átomos de halógeno, gru-
pos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o grupos al-
coxi de 1 a 5 átomos de carbono y

R₃ es un enlace homopolar o uno de los miembros

- O -

- S -

25 - NH -

Un grupo especialmente importante de compuestos dia-
zo de estructuras de acuerdo con la fórmula general

30 R₁ - R₃ - R₂ - N₂X y que son utilizados preferiblemente de
acuerdo con el presente invento para la preparación de los
productos de condensación diazo, son las sales del ión

379775



1

difenilamino-4-diazonio y sus productos de sustitución, ya que son especialmente fáciles de condensar en muchos casos y los productos de condensación dan capas de reproducción particularmente valiosas.

5

Los sustituyentes que pueden estar unidos a los núcleos fenílicos de los compuestos de difenilamino-4-diazonio, empleados preferentemente, son los grupos alquilo y alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono. Además, pueden ser empleados los halógenos y los siguientes grupos:

10

-COOR (R es H, alquilo o arilo)

-CONH₂

-CN

-COR (R es alquilo o arilo)

15

-SO₂OR (R es H, alquilo o arilo)

-NHCOR (R es alquilo o arilo)

-NHR y NRR' (R y R' son alquilo, arilo y aralquilo).

20

Son ilustrativos de estos sustituyentes que pueden estar unidos a los núcleos fenílicos del grupo difenildiazonio los siguientes: metilo, propilo, isobutilo, trifluorometilo, metoxi, difluormetoxi, etoxi, hidroxietoxi, etoxietoxi, flúor, cloro, bromo, yodo, etoxicarbonilo, fenoxicarbonilo, acetilo, metoxisulfonilo, etoxisulfonilo, acetilamino, metilamino, etilamino, dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, fenilamino, bencilamino, metilbencilamino y etilbencilamino.

25

Las sales de difenilamino-4-diazonio adecuadas son, por ejemplo, las sales de diazonio derivadas de las siguientes aminas: 4-amino-difenilamina, 4-amino-3-metoxi-difenilamina, 4-amino-2-metoxi-difenilamina, 4'-amino-2-

30

379775



1 metoxi-difenilamina, 4'-amino-4-metoxi-difenilamina, 4-amino-3-metil-difenilamina, 4-amino-3-etil-difenilamina, 4-amino-3-metil-difenilamina, 4'-amino-4-metil-difenilamina, 4-amino-3-etoxi-difenilamina, 4-amino-3-hexiloxi-difenilamina, 4-amino-3- β -hidroxi-etoxi-difenilamina, 4'-amino-2-metoxi-5-metil-difenilamina, 4-amino-3-metoxi-6-metil-difenilamina, 4'-amino-3,3'-dimetil-difenilamina, 3'-cloro-4-amino-difenilamina, 4'-amino-4-n-butoxi-difenilamina, 4'-amino-3',4-dimetoxi-difenilamina, ácido 4-amino-difenilamino-2-sulfónico, ácido 4-amino-difenilamino-2-carboxílico, ácido 4-amino-difenilamino-2'-carboxílico y 4'-bromo-4-amino-difenilamina.

15 Se emplean preferiblemente la 4-amino-difenilamina y la 3-metil-4-amino-difenilamina, siendo especialmente preferidas las 3-alcoxi-4-amino-difenilaminas que contienen de 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alcoxi, especialmente la 3-metoxi-4-amino-difenilamina.

20 Los compuestos de diazonio A(-D)_n útiles en la reacción de condensación de acuerdo con el invento también pueden ser productos de homocondensación de los compuestos diazo descritos con compuestos carbonílicos activos, es decir, tipos de pesos moleculares relativamente bajos de las diazo-resinas conocidas, por ejemplo, que, de acuerdo con el invento, pueden ser consideradas como moléculas más grandes susceptibles de nueva condensación y conteniendo 25 varios grupos diazo.

30 Los compuestos de diazonio A(-D)_n pueden reaccionar en forma de cualquier sal soluble de un ácido moderadamente fuerte a fuerte, v.g. en forma de una sal de ácido sulfúrico, ácido ortofosfórico, ácido clorhídrico, ácido tri-

379775



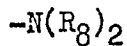
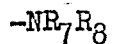
1 fluoracético, ácido metanosulfónico, ácido benzosulfónico y similares. Se emplean preferiblemente los sulfatos y los fosfatos.

Componentes B₁

5 Análogamente, existe una multiplicidad de compuestos adecuados como componentes B₁ en la preparación de los condensados mixtos. Una clase importante son los derivados de los hidrocarburos aromáticos y de los compuestos heterocíclicos aromáticos, sustituidos o no sustituidos, siempre
10 que los compuestos básicos tengan posiciones en el núcleo susceptibles de condensación, en un medio ácido, con compuestos carbonílicos y, por consiguiente, de recibir los grupos CHR_aOR_b.

15 Por lo tanto, un gran número de compuestos isocíclicos y heterocíclicos aromáticos no sustituidos son adecuados como compuestos básicos EH_m para los componentes B₁, v.g. benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, indeno, fluoreno, acenapteno, tiofeno, furano, benzofurano, óxido de difenileno, benzotiofeno, acridina, carbazol, fenotiazina y similares. Estos compuestos aromáticos pueden
20 contener uno o más sustituyentes iguales o diferentes.

Son ilustrativos de estos sustituyentes:



30 donde

379775



1 R₇ puede ser H, -CO-alquilo, -CO-arilo, -CO-heteroilo,
-CO-aralquilo, -SO₂-alquilo, -SO₂-arilo, -SO₂-aral-
quilo, -SO₂-heteroilo, -CONH₂, -CSNH₂, -CONH-alquilo,
5 -CONH-arilo, -CO-O-alquilo, -CO-O-arilo, -CS-O-ari-
lo y -CS-O-alquilo y

R₈ puede ser H o un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

El significado de ciertas expresiones es el siguiente:

10 Alquilo: Un grupo alquilo ramificado o sin ramificar
conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar
sustituído, por ejemplo con -halógeno, -alcoxi, -OH, -COOH,
-CONH₂, -CN, -CO-CH₃, -SO₃H o -PO₃H₂ o bien los átomos de
hidrógeno en posiciones adyacentes pueden estar sustitui-
dos por oxígeno (epóxidos) o eliminados (enlaces múltiples).
15 El radical alquilo también puede estar interrumpido, por
ejemplo por -O-, -S-, -N(alquil)-, -SO₂- o -SO-.

Arilo: Un anillo aromático de un solo núcleo o de va-
rios núcleos que, incluidos los grupos alquilo, alcoxi o
aralquilo que pueden estar unidos al mismo, contiene de 6
20 a 20 átomos de carbono. El núcleo arilo puede llevar otros
sustituyentes adicionales.

Aralquilo: Un grupo conteniendo de 7 a 20 átomos de
carbono que está constituido por radicales alquilo y arilo
(correspondientes a la definición anterior).

25 Alcoxi: Grupo O-alquilo, teniendo el término alquilo
el significado anterior.

Los grupos alquilo, arilo, aralquilo y alcoxi pueden
encontrarse presentes una o varias veces, solos o reunidos.
Para que la porción de estos sustituyentes no sea excesi-
30 va frente al peso molecular de B₁, la porción de los cua-



1 tro sustituyentes antes descritos está limitada en el com-
 puesto EH_m con respecto a la estructura de la molécula y.
 el anillo isocíclico o heterocíclico aromático dado prime-
 5 ramente o el sistema de anillos condensados ha de estar
 sustituido solamente hasta tal punto que, en el caso de la
 sustitución, este compuesto esté aumentado

por grupos alquilo solamente en 10 átomos de carbono
 como máximo

por grupos arilo solamente en 20 átomos de carbono
 como máximo

10 por grupos aralquilo solamente en 20 átomos de carbono
 como máximo y

por grupos alcoxi solamente en 10 átomos de carbono
 como máximo.

15 El aumento total en átomos de carbono mediante estos
 cuatro tipos de sustituyentes reunidos no debe pasar de
 30 átomos de carbono con respecto al núcleo aromático ori-
 ginal.

20 De esto se deduce que los sustituyentes de cadenas
 más largas, es decir aquéllos que tienen un número relati-
 vamente grande de átomos de carbono, aparecen menos frecuen-
 temente juntos que los que contienen pocos átomos de car-
 bono. En general, los grupos alquilo y alcoxi de cadena
 corta (de 1 a 4 átomos de carbono) y los radicales aromá-
 ticos más pequeños son los preferidos en los grupos arilo
 y aralquilo (hasta 12 átomos de carbono) ya que los com-
 25 puestos correspondientes son más fácilmente solubles en
 los medios de condensación y, por lo tanto, la condensación
 puede ser realizada más fácilmente. La limitación de la
 sustitución, antes descrita, es consecuencia de la misma
 causa.

30 Los anillos aromáticos isocíclicos o heterocíclicos

379775



1 condensables también pueden contener sustituyentes que ejer
zan un efecto desactivante sobre los núcleos, v.g. O_2N- ,
HOOC-, NC-, HO_3S- , H_2O_3P- , y similares, siempre que con
5 ello no se elimine la condensabilidad. Este será especial-
mente el caso cuando el anillo como tal sea fácilmente con-
densable o cuando contenga sustituyentes con un efecto ac-
tivante considerable. Otra posibilidad para la introduc-
ción de sustituyentes desactivantes sin reducir la conden-
sabilidad del anillo es colocar los sustituyentes en cade-
10 nas laterales, v.g. cadenas laterales alifáticas.

Los sustituyentes que desactivan la condensación nu-
clear también pueden encontrarse presentes en aquellos ca-
sos en los que la reactividad del núcleo condensable no sea
necesaria debido a que el núcleo contiene sustituyentes en
15 los cuales puede tener lugar la condensación. Estos susti-
tuyentes han sido citados anteriormente, por ejemplo los
grupos $-CO-NH_2$, $-SO_2NH_2$ y $-SO_2NH$ -alquilo.

De acuerdo con lo anterior, los compuestos básicos
EH_m o los componentes B₁ derivados de los mismos pertenecen
20 a los siguientes grupos de sustancias, por ejemplo:

compuestos aromáticos (isocíclicos y heterocíclicos) sus-
tituídos o no sustituídos

aminas aromáticas

fenoles y tiofenoles

25 éteres fenólicos y éteres tiofenólicos

urea, tiourea, amidas de ácido carboxílico (alifático y
aromático) y

amidas de ácido sulfónico (alifático y aromático).

30 Más adelante se da una lista de representantes indi-
viduales ilustrativos.

370775



1 Preferiblemente se utilizan en este invento los ti-
pos solubles de los nuevos productos de condensación diazo.
Además de la selección correspondiente de los componentes
A(-D)_n y B₁ según sus propiedades y sus relaciones, prefe-
5 riblemente se utilizan además, para provocar la formación
de productos de condensación solubles, componentes B₁ cu-
yas estructuras básicas EH_m tienen unos pesos moleculares
inferiores a 500 y preferiblemente inferiores a 250 (las
aminas son consideradas como aminas libres, no en forma de
10 sales; los grupos ácido se consideran en la forma H). En
el caso de los compuestos aromáticos, se prefieren aque-
llos compuestos entre los que no contienen más de cuatro
anillos aromáticos sencillos, preferiblemente de 1 a 2 y
especialmente 2 (fusionados y/o preferiblemente unidos
15 a través de enlaces homopolares y/o a través de miembros
intermedios).

 El uso de los compuestos B₁ del intervalo más bajo
de peso moleculares es ventajoso también porque con fre-
cuencia son más rápidamente solubles en el medio de conden-
20 sación y, por lo tanto, pueden reaccionar más fácilmente.

 De las clases indicadas de compuestos de los cuales
derivan los compuestos B₁, se prefieren generalmente los
que son insaponificables o sólo difícilmente saponifica-
bles en las condiciones ácidas de condensación. Esto mismo
25 es aplicable a los compuestos diazo A(-D)_n.

 Por esta razón, son ventajosos los compuestos bási-
cos para los componentes que pertenecen a la serie de los
compuestos aromáticos isocíclicos y heterocíclicos, que no
están sustituidos o contienen como sustituyentes los gru-
30 pos alquilo, aralquilo, arilo, alcoxi, alquilmercapto,

370775



1 ariloxi, arilmercapto, OH, SH y amino, si se desea en adi-
ción a los sustituyentes desactivantes insaponificables,
v.g. COOH. De estos compuestos, son especialmente preferi-
dos los compuestos aromáticos isocíclicos y heterocíclicos
5 que no están sustituidos y/o contienen como sustituyentes
uno o más de los radicales alquilo, aralquilo, arilo, al-
coxi, alquilmercapto, arilmercapto y ariloxi, especialmen-
te cuando se desean condensados que no contengan grupos
formadores de sales aparte del grupo diazo.

10 Son ilustrativos de tipos especialmente adecuados de
compuestos B₁ los derivados de éter definílico, sulfuro de
difenilo, difenilmetano y bifenilo que pueden contener uno
o dos sustituyentes seleccionados entre el grupo formado
por átomos de halógeno, grupos alquilo y grupos alcoxi,
15 que, sin embargo, preferiblemente no están sustituidos.

Si estos compuestos son condensados con sales de di-
fenilamino-4-diazonio que no están sustituidas o están sus-
tituidas con un grupo alquilo inferior o un grupo alcoxi
inferior conteniendo hasta 3 átomos de carbono, se obtie-
nen condensados mixtos en una reacción muy suave, que pue-
den ser precipitados muy fácilmente con buenos rendimientos
20 en forma de sales de ácido clorhídrico, de ácido bromhí-
drico o de los ácidos sulfónicos adecuados mencionados más
adelante, especialmente cuando el componente B₁ se emplea
25 en la proporción de 0,5 a 2 moles por mol de compuesto dia-
zo.

Los nuevos productos de condensación del invento
contienen generalmente de 0,1 a 50 moles, por término medio,
de unidades de componente B₁ por cada mol de unidades de
30 componente A(-D)_n y preferiblemente de 0,1 a 20 moles. Un



1 intervalo especialmente preferido es el de 0,2 a 2 moles
de B_1 por mol de $A(-D)_n$.

El uso de los condensados puede realizarse de diver-
sas formas. En algunos casos, los nuevos productos de con-
5 densación pueden ser empleados en forma de condensados
crudos, es decir, sin separar el medio de condensación.
Esto es especialmente posible cuando la cantidad del medio
de condensación por mol de compuesto diazo puede mantener-
se en un valor bajo.

10 En general, los nuevos productos de condensación se
separan en forma de cualquier sal y en esta forma, después
de la adición de cualquier constituyente adicional desea-
do de la capa, son utilizados para la producción del mate-
rial de reproducción.

15 Los productos de condensación diazo pueden ser sepa-
rados como sales de los siguientes ácidos y después ser
empleados: ácidos halohídricos, como ácido fluorhídrico,
ácido clorhídrico y ácido bromhídrico; ácido sulfúrico;
ácido nítrico; ácidos fosfóricos (fósforo pentavalente) es-
20 pecialmente ácido ortofosfórico; isopoliácidos y heteropo-
liácidos inorgánicos, v.g. ácido fosfowolfrámico, ácido
fosfomolibdico; ácidos fosfónicos alifáticos o aromáticos
o sus semiésteres; ácidos arsónicos; ácidos fosfínicos;
ácido trifluoracético; ácido amidosulfónico; ácido seléni-
co; ácido fluobórico; ácido hexafluorofosfórico; y ácido
25 perclórico; además los ácidos sulfónicos alifáticos y aró-
máticos, v.g. ácido metanosulfónico, ácido benzosulfónico,
ácido toluensulfónico, ácido mesitilensulfónico, ácido
p-clorobenzosulfónico, ácido 2,5-diclorobenzosulfónico,
30 ácido sulfosalicílico, ácido naftalen-1-sulfónico, ácido



1 naftalen-2-sulfónico, ácido 2,6-di-terc-butil-naftalensul-
fónico, ácido 2,6-di-terc-butil-naftalendisulfónico, ácido
1,8-dinitronaftalen-3,6-disulfónico, ácido 4,4'-diazido-
estilben-3,3'-disulfónico, ácido 2-diazo-1-naftol-4-sul-
5 fónico, ácido 2-diazo-1-naftol-5-sulfónico, ácido 1-diazo-
2-naftol-4-sulfónico y similares. Otros ácidos sulfónicos
orgánicos adecuados para la separación de los condensados
se encuentran en las columnas 2 a 5 de la patente estado-
unidense nº 3.219.447.

10 Los nuevos productos de condensación diazo también
pueden ser separados en forma de las sales dobles con ha-
luros o pseudohaluros metálicos, v.g. de los metales cinc,
cadmio, cobalto, estaño y hierro o como productos de reac-
ción con tetrafenilborato sódico o con 2-nitro-indanodiona-
15 (1,3) y después pueden ser utilizados en la forma conoci-
da.

Mediante la acción de sulfito sódico, azida sódica
o aminas, también pueden ser convertidos en los correspon-
dientes diazosulfonatos, azidas o compuestos diazoamínicos
20 y ser empleados en esta forma, como es sabido en el caso de
las diazo-resinas.

Las siguientes ventajas de los nuevos productos de
condensación diazo han sido indicadas anteriormente:

25 (a) Penetración mínima del compuesto diazo en los soportes
que favorecen este fenómeno, v.g. película de acetato
de celulosa superficialmente saponificado. El resulta-
do es que las zonas de imagen tienen unas excelentes
propiedades oleofílicas después de su exposición a la
luz.

30 (b) Sensibilidad mínima de las capas de reproducción a las

379775



1

huellas dactilares.

5

En general, ambas ventajas son cada vez más apreciables al aumentar la proporción del componente incorporado. Mientras que, en general, se pone en evidencia la ventaja en el caso (a) con condensados que contienen solamente 0,1 moles de B_1 por mol de $A(-D)_n$, en el caso (b) solamente se obtiene el efecto deseado a partir de unos 0,5 moles, en algunos casos solamente con un grado superior de incorporación de estos componentes.

10

El uso de los nuevos productos de condensación tienen otras ventajas además de las indicadas. Comparados con las diazo-resinas conocidas, puede observarse una fotosensibilidad efectiva potenciada de las capas de reproducción preparadas con los nuevos productos de condensación; es decir, cuando se utiliza la misma fuente luminosa, se requieren unos tiempos de exposición más cortos. Asimismo, este efecto aumenta generalmente al aumentar el contenido en B_1 y difiere según el tipo de componente B_1 seleccionado. El efecto generalmente es mayor cuanto más alto sea el peso molecular del componente B_1 . En general, un aumento de los componentes mediante otro anillo aromático ejerce un efecto mayor que el mismo aumento del peso molecular mediante otros grupos.

15

20

25

30

Con un contenido creciente de un segundo componente B_1 adecuado, el carácter resinoso de los condensados mixtos se hace cada vez más pronunciado, mientras que disminuye el carácter salino al disminuir el contenido de grupos sal de diazonio en la molécula del condensado. Por consiguiente, estos condensados mixtos son más compatibles con los polimerizados que no contienen grupos ionizables.

379775



1

Por la misma razón, los condensados mixtos poseen con frecuencia buenas propiedades formadoras de película y las películas presentan, en el estado totalmente expuesto, una mayor flexibilidad y en muchos casos una buena resistencia a varios agentes de ataque químico. Por lo tanto, con diversos condensados mixtos es posible producir capas de reproducción de resistencia satisfactoria al ataque químico sin la habitual adición de resinas, cuyas capas pueden ser utilizadas, por ejemplo, para la preparación fotomecánica de placas de grabado a media tinta, circuitos impresos, etc.

5

10

15

Son especialmente adecuados para este fin los condensados mixtos que contienen componentes que no son capaces de formar una sal con los agentes ácidos o alcalinos de ataque y que no tienen tendencia a la escisión hidrolítica, es decir, segundos componentes seleccionados entre el grupo formado por hidrocarburos aromáticos, sin sustituir o sustituidos con grupos alquilo, alcoxi, alquilmercapto, ariloxi o arilmercapto.

20

Un grupo especialmente favorable de productos de condensación es el derivado de los componentes B_1 que contienen dos anillos de benceno unidos a través de un puente.

25

Especialmente preferidos en esta serie son los condensados mixtos de los componentes B_1 que derivan de éter difenílico, sulfuro de difenilo, difenilmetano o bifenilo con sales de difenilamino-4-diazonio, especialmente sales de 3-alcoxi-difenilamino-4-diazonio. Estos condensados tienen una gran fotosensibilidad y los preparados a partir de sales de 3-alcoxi-difenilamino-4-diazonio poseen simultáneamente una estabilidad en almacenamiento sorprendentemen-

30



1 te alta. Los productos de condensación correspondientes
pueden ser preparados con especial facilidad y bajo condi-
ciones moderadas. Los derivados del Tipo B₁ de éter difení-
lico adecuados para la preparación de los productos de con-
5 densación se encuentran en el mercado.

En contraposición con las diazo-resinas conocidas,
los nuevos productos de condensación pueden ser separados
en muchos casos muy fácilmente de una solución acuosa me-
diante la adición de una solución de ácido clorhídrico o
10 sal común, en forma de los cloruros o análogamente como
bromuros. Por esta razón, un cierto número de los nuevos
productos de condensación pueden ser empleados ventajosa-
mente en los que se hayan empleado preferiblemente los
haluros de las diazo - resinas conocidas, que se se-
15 paran solo con dificultad, v.g. para la producción
de formas de impresión. Además, los cloruros pueden
ser convertidos fácilmente en las sales de ácidos
de poca volatilidad, v.g. en los ortofosfatos que,
20 naturalmente, también pueden ser obtenidos directa-
mente, v.g. por condensación de los fosfatos de dia-
zonio en ácido fosfórico.

Un grupo especial de los nuevos productos de conden-
sación presenta especiales ventajas en lo que se refiere
25 a la resistencia a los ácidos de los productos de exposi-
ción y a su adhesión a los soportes metálicos utilizados
para las placas de impresión planográfica. Se trata de
los productos de condensación que contienen grupos ácido-
30 fosfónico. Los productos de exposición de estos condensa-

370775



1 dos tienen buenas propiedades adhesivas sobre las láminas
de aluminio solamente dotados de aspereza con cepillos
metálicos, por ejemplo, sin necesidad de que las láminas
estén provistas de una de las capas adhesivas químicas co-
5 nocidas e incluso cuando los productos se emplean en for-
ma de las sales dobles con cloruro de cinc.

Otro grupo especial de condensados mixtos tiene ven-
tajas especiales, especialmente en el endurecimiento de
coloides hidrofílicos. Los condensados mixtos que pertene-
10 cen a este grupo son condensados mixtos de sales de dife-
nilamino-4-diazonio y urea o compuestos similares. Las ca-
pas coloidales que son endurecidas con estos condensados
mediante la acción de la luz tienen mejores propiedades hi-
drofílicas después del endurecimiento que las sensibiliza-
15 das con las diazo-resinas hasta ahora conocidas. Este efec-
to es importante para la producción de formas de impresión
como se describe en la patente estadounidense 3.085.008,
por ejemplo.

También debe observarse que los condensados mixtos
20 preparados a partir de sales de diazonio y un exceso de fe-
noles son capaces de dar copias positivas por revelado
acuoso alcalino (si se desea con adición de una pequeña
cantidad de disolvente).

Los nuevos productos de condensación pueden ser com-
25 binados con polímeros solubles en agua e insolubles en agua
en los materiales de reproducción del invento. Especialmen-
te, la producción de capas de reproducción que contienen
polímeros insolubles en agua es simplificada cuando se uti-
lizan los nuevos productos de condensación, ya que estos
30 últimos pueden obtenerse con especial facilidad en forma de



379775

1 sales compatibles con estos polímeros, que son rápidamente
solubles en diversos disolventes orgánicos.

5 La capa de reproducción se prepara de forma análoga
al caso de las diazo-resinas conocidas, es decir, los con-
densados diazo se disuelven como tales o, si se desea, jun-
to con constituyentes adicionales de la capa en un disol-
vente adecuado y se cubre un soporte con la solución así
obtenida. Los soportes adecuados son, por ejemplo, los
mencionados en la página 3 de la presente memoria.

10 En algunos casos, también es posible aplicar los con-
densados mixtos en forma de suspensión muy fina. El reves-
timiento puede realizarse, por ejemplo, sumergiendo o co-
lando y escurriendo, colando y centrifugando el exceso de
solución, a brocha, a muñequilla o mediante aplicación con
15 rodillo, así como por otros métodos de revestimiento. El
revestimiento se seca después a la temperatura ambiente o
a temperatura elevada.

20 Pueden agregarse diversas sustancias como otros cons-
tituyentes a las capas de reproducción. Como ejemplos ci-
taremos las siguientes:

25 Ácidos, por ejemplo ácidos fosfóricos (especialmente
los de fósforo pentavalente, de preferencia ácido ortofos-
fórico), ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos y ácidos ar-
sónicos y además los ácidos fuertes descritos en la paten-
te estadounidense nº 3.235.382, tales como ácido sulfúrico,
ácido bromhídrico, ácidos organosulfónicos, v.g. ácido
toluensulfónico, ácido metanosulfónico y ácido naftalen-1,5-
disulfónico y además ácido arsénico y ácido hexafluorfos-
fórico y los poliácidos orgánicos descritos en la patente
30 estadounidense nº 3.179.518, v.g. ácido poliacrílico, ácido

379775



1 polivinilfosfónico, ácido polivinilsulfónico, ácido melítico y poli(ftalato de vinilo hidrógeno).

5 Polímeros solubles en agua, v.g. alcohol polivinílico, óxido de polietileno, acetato de polivinilo parcialmente saponificado con un contenido en acetilo de hasta el 40 % , poliacrilamida, polidimetilacrilamida, polivinilpirrolidona, polivinilmetilformamida, polivinilmetilacetamida y copolímeros de los monómeros que forman estos polímeros o con monómeros que solos forman polímeros insolubles en agua, en una cantidad tal que se mantenga la solubilidad en agua de los copolímeros, y además sustancias naturales o sustancias naturales modificadas como gelatina, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, alginatos y similares.

15 Polímeros escasamente solubles o insolubles en agua, v.g. resinas fenólicas, resinas epóxicas, resinas alquídicas modificadas con aceite, resinas de amina formaldehído, como resinas de urea y melamina, poliamidas, poliuretanos, resinas polivinílicas, ésteres de ácidos poliacrílico y polimetacrílico, polivinilacetales, cloruro de polivinilo, poliésteres y poliéteres, por ejemplo como los obtenidos en la polimerización de éteres vinílicos, de oxiranos, oxetanos o tetrahidrofurano. Los polímeros también pueden contener grupos capaces de aumentar la solubilidad en los álcalis, por ejemplo grupos carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico, ácido sulfónico, amida de ácido sulfónico y ácido fosfónico y además los grupos semiéster de ácido sulfúrico, monoéster de ácido fosfórico y monoéster de ácido fosfónico. Los polímeros pueden ser incorporados a las capas de reproducción individualmente o también en forma de

20

25

30

379775



1 mezclas cuando son compatibles entre sí.

Se obtienen formas de impresión con una longitud de la tirada considerablemente aumentada a partir de las capas de reproducción que contienen los condensados mixtos en combinación con resinas de polivinil-formal, especialmente sobre soportes de aluminio granulados.

Pigmentos coloreados o no coloreados

Colorantes

Plastificantes

10 Agentes humectantes

Sensibilizadores

Indicadores

Acidos grasos

15 También pueden añadirse a las capas de reproducción aldehidos, especialmente formaldehido.

Todos los aditivos deben estar seleccionados, naturalmente, de forma que sean compatibles con los condensados diazo y, además, absorban la luz en el grado menor posible en el intervalo de longitudes de onda importante para la fotodescomposición de los compuestos diazo.

20 Generalmente, los aditivos pueden ser incorporados a las capas de reproducción en las siguientes cantidades:
Acidos: Sobre soportes metálicos y películas de acetato de celulosa superficialmente saponificado; los ácidos de fósforo pentavalente, especialmente el ácido ortofosfórico, se emplean generalmente en cantidades de 0,01 a 4 moles, los ácidos fosfónicos y arsónicos en cantidades de 0,01 a 3 moles por mol de grupo diazo. Sobre soportes de papel como los descritos en la patente estadounidense nº 2.778.735, también se puede utilizar, en adición al ácido fosfórico,

30

379775

-50 -



1 ácidos fuertes como los descritos anteriormente, en cantidades de 1 a 100 moles como máximo por mol de grupos diazo. A este respecto, 1 mol significa la cantidad que contiene un átomo-gramo de P, As o un equivalente COOH.

5 Los poliácidos orgánicos, siempre que sean rápidamente solubles en agua, se utilizan generalmente en cantidades de 0,01 a 3 moles solamente por mol de grupos diazo.

Los polímeros solubles en agua se emplean generalmente en cantidades de hasta 100 partes en peso por cada parte en peso de compuesto diazo, preferiblemente de no más de 20 partes en peso.

10 En general, la adición de polímeros insolubles en agua no pasa de 20 partes en peso por cada parte en peso de compuesto diazo; el intervalo preferido no es superior a unas 10 partes en peso.

15 Cuando las capas de reproducción contienen polímeros solubles en agua y/o insolubles en agua, generalmente se agregan a las mismas los pigmentos coloreados o no coloreados solamente en cantidades no superiores al 50 % en peso, calculadas sobre el peso de los polímeros.

20 En general, los plastificantes, colorantes, agentes humectantes, sensibilizadores, indicadores y ácidos grasos se incorporan a las capas de reproducción en cantidades no superiores al 20 % en peso, preferiblemente no superiores al 10 % en peso, calculadas sobre el peso de los otros constituyentes de la capa.

25 Las capas de reproducción que contienen o están constituidas por los nuevos condensados diazo también pueden ser combinadas con sistemas fotosensibles conocidos. Esto se aplica, por ejemplo, a las diazo-resinas conocidas (conden-

30

379775



1 sados con formaldehido de la 4-diazo-difenilamina sustituida o sin sustituir), p-quinondiazidas, iminoquinondiazidas, compuestos azido, polimeros fotoreticulables con grupos azido, agrupamientos chalcona, agrupamientos acido cinamico, 5 y grupos éster alílico y éter alílico y a las capas fotopoliméricas.

Según los constituyentes de la capa, los disolventes adecuados para la preparación de las soluciones de revestimiento son, por ejemplo, agua, alcoholes como metanol, etanol y éter monoetílico de etilenglicol, dimetilformamida, 10 dietilformamida y similares. En el caso de las sales dobles con haluros metálicos, sulfatos y fosfatos de los nuevos condensados diazo, se emplea preferentemente el agua, si se desea con adición de un disolvente orgánico.

15 Los disolventes orgánicos puros o los que contienen solamente una pequeña cantidad de agua son los preferidos en el caso de los cloruros, bromuros y sales de los nuevos condensados diazo que son insolubles en agua en alto grado, v.g. las sales de ácidos sulfónicos orgánicos, ácido fluobórico y ácido hexafluorfosfórico. En estos casos, a los alcoholes o amidas que normalmente son buenos disolventes de 20 estos compuestos, se agregan disolventes en los que solo son escasamente solubles, v.g. éteres como dioxano y tetrahydrofurano; ésteres como éster etílico de ácido acético, acetato de butilo y acetato de éter monometílico de etilenglicol; 25 cetonas como metil-etil-cetona, ciclohexanona y similares, con objeto de mejorar las propiedades de nivelación de las composiciones de revestimiento.

Los materiales de reproducción así producidos pueden ser utilizados directamente después de la producción, pero 30

18 MAY 1954



379775

1 también pueden transcurrir días, semanas o meses entre la
producción y el procesado. Es ventajoso mantenerlos en un
lugar fresco y seco.

5 El material de reproducción es procesado por expo-
sición del tipo de imagen a través de un original. Para la
exposición del tipo de imagen a la luz, puede utilizarse
cualquier fuente luminosa convencional para los fines de
reproducción, que emita en la región ultravioleta de onda
larga y en la región visible de onda corta, por ejemplo lám-
10 paras de arco de carbono, lámparas de vapor de mercurio a
alta presión, lámparas de impulsos de xenon y otras.

15 Después de la exposición a la luz, el revelado se
efectúa con un revelador adecuado. Los reveladores adecua-
dos son, por ejemplo, agua, mezclas de agua con disolven-
tes orgánicos, soluciones salinas acuosas, soluciones acuo-
sas de ácidos, v.g. de ácido fosfórico a las que pueden
agregarse sales o disolventes orgánicos o reveladores alcal-
linos, v.g. soluciones acuosas de sales sódicas de ácido
fosfórico o de ácido silícico. También pueden añadirse di-
20 solventes orgánicos a estos reveladores. En algunos casos,
también es posible revelar con disolventes orgánicos no di-
luídos. Los reveladores pueden contener constituyentes adi-
cionales, v.g. agentes humectantes y agentes hidrofilizan-
tes.

25 El revelado se realiza en la forma conocida, v.g.
sumergiendo y/o enjugando o enjugando con el líquido reve-
lador.

30 Las capas de reproducción preparadas con los nuevos
productos de condensación diazo dan copias negativas de los
originales empleados en casi todos los casos. Cuando se



1 agregan resinas fenólicas a las capas de reproducción, es-
 pecialmente en exceso sobre el condensado mixto, se obtie-
 nen, sin embargo, copias positivas del original con un re-
 velado alcalino.

5 Según la composición de la capa, el material de so-
 porte y el procesado, es posible producir con los nuevos
 condensados diazo, por ejemplo, copias sencillas, imágenes
 en relieve, imágenes curtidas, formas de impresión para la
10 impresión a rejilla, impresión en relieve, impresión inta-
 glio e impresión planográfica o circuitos impresos. En mu-
 chos casos, es posible mejorar la resistencia a la abrasión
 y la resistencia química del estarcido de imagen por com-
 bustión.

15 Los materiales de reproducción de este invento pueden
 ser almacenados durante meses, siempre que se hayan selec-
 cionado los componentes adecuados. Alternativamente, las
 capas de reproducción pueden ser aplicadas a un soporte in-
 mediatamente antes de su uso, si esto es conveniente. Los
 condensados mixtos de este invento son muy adecuados para
20 uso en los llamados procesos de "enjugado", en los que un
 soporte, especialmente un soporte de aluminio, que ha sido
 previamente tratado mecánica y/o químicamente de manera
 apropiada, v.g. como la descrita en la página 4, líneas
 10-21, es recubierto manualmente o con ayuda de simples dis-
25 positivos con una capa fotosensible por el impresor, para la
 preparación fotomecánica de una placa de impresión. Para es-
 te fin, la gran fotosensibilidad de los compuestos diazo y
 las excelentes propiedades oleofílicas de sus productos de
 fotodescomposición son también de especial interés.

30 Los nuevos condensados mixtos diazo pueden también

379775



1 ser utilizados por el impresor para sensibilizar tejidos
estampados a rejilla previamente revestidos (pero no pre-
sensibilizados). Alternativamente, pueden ser utilizados
para la preparación de estarcidos de impresión a rejilla
5 previamente sensibilizados, que tienen la ventaja sobre los
estarcidos conocidos de impresión a rejilla, sensibilizados
al cromato, de que poseen una capacidad de almacenamiento
considerablemente mayor. La buena fotosensibilidad de los
nuevos compuestos diazo es también una ventaja en la impre-
10 sión a rejilla.

El invento es ilustrado además mediante la siguiente
serie de tipos de compuestos y compuestos individuales que
son adecuados como componentes B_1 para la preparación de
los productos de condensación que han de ser empleados de
15 acuerdo con el presente invento.

La preparación de los compuestos de fórmula general
 B_1 es conocida y está descrita con detalle en la bibliogra-
fía. Algunos de los compuestos del Tipo B_1 existen en el
mercado.

20 Los productos de condensación con empleo de estos
componentes B_1 solos o con otros también pueden ser utili-
zados para la producción de materiales de reproducción.

Los compuestos de fórmula general B_1 pueden ser em-
pleados como mezclas de isómeros y/o como mezclas de com-
puestos B_1 que difieren en el parámetro m . Con frecuencia
es ventajoso emplear compuestos uniformes del Tipo B_1 o mez-
25 clas especialmente ajustadas de estos compuestos para la
condensación, ya que de esta forma se reducen considerable-
mente las variaciones químicas en la estructura de los pro-
ductos de condensación y se facilita la producción reprodu-
30



1 cible de los productos de condensación.

5 La siguiente lista de componentes B_1 representa una clasificación. El rasgo característico en todos los casos es el sustituyente que activa la condensación. Cuando aparecen dos o más sustituyentes activantes diferentes, la atribución a un cierto grupo se realiza al azar, naturalmente.

10 En algunos casos, es posible emplear también compuestos aromáticos sustituidos solamente con sustituyentes desactivantes como compuestos básicos para los componentes B_1 .

Los ejemplos de estos últimos se encuentran en el primer grupo de la siguiente lista.

15 No obstante, se emplean preferiblemente los compuestos del Tipo B_1 que contienen sustituyentes activantes o ningún otro sustituyente a excepción de los grupos $-CHR_a-OR_b$.

Compuestos B_1 derivados de compuestos aromáticos isocíclicos y heterocíclicos

Alcohol bencílico

20 éter dibencílico

1,3-bis-hidroximetil-benceno

1,4-bis-metoximetil-benceno

1,5-bis-acetoximetil-naftaleno

1,4-bis-hidroximetil-naftaleno

25 1-hidroximetil-naftaleno

2-hidroximetil-naftaleno

9,10-bis-metoximetil-antraceno

9-hidroximetil-fenantreno

2,5-bis-metoximetil-tiofeno

30 2-hidroximetil-furano



379775

- 1 óxido de bis-metoximetil-difenileno
sulfuro de bis-metoximetil-difenileno
óxido de bis-metoximetil-dimetildifenileno
2,6-bis-hidroximetil-naftaleno
5 benzohidrol
1,4-bis-(α -hidroxibencil)benceno
3-metil-hidroximetil-benceno
2,5-dimetil-hidroximetil-benceno
2-metil-5-isopropil-hidroximetil-benceno
10 4,6-dimetil-1,3-bis-hidroximetil-benceno
2,5-dimetil-1,4-hidroximetil-benceno
2,4,6-trimetil-1,3-bis-hidroximetil-benceno
2,4,6-trimetil-1,3,5-tri-metoximetil-benceno
2,3,5,6-tetrametil-1,4-bis-acetoximetil-benceno
15 2,4,5,6-tetrametil-1,3-bis-etoximetil-benceno
4,4'-bis-acetoximetil-difenilmetano
4,4'-bis-metoximetil-difenilo
2-metil-1,5-bis-acetoximetil-naftaleno
2-etil-9,10-bis-metoximetil-antraceno
20 2,4-di-isopropil-hidroximetil-benceno
4,6-di-isopropil-1,3-bis-hidroximetil-benceno
4,6-di-isopropil-1,3-bis-metoximetil-benceno
6-cloro-1-hidroximetil-naftaleno
4,4'-bis-acetoximetil-difenilsulfona
25 4,4'-bis-metoximetil-benzofenona
4-cloro-hidroximetil-benceno.

30 Los derivados bien definidos del tipo B₁ de aminas aromáticas no pueden ser obtenidos tan fácilmente como en el caso de otros tipos de compuestos ya que, entre otras cosas, tienen una marcada tendencia a desprender agua y por-

379775

- 57 -

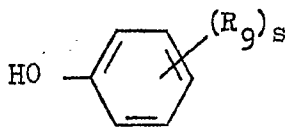


1 que son posibles diversas reacciones secundarias. Son ejem-
plos de estos productos obtenidos por separación de agua la
N,N'-metilen-bis-difenilamina y la formaldehído-anilina an-
hidra. Estos compuestos también son susceptibles de conden-
5 sación en un medio ácido de acuerdo con el procedimiento
de este invento.

10 Compuestos B₁ derivados de fenoles, es decir de com-
puestos en los que el grupo OH está unido directamente a un
anillo aromático isocíclico o heterocíclico y que pueden in-
cluir uno o más anillos aromáticos. Estos anillos pueden
contener cualquier otro sustituyente con la condición de que
se mantenga en la molécula por lo menos una posición que
pueda llevar un grupo -CHR_a-OR_b.

Ejemplos:

15 a) Fenoles de fórmula general



20 donde R₉ es un radical monovalente y s es un número compren-
dido entre 0 y 4.

Ejemplos de combinación de R₉ y s:

25

30

379775



18M

1	R ₉	s	isómeros
	alquilo (1 a 3 átomos de carbono)	1 - 4	todos
	alquilo (4 a 10 átomos de carbono)	1 - 2	todos
	halógeno (F, Cl, Br, I)	1 - 2	todos
5	aralquilo, si se desea sustituido (7 a 20 átomos de carbono)	1 - 2	todos
	arilo, si se desea sustituido (6 a 20 átomos de carbono)	1 - 2	todos
	alcoxi y alquilmercapto (1 a 3 átomos de carbono)	1 - 3	todos
10	alcoxi, alquilmercapto y aralcoxi, si se desea sustituidos (4 a 10 átomos de carbono)	1 - 2	todos
	ariloxi, arilmercapto, si se desea sustituidos (6 a 20 átomos de carbono)	1 - 2	todos
	alquilamino, dialquilamino (1 a 4 átomos de carbono)	1 - 2	todos
15	arilamino (6 a 10 átomos de carbono)	1 - 2	todos
	aril-SO ₂ -(6 a 14 átomos de carbono)	1	preferiblemente en posición para respecto al grupo OH
20	SO ₃ H, PO ₃ H ₂ , AsO ₃ H ₂ , COOH y los correspondientes ésteres y amidas	1	preferiblemente en posición para respecto al grupo OH
	nitro	1	preferiblemente en posición para
25	Los "alcoholes fenólicos" B ₁ obtenidos a partir de los fenoles antes mencionados por adición de formaldehído así como los éteres y ésteres de los mismos en el grupo OH alifático pueden ser utilizados en el procedimiento de este invento. En la bibliografía se describen numerosos alcoholes		
30			



379775

1 fenólicos. Puede encontrarse un compendio, por ejemplo, en
la monografía de Martin "The Chemistry of Phenolic Resins",
John Wiley & Sons, N.Y. 1956. Asimismo, debe mencionarse
el periódico "Die Makromolekulare Chemie", 44, pág. 44-45
5 (1961). También son adecuados los alcoholes fenólicos y sus
ésteres y éteres obtenidos por otro método, v.g. por halo-
metilación o reducción de aldehidos fenólicos o ácidos car-
boxílicos fenólicos o de sus ésteres.

10 Además de los alcoholes fenólicos y de sus derivados
antes mencionados, también es posible emplear los deriva-
dos obtenidos por esterificación del grupo OH fenólico de
estos compuestos mediante ácidos carboxílicos y sulfónicos.

Son adecuados, por ejemplo, los siguientes alcoholes
fenólicos y sus derivados:

- 15 2-hidroxi-hidroximetil-benceno
6-hidroxi-2,4-dimetil-1,3,5-tri-hidroximetil-benceno
6-acetoxi-3-metil-1,5-bis-acetoximetil-benceno
5-cloro-2-hidroxi-1,3-bis-hidroximetil-benceno
5-terc-butil-2-hidroxi-1,3-bis-metoximetil-benceno
20 5-bencil-2-acetoxi-1,3-bis-acetoximetil-benceno
5-fenoxi-2-hidroxi-1,3-bis-hidroximetil-benceno
5-metoxicarbonil-2-hidroxi-1,3-bis-hidroximetil-benceno
5-cumil-2-hidroxi-1,3-bis-metoximetil-benceno
5-metilmercapto-2-hidroxi-1,3-bis-hidroximetil-benceno
25 5-etoxi-2-hidroxi-1,3-bis-metoximetil-benceno
5-fluor-2-hidroxi-6-metil-1,3-bis-hidroximetil-benceno
5-cloro-2-hidroxi-4,6-dimetil-1,3-bis-hidroximetil-benceno
5-cloro-4-hidroxi-2-metil-1,3-bis-hidroximetil-benceno
3,5-dibromo-2-hidroxi-hidroximetil-benceno
30 éter 2,2'-dihidroxi-dibencílico

379775

- 60.-



18 MAY

- 1 dihidroximetil-hidroquinona.
éter 4-hidroxi-3,5-bis-hidroximetil-difenílico
2,2'-bis-(4-hidroxi-3,5-bis-hidroximetil-fenil)propano
bis-(4-hidroxi-5-metil-3-hidroximetil-fenil)sulfona
5 3,4-dihidroxi-hidroximetilbenceno
2,3-dihidroxi-1,4-bis-hidroximetil-benceno
2-hidroxi-3-metoxi-hidroximetilbenceno
2,2'-dihidroxi-3,3'-bis-hidroximetil-difenilmetano.

Compuestos B₁ derivados de tiofenoles

10 En lugar de los derivados fenólicos, es posible utilizar los correspondientes derivados tiofenólicos. Pero los fenoles son muy superiores a los tiofenoles ya que, entre otras cosas, los últimos son considerablemente más caros, tienen tendencia a producir reacciones secundarias
15 y muchos de ellos presentan un olor desagradable.

Compuestos B₁ derivados de éteres de fenoles y tiofenoles

Son adecuados, por ejemplo, los éteres alquílicos, aralquílicos y arílicos de los fenoles y tiofenoles antes mencionados.

20 Compuestos B₁ derivados de compuestos aromáticos isocíclicos y heterocíclicos

Los compuestos del Tipo B₁ de este grupo de compuestos se obtienen, por ejemplo, por halometilación de las estructuras básicas y convirtiendo después los grupos halometilo en los grupos -CH₂OH, -CH₂O-alquilo o CH₂O-acilo.
25

Se conocen numerosos compuestos halometilados (que llevan este grupo directamente en el núcleo aromático) adecuados como productos intermedios para la preparación de los compuestos del tipo aquí descrito.

30 Los compuestos del Tipo B₁ derivados de éteres fenó-

379775

- 61 -



18 MAY

1 licos también pueden ser obtenidos por alquilación o aral-
quilación del grupo OH fenólico de los alcoholes fenólicos.

Son representantes adecuados de estos grupos de com-
puestos, por ejemplo, los siguientes:

- 5 1,3-bis-(3-hidroximetil-fenoxi)propano
1,5-bis-(4-hidroximetil-fenoxi)pentano
1,3-dihidroximetil-2-metoxi-5-n-hexil-benceno
1,3-dihidroximetil-2-etoxi-5-etil-benceno
1,3-dihidroximetil-2-benciloxi-5-metoxicarbonil-benceno
10 1,3-dihidroximetil-2-metoxi-5-bromo-benceno
1,3-dihidroximetil-2-metoxi-5-cumil-benceno
1,3-dihidroximetil-2-etoxi-5-metilmercapto-benceno
1,3-dihidroximetil-2-etoxi-5-fenoxi-benceno
1,3-dihidroximetil-2,5-dietoxi-benceno
15 1,3-dihidroximetil-2-metoxi-5-bencil-benceno
1,3-dimetoximetil-2-metoxi-5-fluor-benceno
1,3-dimetoximetil-2-etoxi-5-metoxi-benceno
1,3-dimetoximetil-2-metoxi-5-fenil-benceno
éter bis-[2-(4-hidroximetil-fenoxi)etílico]
20 1,3-dimetoximetil-2-etoxi-5-bromo-benceno
1,3-diacetoximetil-2-etoxi-5-terc-butyl-benceno
1,3-diacetoximetil-2-metoxi-5-fenilmercapto-benceno
1,3-diacetoximetil-2-metoxi-5-cloro-benceno
1,3-diacetoximetil-2,5-dimetoxi-benceno
25 1,3-bis-(2-metil-4-bencil-6-hidroximetil-fenoxi)propano
3,4-dimetoxi-hidroximetil-benceno
6-bromo-3,4-dimetoxi-hidroximetil-benceno
4,5-dimetoxi-2-metil-hidroximetil-benceno
2,3-dimetoxi-hidroximetil-benceno
30 2,2'-dimetoxi-3,3'-bis-hidroximetil-5,5'-dimetil-difenil-
metano



19 MAY 1970

379775

- 1 éter dihidroximetil-hidroquinondimetílico
éter 4-metoxi-3,5-bis-hidroximetil-difenílico
bis-(4-etoxi-5-metil-3-hidroximetil-fenil) sulfona
éter 4-metoximetil-difenílico
5 éter 2-hidroximetil-difenílico
éter 4,4'-bis-hidroximetil-difenílico
éter 4,4'-bis-acetoximetil-difenílico
éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico
éter 4,4'-bis-etoximetil-difenílico
10 éter 2,4'-bis-metoximetil-difenílico,
éter 2,4,4'-tri-metoximetil-difenílico
éter 2,4,2'-tri-metoximetil-difenílico
éter 2,4,2',4'-tetraquis-metoximetil-difenílico
éter bis-metoximetil-4,4'-dimetil-difenílico
15 éter bis-metoximetil-2,4-dimetoxi-5-metil-difenílico
sulfuro de bis-metoximetil-3,3'-dimetil-difenilo
sulfuro de bis-metoximetil-2,4'-dimetoxi-difenilo
éter 2,2'-dimetil-4,4'-bis-hidroximetil-difenílico
éter 4-cloro-4'-metoximetil-difenílico
20 1,3-bis-(4-metoximetil-fenoxi)benceno
1,3-bis-(4-metoximetil-fenoxi)propano
sulfuro de 4,4'-bis-metoximetil-difenilo
6-metilmercapto-3-metil-hidroximetil-benceno
2,2-bis-[4-(4-metoximetil-fenoxi)fenil propano]
éter 4,4'-bis-fenoximetil-difenílico
25 sulfuro de bis-metoximetil-4-fenoxi-difenilo
éter bis-metoximetil-2-isopropil-5-metil-difenílico
éter bis-metoximetil-3-bromo-4-metoxi-difenílico
éter bis-metoximetil-4-nitro-difenílico.

30

Los compuestos anteriores contienen un anillo aromá-

379775

- 63 -



19 MAR 1970

1 tico como mínimo. Los siguientes compuestos B₁ también
son susceptibles de condensación si no contienen ningún
anillo aromático.

5 Este grupo de compuestos B₁ deriva de los compues-
tos B que contienen como mínimo un sustituyente que es ca-
paz de reaccionar con un compuesto carbonílico activo con
condensación.

Son ejemplos de estos sustituyentes los siguientes:

-NH-CO-NH₂

10 -NH-CS-NH₂

-CO-NH₂

-CO-NH-alquilo

-SO₂-NH₂

-SO₂-NH-CO-NH₂

15 -SO₂-NH-alquilo

-NH-CO-NH-alquilo

-CN y

grupos amino unidos directamente a anillos aromáticos,
especialmente anillos aromáticos heterocíclicos.

20 Naturalmente, estos sustituyentes también pueden es-
tar unidos a núcleos aromáticos.

Son ejemplos de este grupo general de compuestos los
siguientes:

bis-hidroximetil-urea

25 bis-hidroximetil-etilenurea

bis-hidroximetil-oxamida

diamida de ácido bis-hidroximetil-succínico

diamida de ácido bis-metoximetil-adípico

diamida de ácido bis-hidroximetil-sebácico

30 hidroximetilbenzamida



379775

1 diamida de ácido bis-hidroximetil-tereftálico
amida de ácido hidroximetilbenzosulfónico
tetra-(hidroximetil)melamina
hexa-(metoximetil)melamina

5 La lista anterior presenta los grupos más importan-
tes de compuestos que han de ser utilizados como componen-
tes B₁. Sin embargo, las posibilidades no están limitadas
a ellos; también es posible utilizar, por ejemplo, los co-
rrespondientes derivados de hidrazidas de ácido cianúrico,
10 derivados de guanidina, aminopirimidinas y similares.

Para otras posibilidades, remitimos a la bibliogra-
fía relativa a las resinas de condensación, v.g. Houben-
Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4ª edición, vo-
lumen 14/2, pág. 193 a 402, "Polyadditions- bzw. Konden-
sationsprodukte von Carbonyl- und Thiocarbonylverbindun-
gen".

Los siguientes ejemplos describen la producción de
los nuevos condensados mixtos y la producción de materiales
de copia empleando los mismos. A pesar de su gran número,
20 el alcance del presente invento no es limitado en modo al-
guno por los mismos.

Para una mejor identificación de los condensados mix-
tos, además del resultado del análisis elemental, se da
la proporción molecular - calculada a partir de los valo-
res obtenidos en el análisis -en muchos ejemplos en los
25 que el compuesto diazo y el componente B₁ toman parte en
la estructura del producto. Esta proporción se calcula te-
niendo en cuenta algunas hipótesis simplificadas. Aunque
estas indicaciones no pueden determinar ni determinan la
estructura exacta de los condensados mixtos de este inven-
30



379775

1 to, son suficientes para identificar los productos de condensación que son reproducibles en sus características.

5 Como se ha mencionado antes, en muchos casos las condiciones de condensación, en particular las cantidades empleadas, son importantes para la posterior identificación. Los ejemplos contienen toda la información necesaria para la preparación de los condensados mixtos.

10 En los ejemplos, las partes en peso y las partes en volumen están relacionadas entre sí como gramos a mililitros. Los porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario. Las temperaturas son grados centígrados. En los valores del análisis, N significa el contenido total en nitrógeno y ND el nitrógeno diazo.

15 Normalmente, no se insiste demasiado en un secado completo de los productos de condensación, de forma que los productos obtenidos pueden contener pequeñas cantidades de agua o de agente de condensación. Además, en algunos casos pueden ser arrastradas cantidades variables de sales metálicas durante la precipitación. No obstante, 20 los contenidos de los productos en sustancia activa pueden ser determinados fácilmente por los valores del análisis.

25 El término "condensado crudo" utilizado en los ejemplos significa, en general, la mezcla de condensación cruda obtenida durante la condensación, que normalmente también contiene el medio de condensación.

30 Para una mejor orientación, los compuestos diazo A(-D)_n y los componentes B₁ utilizados para la preparación de los condensados mixtos contenidos en el material de reproducción de este invento, están señalados en la siguiente Tabla I mediante números. En los ejemplos, se hace re-

379775



MAY 1970

1 referencia a estos números.

TABLA I

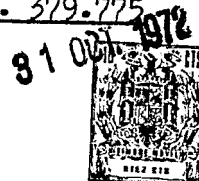
Compuestos diazo

- 5 Diazo 1: sal de difenilamino-4-diazonio
- 5 Diazo 2: sal de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio
- Diazo 3: sal de 4'-metoxi-difenilamino-4-diazonio
- Diazo 4: sal de 2'-carboxi-difenilamino-4-diazonio
- Diazo 5: sal de 2,4',5-trietoxi-difenil-4-diazonio
- 10 Diazo 6: sal de 4-(4-metil-fenilmercapto)-2,5-dimetoxi-benzodiazonio
- Diazo 7: sal de 2,5-dimetoxi-4-fenoxi-benzodiazonio
- Diazo 8: sal de 4-(2,5-dietoxi-benzoilamino)-2,5-dietoxi-benzodiazonio
- Diazo 9: sal de 3-metoxi-difenilen-óxido-2-diazonio
- 15 Diazo 10: sal de 4-[N-metil-N-naftil-(1)-metilamino]benzodiazonio
- Diazo 11: ácido 4-diazo-difenilamino-3-carboxílico (sal interna)
- Diazo 12: sal de 2,5-dimetoxi-4-(N-metil-N-fenilmercapto-acetilamino)benzodiazonio
- 20 Diazo 13: sal de 4-[N-metil-N-(β -fenil-mercaptoetil)-amino]benzodiazonio

Componentes B₁

- 25 N^o 1: diamida de ácido N,N'-dimetilol-succínico
- N^o 2: hexa-metoximetil-melamina
- N^o 3: N,N'-dimetilol-urea
- N^o 4: diamida de ácido N,N'-dimetilol-tereftálico
- N^o 5: 2,6-dimetilol-4-metil-fenol
- 30 N^o 6: 2,6-dimetilol-4-metil-anisol

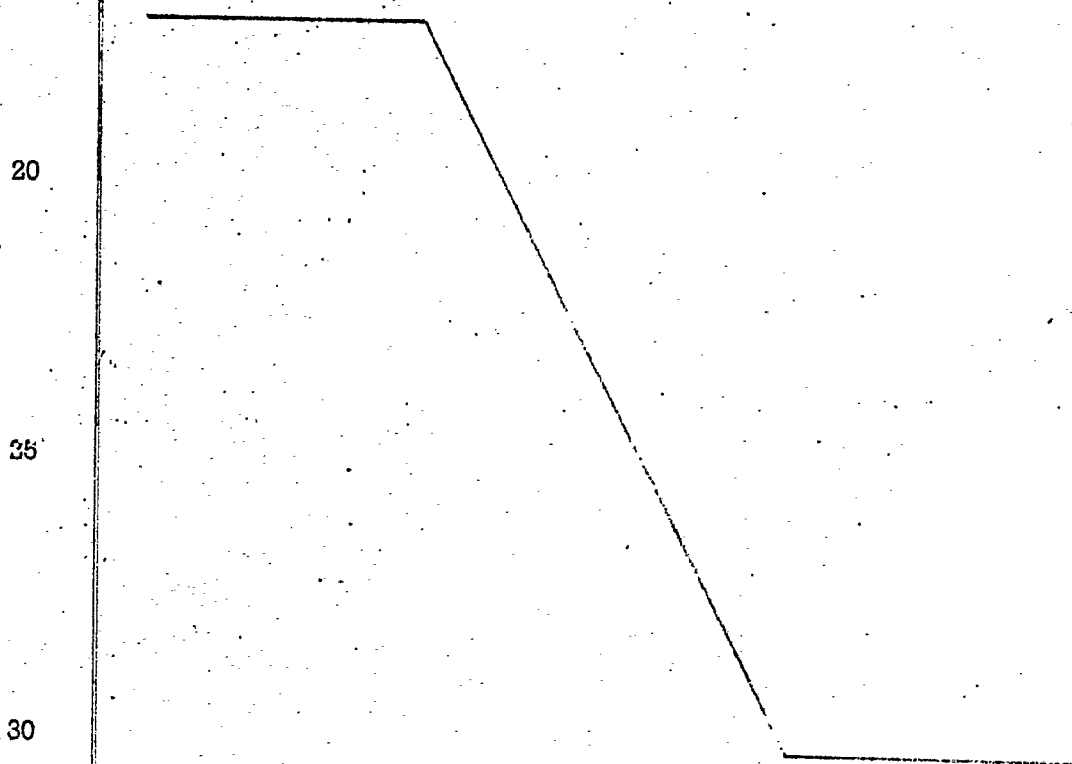
379775



- 1 Nº 33: 2,6-bis-(metoximetil)-4-metil-fenol
- Nº 34: éter 4,4'-bis-(etoximetil)-difenílico
- Nº 35: éter 4,4'-bis-(hidroximetil)difenílico
- Nº 36: N,N'-dimetilol-oxamida
- 5 Nº 37: diamida de ácido N,N'-dimetilol-adípico
- Nº 38: trimetilolcitramida.

EJEMPLOS 1 a 21

10 En los siguientes ejemplos, se muestran las propiedades oleofílicas de buenas a excelentes de los productos de exposición de 20 de los nuevos productos de condensación, cuando se aplican a una película de acetato de celulosa superficialmente saponificado, en combinación con una mayor fotosensibilidad en comparación con los condensados de formaldehído puro. Las composiciones de los productos de condensación y de las soluciones de revestimiento utilizadas se encuentran en la siguiente Tabla II.



379775

379775



1

TABLA II

Ej.	Condensado mixto (CM)			Solución de revestimiento				
	Compuesto diazo A(-D) _n	Componente B ₁	CH ₂ O	Separado como ZnCl ₂	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM (aprox.)	% CM	Otros aditivos	Disolvente
5	Diazo 3, HSO ₄ ⁻	4	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	C:N = 23,6:5	1,2	-	EMMEG/DMF/H ₂ O 5:3:8
	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	5	-	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1:1	1,65	-	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 8:2
	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	7	-	Cl ⁻	1:1,1	1,0	-	EMMEG
	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	6	-	Cl ⁻	1:1,1	1,0	-	H ₂ O
	Diazo 1, HSO ₄ ⁻	9 + 11	-	Cl ⁻	exceso de 9,6 átomos C por grupo N ₂	0,8	-	H ₂ O
10	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	-	Cl ⁻	1:2,4	1,65	-	EMMEG
	Diazo 4, H ₂ PO ₄ ⁻	8	-	Cl ⁻	1:1,1	1,0	-	EMMEG
	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	13	-	Cl ⁻	exceso de 10,6 átomos C por grupo N ₂	1,0	-	H ₂ O
15	Diazo 1, HSO ₄ ⁻	19	-	Cl ⁻	1:0,716	0,92	-	EMMEG
	Diazo 1, HSO ₄ ⁻	18	+	Cl ⁻	1:0,9	0,5	-	EMMEG
	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	13	+	condensado crudo	1:0,2	2,0	-	H ₂ O
	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	-	Cl ⁻	1:1,05	a) 0,1	2 moléculas de H ₃ PO ₄ / grupo diazo	H ₂ O
20	Diazo 1, HSO ₄ ⁻	-	+	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	-	b) 0,1	1/2 molécula de ZnCl ₂ /grupo diazo	H ₂ O
	Diazo 1, H ₂ PO ₄ ⁻ +	16	-	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1:2	0,1	-	H ₂ O
	Diazo 7, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	20	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:1,18	1,2	-	H ₂ O
	Diazo 7, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	20	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:1,5	2,0	-	H ₂ O
	Diazo 8, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	12	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,4	2,0	-	H ₂ O
	Diazo 9, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	12	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,625	2,0	-	H ₂ O
	Diazo 2, Cl ⁻	15	+	Cl ⁻	1:5,4 (ver preparación)	1,0	-	H ₂ O
	Diazo 6, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	12	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,7	1,0 ó 0,1	-	H ₂ O
	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	15	+	Cl ⁻	exceso de 17 átomos C por grupo N ₂	1,0	-	H ₂ O

EMMEG = éter monometílico de etilenglicol.
DMF = dimetilformamida.

379775

1

TABLA II

Condensado mixto (CM)						
Ej.	Compuesto diazo A(-D) _n	Componente B ₁	CH ₂ O	Separado como	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM (aprox.)	%
5	1 Diazo 3, HSO ₄ ⁻	4	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	C:N = 23,6:5	1,
	2 Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	5	-	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1:1	1,
	3 Diazo 2, HSO ₄ ⁻	7	-	Cl ⁻	1:1,1	1,
	4 Diazo 2, HSO ₄ ⁻	6	-	Cl ⁻	1:1,1	1,
	5 Diazo 1, HSO ₄ ⁻	9 + 11	-	Cl ⁻	exceso de 9,6 átomos C por grupo N ₂	0,
10	6 Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	-	Cl ⁻	1:2,4	1,
	7 Diazo 4, H ₂ PO ₄ ⁻	8	-	Cl ⁻	1:1,1	1,
	8 Diazo 2, HSO ₄ ⁻	13	-	Cl ⁻	exceso de 10,6 átomos C por grupo N ₂	1,
	9 Diazo 1, HSO ₄ ⁻	19	-	Cl ⁻	1:0,716	0,
15	10 Diazo 1, HSO ₄ ⁻	18	+	Cl ⁻	1:0,9	0,
	11 Diazo 2, HSO ₄ ⁻	13	+	condensado crudo	1:0,2	2,
	12 Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	-	Cl ⁻	1:1,05	a) 0 b) 0
20	13 Diazo 1, HSO ₄ ⁻	-	+	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	-	0,
	14 Diazo 1, H ₂ PO ₄ ⁻ +	16	-	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1:2	1,
	15 Diazo 7, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	20	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:1,18	2,
	16 Diazo 7, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	20	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:1,5	2, 0,
	17 Diazo 8, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	12	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,4	2,
25	18 Diazo 9, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	12	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,625	1,
	19 Diazo 2, Cl ⁻	15	+	Cl ⁻	1:5,4 (ver preparación)	1, 0,
	20 Diazo 6, Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	12	-	Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,7	1,
	21 Diazo 2, HSO ₄ ⁻	15	+	Cl ⁻	exceso de 17 átomos C por grupo N ₂	1,

30

EMMEG = éter monometílico de etilenglicol.

DMF = dimetilformamida.

775

379775



TABLA II

usado mixto (CM)		Solución de revestimiento				
ente	CH ₂ O	Separado como	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM (aprox.)	% CM	Otros aditivos	Disolvente
-		Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	C:N = 23,6:5	1,2	-	EMMEG/DMF/H ₂ O 55:37:8
-		H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1:1	1,65	-	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH 8:2
-		Cl ⁻	1:1,1	1,0	-	EMMEG
-		Cl ⁻	1:1,1	1,0	-	H ₂ O
11	-	Cl ⁻	exceso de 9,6 átomos C por grupo N ₂	0,8	-	H ₂ O
-		Cl ⁻	1:2,4	1,65	-	EMMEG
-		Cl ⁻	1:1,1	1,0	-	EMMEG
-		Cl ⁻	exceso de 10,6 átomos C por grupo N ₂	1,0	-	H ₂ O
-		Cl ⁻	1:0,716	0,92	-	EMMEG
+		Cl ⁻	1:0,9	0,5	-	EMMEG
+		condensado crudo	1:0,2	2,0	-	H ₂ O
-		Cl ⁻	1:1,05	a) 0,1	2 moléculas de H ₃ PO ₄ / grupo diazo	H ₂ O
				b) 0,1	1/2 molécula de ZnCl ₂ /grupo diazo	H ₂ O
+		Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	-	0,1	-	H ₂ O
-		H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1:2	1,2	-	H ₂ O
-		Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:1,18	2,0	-	H ₂ O
-		Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:1,5	2,0 0,1	-	H ₂ O
-		Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,4	2,0	-	H ₂ O
-		Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,625	1,0	-	H ₂ O
+		Cl ⁻	1:5,4 (ver preparación)	1,0 ó 0,1	-	H ₂ O
-		Cl ⁻ · $\frac{ZnCl_2}{2}$	1:0,7	1 ó 0,1	-	H ₂ O
+		Cl ⁻	exceso de 17 átomos C por grupo N ₂	1,0	-	H ₂ O

de etilenglicol.



379775

1 En el caso de soluciones de revestimiento puramente
acuosas, el revestimiento puede efectuarse a muñequilla,
mientras que las soluciones que contienen predominantemen-
te disolventes orgánicos son aplicadas mediante una pla-
5 ca giratoria. Para el secado se utiliza aire caliente.
Después de la exposición del tipo de imagen bajo un original
negativo, el material se revela, por ejemplo enjugándolo
con agua o con una de las soluciones reguladoras conocidas
de componentes de copulación solubles en agua, v.g. los
10 de la serie de la pirazolona. El material es después entin-
tado con tinta grasa, aceptando la tinta los productos de
exposición. En algunos casos, también es posible reforzar
la imagen mediante lacas, v.g. las lacas en emulsión habita-
les. En todos los casos, las propiedades oleofílicas de los
15 productos de exposición de los nuevos condensados diazo son
superiores a las de los condensados de formaldehído de los
correspondientes compuestos diazo hasta ahora conocidos.

Este hecho es ilustrado mediante las siguientes com-
paraciones:

20 Los condensados con formaldehído de Compuestos Dia-
zo 1 y 2, producidos en ácido fosfórico en la forma des-
crita en el Ejemplo 1 de la patente estadounidense
nº 3.311.605 y en el Ejemplo 1 de la patente estadounidense
nº 3.406.159, respectivamente, dan productos de exposición
25 con poca receptividad de la tinta o que no aceptan la tin-
ta en absoluto, cuando son revestidos y procesados en la
forma antes descrita.

Agregando ácido fosfórico a la solución de revesti-
miento, se obtienen resultados aún peores.

30 En contraposición a ésto, los nuevos productos de

379775



1 condensación producidos en ácido fosfórico, v.g. los de
los Ejemplos 2 a 4, 6, 8, 10, 14, 19 y 21, poseen una recep-
tividad de la tinta de buena a excelente en las zonas de
imagen. Las buenas propiedades oleofílicas no se pierden
5 por adición de ácido fosfórico a las soluciones de revesti-
miento. Las soluciones de revestimiento utilizadas en los
Ejemplos 3 a 15, por ejemplo, pueden contener dos moléculas
de ácido fosfórico por grupo diazo sin que se produzca una
reducción significativa de la receptividad de la tinta de
10 los productos de exposición. En el Ejemplo 21, se encuen-
tran presentes 10 moléculas de ácido fosfórico por grupo
diazo. Un efecto similar es indicado también en el Ejem-
plo 11 en el que se utiliza para el revestimiento un con-
densado crudo producido en ácido fosfórico, sin separación
15 del agente de condensación.

También se ha demostrado en estos ejemplos que la
incorporación de pequeñas cantidades de componente B₁ es
suficiente para producir un efecto apreciable de acuerdo
con el invento. Este efecto se produce incluso en el caso
20 de una incorporación de solamente 0,15 moles de componente
B₁ por mol de compuesto diazo, aunque no se obtienen en
este caso los resultados óptimos.

Los Ejemplos 12, 13, 16 y 19 muestran la superiori-
dad de los nuevos productos de condensación en comparación
25 con los condensados de formaldehído preparados en ácido sul-
fúrico y precipitados en forma de sal doble con cloruro de
cinc, cuya forma es preferida en la actualidad como diazo-
resinas. Incluso con soluciones al 0,1 % en peso de los
nuevos condensados mixtos (Ejemplo 12) y la adición de 2 mo-
30 léculas de ácido fosfórico por grupo diazo, se obtienen for-

379775

-72 -



1 mas de impresión de buena receptividad de la tinta, a partir
de las cuales pueden obtenerse copias en las prensas de
offset convencionales. Cuando se utiliza una solución al
0,1 % en peso del correspondiente condensado con formalde-
5 hido (Ejemplo 13) y se procesa de la misma forma, no se con-
sigue una receptividad de la tinta significativa. Solamente
se consigue una receptividad de la tinta moderadamente sa-
tisfactoria aumentando la concentración de este compuesto
diazó hasta muchas veces esta cantidad.

10 La preparación y composición de los condensados mix-
tos utilizados en los Ejemplos 1 a 21 se describe con deta-
lle a continuación:

EJEMPLO 1

15 Se disuelven 17,75 partes en peso de sulfato de
4-metoxi-difenilamino-4'-diazonio (91 %) (Diazó 3, sulfa-
to, Tabla I) en 150 partes en volumen de ácido fosfórico
al 86 %. Se introducen 11,2 partes en peso de diamida de
ácido dimetilol-tereftálico (Componente B₁, N^o 4, Tabla I)
en forma de un polvo fino en la solución, con intensa agi-
20 tación y la condensación se efectúa durante 21 horas a la
temperatura ambiente. El condensado crudo se disuelve en
1000 partes en volumen de agua a 40°C y el producto de con-
densación se precipita después de la solución agregando
200 partes en volumen de solución de cloruro de cinc al
50 %. Se separa la sal doble, se disuelve en 500 partes en
25 volumen de agua a 50°C y se precipita de nuevo mediante la
adición de cloruro de cinc. Rendimiento: 26,8 partes en pe-
so (C, 46,6 %; N, 11,5 %). Según el análisis, el producto
contiene los elementos N y C en una proporción de 5:23,6.

30

379775

-73-



EJEMPLO 2

1
5
10
15
20

Se disuelven 6,5 partes en peso de fosfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, fosfato, Tabla I) en 60 partes en volumen de ácido fosfórico al 86,7 %, a 40°C. La solución se enfría a la temperatura ambiente y se añade rápidamente, con agitación, una solución de 3,4 partes en peso de 2,6-dimetilol-4-metilfenol (Componente B₁, nº 5, Tabla I) en 7 partes en volumen de N-metilpirrolidona. La mezcla se enfría hasta tal punto que la temperatura de la misma no pase de 50°C. Después la mezcla se condensa durante 2 horas a 40°C. Se obtiene un condensado crudo soluble en agua sin dejar residuo. Para precipitar el producto de condensación, la mezcla de condensación cruda se agita en 1000 partes en volumen de isopropanol, se filtra el precipitado con succión, se lava dos veces con 200 partes en volumen de isopropanol y se seca. Rendimiento: 7,5 partes en peso. Se obtiene el fosfato ácido de un condensado que, según el análisis, tiene un contenido en exceso de unos 9 átomos de carbono por grupo diazo, en comparación con el compuesto diazo no condensado. Por lo tanto, se condensa alrededor de 1 mol del segundo componente por mol de compuesto diazo. (C, 47,3 %; N, 7,6 %; ND, 5,1 %; P, 9,4 %; relación atómica: 21,7:3:2:1,67).

EJEMPLO 3

25
30

Se disuelven 32,3 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamine-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 100 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Se añaden, con agitación, 19,4 partes en peso de bis-(hidroximetil)areno (Componente B₁, nº 7, Tabla I) en pequeñas porciones a la temperatura ambiente y se realiza la condensa-

379775



1
5
10
15
20
25
30

ción durante 25 horas a la temperatura ambiente.

El condensado crudo se disuelve en 1000 partes en volumen de agua, obteniéndose una solución algo turbia, que se clarifica mediante filtración a presión. El cloruro del producto de condensación precipita calentando el filtrado a 70°C y agregando 220 partes en volumen de ácido clorhídrico (ácido clorhídrico al 36 % diluído con el mismo volumen de agua). Para purificar, se repite la precipitación en la misma forma. Rendimiento: 33,8 partes en peso. Según el análisis, el producto de condensación tiene un contenido en exceso de unos 13 átomos de carbono por grupo diazo, en comparación con el compuesto diazo no condensado. Esto corresponde a una relación de aproximadamente 1,1 moles de segundo componente por mol de compuesto diazo. (C, 65,0 %; N, 8,7 %; Cl, 9,2 %; relación atómica: 26,1:3:1,25).

EJEMPLO 4

Se disuelven 17,8 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 55 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Después se añaden lentamente, con agitación, 10 partes en peso de 4-metil-2,6-bis-(hidroximetil)anisol (Componente B₁, nº 6, Tabla I) finamente pulverizado. La agitación se prosigue durante 5 horas a la temperatura ambiente y durante 8,5 horas a 40°C y después la masa se deja en reposo durante 30 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de condensación se disuelve en 300 partes en volumen de agua (solución transparente) y el condensado se precipita con agitación a +5°C con 150 partes en volumen de solución saturada de sal común. El precipitado se separa y se reprecipita de

379775



1 la misma forma. Se obtienen 18,7 partes en peso de un pro-
ducto de condensación pegajoso que, según el análisis, tie-
ne un contenido en exceso de 11,2 átomos de carbono por gru-
po diazo, en comparación con el compuesto diazo no conden-
5 sado. Esto corresponde a una relación de 1,1 moles aproxi-
madamente de segundo componente por mol de compuesto diazo.
(C, 60,3 %; N, 8,7 %; Cl, 10,2 %; relación atómica: 24,2:3:
1,38).

EJEMPLO 5

10 Se disuelven 15,42 partes en peso de sulfato de di-
fenilamino-4-diazonio (95 %) (Diazo 1, sulfato, Tabla I)
en 100 partes en volumen de ácido metanosulfónico (90 %).
Después se añaden con agitación 6,8 partes en peso de 1,5-
bis-(acetoximetil)naftaleno (Componente B₁, nº 11, Tabla I)
15 finamente pulverizado. Después de condensar durante 1,5 ho-
ras a la temperatura ambiente, el condensado crudo es capaz
de formar una solución transparente en agua. A continuación
se introducen en la mezcla, con agitación, 4,15 partes en
peso de 1,3-dimetil-4,6-dimetilol-benceno (Componente B₁,
20 nº 9, Tabla I) y se prosigue la condensación durante otros
45 minutos a la temperatura ambiente. El condensado crudo
se disuelve en 500 partes en volumen de agua (solución
transparente). El producto de condensación es precipitado
a +10°C mediante la adición de 200 partes en volumen de
25 ácido clorhídrico (ácido al 36,5 % diluido con el mismo vo-
lumen de agua). Para purificar, el producto se disuelve en
agua y se precipita de nuevo, en forma de cloruro, mediante
la adición de ácido clorhídrico. Rendimiento: 14,5 partes
en peso.

30 Según el análisis, el producto de condensación tie-



379775

1 ne un contenido en exceso de 10,7 átomos de carbono por grupo diazo, en comparación con el compuesto diazo no condensado. (C, 67,2 %; N, 10,4 %; relación atómica: 22,6:3).

EJEMPLO 6

5 Se disuelven 32,4 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 320 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. A una temperatura interna inicial de 25°C, se introducen, con agitación, 44,5 partes en peso de 1,3-di-isopropil-4,6-
10 dimetilol-benceno (Componente B₁, nº 10, Tabla I) en forma muy finamente pulverizada. La agitación se prosigue durante 1 hora sin calentar y después se realiza la condensación durante 20 horas a +40°C. Se obtiene un condensado crudo que forma una solución transparente en agua.

15 El producto de condensación se precipita de la solución acuosa del condensado crudo mediante ácido clorhídrico, se disuelve de nuevo en agua para su purificación y se reprecipita con ácido clorhídrico. Rendimiento: 64 partes en peso (C, 68,2 %; N, 5,1 %; relación atómica: 46,8:3).
20 Puede deducirse del resultado del análisis que se incorporan alrededor de 2,4 moles del segundo componente por mol de compuesto diazo.

EJEMPLO 7

25 A la temperatura ambiente y con agitación, se agregan con precaución 2,8 partes en peso de bis-(acetoximetil)-dureno (Componente B₁, nº 8, Tabla I) a una solución de 3,4 partes en peso de fosfato de 2'-carboxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 4, fosfato, Tabla I) en 20 partes en volumen de ácido metanosulfónico al 90 % y se prosigue la agitación durante 24 horas a la temperatura ambiente. Con objeto
30



379775

1 de aislar el producto de reacción, la mezcla de condensa-
ción transparente se agita en 250 partes en volumen de
agua. El precipitado se separa por succión, se lava con
250 partes en volumen de agua, de nuevo se disuelve a 50°C
5 en 250 partes en volumen de agua y se reprecipita mediante
la adición de 50 partes en volumen de ácido clorhídrico al
18 %. La filtración del precipitado es mejorada calentando
la suspensión brevemente a 80°C y enfriando de nuevo. El
producto se separa por succión, se lava con ácido clorhí-
10 drico 1 N y se seca a 35°C. El rendimiento es 3,7 partes
en peso. (C, 64,0 %; N, 8,5 %; relación atómica: 26,3:3).
Según el análisis, el condensado mixto contiene alrededor
de 1,1 moles del segundo componente por mol de compuesto
diazó.

15

EJEMPLO 8

20

25

30

Se disuelven 33,2 partes en peso de sulfato de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Ta-
bla I) (97,5 %) en 100 partes en volumen de ácido fosfóri-
co al 86 %. Durante 15 minutos se añaden gota a gota, con
agitación, 25,9 partes en peso de óxido de metoximetil-dife-
nilo (véase la composición más adelante) (Componente B₁,
nº 13, Tabla I). Se obtiene un condensado crudo transparen-
te que se agita durante 1,5 horas más a la temperatura am-
biente y después durante 6 horas a 40°C. El condensado se
disuelve en 500 partes en volumen de agua y la solución se
clarifica de una ligera turbidez por filtración. El pro-
ducto de condensación es precipitado mediante ácido clorhí-
drico. También puede utilizarse sal común para la precipita-
ción. Si ha de obtenerse un producto que esté prácticamente
exento de ácido fosfórico, es aconsejable reprecipitar el



379775

1 producto de la misma forma. Rendimiento: 37,6 partes en pe-
 so. Según el análisis, el producto de condensación tiene un
 contenido de 16 átomos de carbono más por molécula de diazo
 que el compuesto diazo no condensado. (C, 61,7 %; N, 7,4 %;
 5 Cl, 9,3 %; relación atómica: 29,2:3:1,5).

El óxido de metoximetil-difenilo utilizado tiene
 la siguiente composición:

	éter difenílico	1,3 %
	éter mono-o-(metoximetil)difenílico	2,2 %
10	éter mono-p-(metoximetil)difenílico	11,8 %
	componente monometoximetílico similar desconocido	3,9 %
	éter o,p'-di-(metoximetil)difenílico	21,9 %
	éter p,p'-di-(metoximetil)difenílico	47,3 %
	éter tri-(metoximetil)difenílico	1,3 %
15	éter tetra-(metoximetil)difenílico	9,5 %

Quando se introduce óxido de metoximetil-difenilo
 en el ácido en ausencia de compuesto diazo, se disuelve
 inicialmente con intensa agitación. Transcurridos desde al-
 gunos segundos a algunos minutos, precipita un condensado
 20 que es insoluble en el ácido y en agua hirviendo.

Se obtiene un condensado mixto que forma productos
 de exposición con las mismas propiedades oleofílicas susti-
 tuyendo el sulfato de Diazo 2 por una cantidad equimolecu-
 lar del sulfato de Diazo 1, en un procedimiento por lo de-
 25 más idéntico. No obstante, el condensado mixto que contiene
 el Diazo 2 forma capas de reproducción de mayor capacidad
 de almacenamiento.

EJEMPLO 9

30 Se disuelven 4,65 partes en peso de sulfato de di-
 fenilamino-4-diazonio (Diazo 1, sulfato, Tabla I) (95 %)



379775

1 en 600 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Des-
pués se disuelven 4,65 partes en peso de 1,4-bis-(α -hidro-
xibencil)benceno (Componente B₁, nº 19, Tabla I) en 30 par-
tes en volumen de ácido acético glacial, que se calienta
5 suficientemente para producir la disolución. La solución
caliente en ácido acético se vierte después sobre la solu-
ción de diazo mientras se agita fuertemente. La condensa-
ción se efectúa a la temperatura ambiente durante un periodo
de 21 horas. La mezcla de condensación se disuelve después
10 en 2000 partes en volumen de agua, se filtra hasta que es
transparente y se precipita agregando 300 partes en volu-
men de ácido clorhídrico concentrado. Se separa el preci-
pitado, se disuelve a 60°C en 500 partes en volumen de agua,
se filtra y se precipita mediante la adición de 50 partes
15 en volumen de solución 6 N de ácido clorhídrico en agua. El
producto que precipita se reprecipita una vez más de la mis-
ma forma. Así se obtienen 4,8 partes en peso del cloruro del
producto de condensación. Según el análisis, la proporción
C:N:Cl es de 26,6:3:1,05. Esto corresponde a una relación
20 de 0,73 moles aproximadamente del segundo componente por
mol de compuesto diazo. (C, 69,2 %; N, 9,1 %; Cl, 8,1 %).

EJEMPLO 10

Se disuelven 30,84 partes en peso de sulfato de di-
fenilamino-4-diazonio (95 %) (Diazo 1, sulfato, Tabla I)
25 en 1000 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Des-
pués se añade gota a gota, con agitación a lo largo de 1 ho-
ra, una solución de 18,4 partes en peso de benzohidrol (Com-
ponente B₁, nº 18, Tabla I) en 200 partes en volumen de
ácido acético glacial. La condensación se realiza durante
30 24 horas a la temperatura ambiente. Se obtiene un condensa-

379775



1340

1 do crudo transparente que se disuelve en agua sin dejar re-
siduo. La mitad del condensado crudo se introduce en 2500
partes en volumen de agua calentada a 40°C. El producto de
condensación forma inicialmente una solución transparente
5 y cristaliza en forma de pequeños copos al enfriar. Rendi-
miento: 21,9 partes en peso. (C, 56,6 %; N, 8,1 %; P, 8,9 %;
relación atómica: 24,5:3:1,5).

Según el análisis, el producto de condensación tiene
un contenido de 12,5 átomos de carbono más por grupo diazo
10 que el compuesto no condensado. Esto corresponde a una rela-
ción de alrededor de 1 mol de segundo componente por mol de
compuesto diazo.

La otra mitad del condensado crudo se mezcla con
1,5 partes en peso de paraformaldehído y se condensa durante
15 20 horas a la temperatura ambiente. El condensado crudo se
disuelve en 2000 partes en volumen de agua y se clarifica
por filtración de una ligera turbidez. Puede separarse de
la manera conocida en forma de sal doble con cloruro de cinc.
Rendimiento: 22,9 partes en peso. (C, 59,9 %; N, 8,5 %;
20 relación atómica: 24,6:3).

EJEMPLO 11

Para la preparación del condensado crudo, se intro-
ducen 11 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilami-
no-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 39,9 partes
25 en peso de ácido fosfórico al 86 % y la mezcla se enfría a
la temperatura ambiente. Después se introducen gota a gota
5,17 partes en peso de una mezcla de los éteres difenílicos
metoximetilados de la composición dada en el Ejemplo 8
(Componente B₁, nº 13, Tabla I) y la mezcla se agita duran-
te 1 hora.
30



379775

1 A continuación la mezcla se calienta a 40°C, se añe
de una mezcla de 22,1 partes en peso del mismo compuesto
diazó con 2,4 partes en peso de paraformaldehído y se efec-
túa la condensación durante 24 horas a 40°C. El condensado
5 crudo se utiliza directamente para la preparación de la com-
posición de revestimiento.

EJEMPLO 12

10 Para la preparación del producto de condensación
diazó, se disuelven 81 partes en peso de Diazo 2, sulfato
(Tabla I) en 500 partes en volumen de ácido fosfórico al
85 %, se introducen durante 15 minutos 61 partes en peso de
1,3-di-isopropil-4,6-dimetilol-benceno (Componente B₁, nº 10,
Tabla I) y la masa se condensa durante 39 horas a 40°C. La
mezcla de condensación, que forma una solución transparen-
15 te en agua, se disuelve después en 2500 partes en volumen
de agua y se reprecipita mediante la adición de 500 partes
en volumen de solución acuosa al 18 % de ácido clorhídrico.
Después de filtrar con succión y lavar con ácido clorhídri-
co 0,5 N, el producto se seca con aire. Rendimiento: 113 par-
20 tes en peso del cloruro del producto de condensación, (C,
66,2 %; N, 8,8 %; relación atómica: 26,3:3). De los resul-
tados del análisis, se deduce que el condensado contiene
alrededor de 1 mol de segundo componente por mol de compues-
to diazo.

EJEMPLO 13

25 Se obtiene diazo-resina en forma de sal doble con
cloruro de cinc condensando cantidades equimoleculares de
Diazo 1, sulfato (Tabla I) y formaldehído en ácido sulfúri-
co al 80 %, análogamente al procedimiento descrito en la
30 patente estadounidense nº 2.063.631.



379775

EJEMPLO 14

1
5
10
15
20
25
30

Se disuelven 4,84 partes en peso de fosfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, fosfato, Tabla I) y 4,4 partes en peso de fosfato de difenilamino-4-diazonio (Diazo 1, fosfato, Tabla I) en 300 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Después se agregan gota a gota, con intensa agitación, 6 partes en peso de 2,5-bis-(etoxi-metil)tiofeno (Componente B₁, nº 16, Tabla I). La mezcla se vuelve rojiza pero permanece transparente. La condensación se realiza durante 2,5 horas a la temperatura ambiente. El condensado crudo forma una solución transparente en agua.

Para precipitar el producto de reacción, la mezcla se introduce en isopropanol agitado fuertemente a unos 65°C y se enfria hasta la temperatura ambiente. El precipitado se filtra con succión, se lava a fondo con isopropanol y se seca. Rendimiento 10,9 partes en peso. Según el análisis, el producto de condensación, en forma de fosfato ácido, contiene los componentes 3-metoxi-4-diazo-difenilamina, 4-diazo-difenilamina y tiofeno en una relación de 0,7:0,3:2. (C, 46,9 %; N, 6,7 %; S, 10,1 %; OCH₃, 3,1 %; relación atómica: 24,6:3:1,98:0,73).

Cuando se introduce el 2,5-bis-(etoximetil)tiofeno en ácido fosfórico, en ausencia del compuesto diazo, se forma inmediatamente un homocondensado de este compuesto que es prácticamente insoluble en ácido y en agua.

EJEMPLO 15

Se disuelven 3,6 partes en peso de cloruro de 2,5-dimetoxi-4-fenoxy-benzodiazonio (Diazo 7, Tabla I) en forma de sal doble con 0,5 moles de cloruro de cinc (conteniendo

379775

- 83-



1 NaCl, N = 7,7 %) en 60 partes en volumen de ácido fosfórico
al 93 %. Se pasa aire seco a través de la solución hasta
que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Des-
pués se añaden 2,7 partes en peso de 1,3-di-isopropil-4,6-
5 di-(metoximetil)benceno (Componente B₁, nº 20, Tabla I) y
la masa se condensa durante 1 hora a la temperatura ambien-
te y durante 2 horas a 40°C. La mezcla de condensación se
disuelve en agua formando una solución transparente, y el
condensado se precipita con cloruro de cinc, se separa y se
10 seca. Rendimiento: 2,9 partes en peso (C, 57,6 %; N, 4,4 %;
relación atómica: 30,6:2). El análisis muestra que el con-
densado mixto contiene alrededor de 1,2 moles del segundo
componente por mol de compuesto de diazonio.

EJEMPLO 16

15 Se disuelven 3,6 partes en peso de la sal de diazo-
nio utilizada como material de partida en el Ejemplo 15
(Diazo 7, sal doble con cloruro de cinc, Tabla I) en 60 par-
tes en volumen de ácido metanosulfónico al 90 % y se hace
pasar aire seco a través de la solución hasta que cesa el
20 desprendimiento de cloruro de hidrógeno.

Después se introducen 2,7 partes en peso de 1,3-
di-isopropil-4,6-bis-(metoximetil)benceno (Componente B₁,
nº 20, Tabla I) y la masa se condensa durante 1 hora a la
temperatura ambiente y durante 2 horas a 40°C.

25 La mezcla se introduce en agua y se separa de los
componentes no disueltos mediante la adición de carbón acti-
vo, seguido de filtración con succión.

30 El producto de condensación se precipita del fil-
trado en forma de sal doble con cloruro de cinc. Rendimien-
to: 5,8 partes en peso. (C, 41,0 %; N, 2,7 %; relación ató-

379775

-84 -



1 mica: 35,3:2). Esto corresponde a un contenido de aproximadamente 1,5 moles del segundo componente por mol del compuesto diazo.

EJEMPLO 17

5 Se disuelven 1,75 partes en peso de cloruro de 4-(2,5-dietoxi-benzoilamino)-2,5-dietoxi-benzodiazonio (Diazo 8, Tabla I), en forma de sal doble con cloruro de cinc (N = 4,8 %) en 10 partes en volumen de ácido metanosulfónico al 90 % y se hace pasar aire seco a través de la mezcla hasta
10 que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Después se añaden 0,14 partes en peso de 1,4-bis-hidroximetilbenceno (Componente B₁, nº 12, Tabla I). Después de condensar durante 4 horas a la temperatura ambiente, la mezcla se diluye con agua, se filtra y el condensado se precipita
15 del filtrado mediante una solución de cloruro de cinc. Rendimiento: 2,2 partes en peso. (C, 25,2 %; N, 3,6 %; relación atómica: 24,5:3).

EJEMPLO 18

20 Se disuelven 0,78 partes en peso de cloruro de 3-metoxi-difenilen-óxido-2-diazonio, en forma de sal doble con 0,5 moles de cloruro de cinc (N = 7,2 %) (Diazo 9, Tabla I), en 10 partes en volumen de ácido metanosulfónico al 90 % y se hace pasar aire seco a través de la mezcla hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Después se añaden 0,14 partes en peso de 1,4-dimetilol-benceno
25 (Componente B₁, nº 12, Tabla I) y la condensación se efectúa durante 4 horas a la temperatura ambiente. El producto de condensación se precipita con cloruro de cinc. Rendimiento: 1,4 partes en peso. (C, 22,4 %; N, 2,9 %; relación atómica: 18:2). Del análisis puede deducirse que se incorporan
30

379775



18 MAY 1970

1 alrededor de 0,6 moles del segundo componente por mol de compuesto diazo.

EJEMPLO 19

5 Se obtiene un producto de condensación a partir de cloruro de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y formaldehído en la forma descrita en el Ejemplo 1 de la patente estado-unidense nº 3.406.159 y se separa en forma de un fosfato ácido que todavía contiene algo de ácido fosfórico (N, 9,3%; relación atómica C:N:P = 14:3:2,3).

10 El producto presenta un grado medio de condensación de 3 unidades aproximadamente de sal de metoxidifenilamino-diazonio por molécula, determinado para el compuesto diazoamínico con di-isobutilamina en benceno por el método crioscópico para la determinación de pesos moleculares.

15 Se disuelven 10 partes en peso del producto de condensación diazo en 85 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %. Se añaden gota a gota, durante 10 minutos, 5,7 partes en peso de éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico (Componente B₁, nº 15, Tabla I) y después la mezcla se condensa durante 20 horas sin calefacción adicional. La mezcla de condensación transparente, que forma una solución transparente en agua, se diluye con 100 partes en volumen de agua y después se añaden 330 partes en volumen de una solución acuosa saturada de sal común. El precipitado así formado se purifica disolviéndolo de nuevo en agua, reprecipitándolo con una 25 solución de sal común y después se seca el producto precipitado. Rendimiento: 8,1 partes en peso (C, 48,3 %; N, 4,3%; relación atómica: 39,4:3).

30 Según el análisis, el homocondensado diazo y el segundo componente se encuentran en el condensado mixto en



379775

1 una proporción molar de 1:5,4 aproximadamente.

EJEMPLO 20

5 Se disuelven 5 partes en peso de cloruro de 4-p-
tolilmercapto-2,5-dimetoxi-benceno, en forma de sal doble
con cloruro de cinc (N, 6,9 %) (Diazo 6, Tabla I) en 40 par-
tes en volumen de ácido sulfúrico al 80 % y se hace pasar
aire seco a través de la solución hasta que cesa el despren-
dimiento de cloruro de hidrógeno.

10 Se agregan a la solución, en porciones, 0,88 partes
en peso de 1,4-bis-(hidroximetil)benceno (Componente B₁,
nº 12, Tabla I), se agita la solución durante 1 hora a la
temperatura ambiente y después se deja en reposo durante la
noche. A continuación se vierte sobre 300 partes en volumen
de agua, se añaden 2 partes en peso de carbón activo para
15 eliminar una ligera turbidez y después la solución se fil-
tra por succión. Del filtrado transparente se precipita el
producto de condensación agregando cloruro de cinc y sal
común. Rendimiento: 5,4 partes en peso, secado al aire.
(C, 31,0 %; N, 3,5 %; relación atómica: 20,6:2). El conden-
sado contiene alrededor de 0,7 moles del segundo componente
20 por mol de compuesto diazo.

EJEMPLO 21

25 Se disuelven 32,3 partes en peso de sulfato de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Ta-
bla I) en 265 partes en peso de ácido fosfórico al 93 %. Se
añaden a la solución, gota a gota, 25,8 partes en peso de
éter 4,4'-bis-(metoximetil)difenílico (Componente B₁, nº 15,
Tabla I) y se efectúa la condensación durante 2 horas a
40°C. Se añaden 16 partes en peso de paraformaldehído a la
mezcla, que forma una solución transparente en agua, se pro-
30

379775



1 sigue la condensación durante 6 horas a 40°C y después la
mezcla se deja en reposo durante la noche. La mezcla, que
se disuelve en agua sin dejar residuo, se disuelve después
5 en agua y se añade una solución saturada de sal común. El
precipitado voluminoso que se forma se mantiene a 40°C du-
rante 1 hora, después se separa por succión lo más posible
y el contenido del filtro de succión, es decir una pasta
verde, se seca después sobre pentóxido de fósforo con lo
que el producto se convierte en una masa verde compacta con
10 un intenso olor a formaldehído. Rendimiento: 175 partes en
peso. (C, 16,4 %; N, 1,9 %; S, 0,45 %; P, 13,7 %; rela-
ción atómica: C:N:P = 30,2:3:9,7). En comparación con el
compuesto diazo no condensado, el condensado tiene un con-
tenido de 17 átomos de carbono más, aproximadamente.

15

EJEMPLOS 22 a 28

Los Ejemplos 22 a 28 muestran que, con el uso de
los nuevos productos de condensación también en presencia
de ácido fosfórico, se obtienen capas de reproducción que
son considerablemente menos sensibles a las huellas dacti-
20 lares durante la manipulación que las capas de reproducción
producidas de la misma forma pero utilizando los condensa-
dos conocidos con formaldehído de los compuestos diazo so-
lamente (el mismo anión y la misma adición de ácido fosfóri-
co).

25

Las soluciones de revestimiento dadas en la Ta-
bla III se aplican a un soporte de aluminio que ha sido do-
tado de aspereza con un cepillo de alambre metálico y tra-
tado previamente con ácido polivinilfosfónico de acuerdo con
la patente estadounidense nº 3.220.832. El revestimiento es
30 secado después con aire caliente.

379775

31 OCT.



1

La reducción de la sensibilidad a la humedad del material, que se pone de manifiesto en la sensibilidad a las huellas dactilares, implica naturalmente una reducción en la capacidad de revelado de la capa de reproducción con agua. Sin embargo, las soluciones acuosas de sales, que de preferencia contienen adicionalmente agentes humectantes o pequeñas adiciones de disolventes orgánicos, son generalmente adecuadas para el revelado.

5

10

Los reveladores utilizados en los ejemplos individuales se encuentran en la última columna de la Tabla III, que contiene los detalles de los ejemplos.

15

Revelador I significa: 100 partes en volumen de agua, 5 partes en peso de laurilsulfato sódico (50 %) (el resto es sulfato sódico) y 3 partes en peso de ácido tartárico.

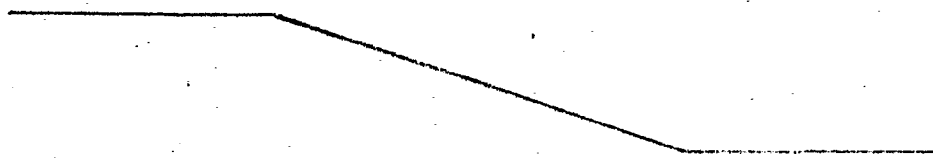
20

Revelador II significa: Revelador I al que se han agregado 2 partes en peso de alcohol bencílico.

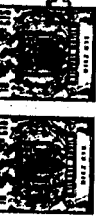
25

La producción de la copia indica que las capas de reproducción obtenidas con el uso de los nuevos productos de condensación son hasta cuatro veces más fotosensibles que las capas de reproducción obtenidas con el uso de condensados conocidos de formaldehído de los mismos compuestos diazo. Las zonas de imagen aceptan muy bien las tintas de impresión.

30



81 OCT



- 89 -
OCT. 1972

379775

379775

TABLA III

Combinación diazo (CD)

Combinación de revelador (CR)

Ej.	Compuesto diazo A(-D) _n	Componento B ₁	CH ₂ O	Separado en forma A(-D) _n a B ₁ de:	Proportión de en Cl ⁻ (aprox.)	% Cl ⁻	Color aditivos	Disolvente	Revelador
22		como en el Ejemplo 3				0,5	2 moléculas de H ₃ PO ₄ por grupo de diazo	EMERG	I
23		como en el Ejemplo 4				0,5	"	"	H ₂ O
24		como en el Ejemplo 5				0,4	"	"	I
25		como en el Ejemplo 6				0,8	"	"	II
26		como en el Ejemplo 7				0,5	"	"	I
27		como en el Ejemplo 9				0,46	"	"	I
28	Diazo 1, H ₂ PO ₄ ⁻	17	H ₂ PO ₄ ⁻ ·H ₃ PO ₄		1:1,52	0,8	1 molécula de HCl por grupo de diazo	EMERG/H ₂ O 96:4 p.e.v.	II

p.e.v. = partes en volumen

EMERG = éter monometílico de etilenglicol

POOR QUALITY

81 OCT.



- 89 -

OCT. 1972

379775

TABLA I

Condensado mixto (CM)

Ej.	Compuesto diazo A(-D) _n	Componento B ₁	CH ₂ O	Separado en forma de:	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM (aprox.)	% CM
5	22	-----	como en el	Ejemplo 3	-----	0,5
	23	-----	como en el	Ejemplo 4	-----	0,5
	24	-----	como en el	Ejemplo 5	-----	0,4
10	25	-----	como en el	Ejemplo 6	-----	0,8
	26	-----	como en el	Ejemplo 7	-----	0,5
	27	-----	como en el	Ejemplo 9	-----	0,46
15	28	Diazo 1, H ₂ PO ₄ ⁻	17	→ H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1:1,52	0,8

p.c.v. = partes en volumen

EMEG = éter monometílico de etilenglicol

20

25

30

POOR
QUALITY

DCT.



DCT. 1972

379775

TABLA III

Compuesto (CM)		Solución de revestimiento			
Separado en forma de:	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM ⁿ (aprox.)	% CM	Otros aditivos	Disolvente	Revelador
en el Ejemplo 3		0,5	2 moléculas de H ₂ PO ₄ por grupo diazo	EMMEG	I
en el Ejemplo 4		0,5	"	"	H ₂ O
en el Ejemplo 5		0,4	"	"	I
en el Ejemplo 6		0,8	"	"	II
en el Ejemplo 7		0,5	"	"	I
en el Ejemplo 9		0,46	"	"	I
	H ₂ PO ₄ · H ₃ PO ₄ 1:1,52	0,8	1 molécula de HCl por grupo diazo	EMMEG/H ₂ O 96:4 p.e.v.	II

en

co de etilenglicol

POOR QUALITY



379775

HASTA EL EJEMPLO 28

1
5
10
15
20
25
30

Se disuelven 4,4 partes en peso de fosfato de difenil-amino-4-diazonio (Diazo 1, fosfato, Tabla I) en 300 partes en volumen de ácido fosfórico al 96,5 %. Se vierte sobre la solución, agitando a fondo, una solución a ebullición de 4,0 partes en peso de 9,10-bis-metoximetil-antraceno (Componente B₁, nº 17, Tabla I) en 30 partes en volumen de ácido acético glacial. La condensación se realiza durante 1,5 horas sin calentar nuevamente. El condensado crudo es soluble en agua sin dejar residuo. Con objeto de aislar el producto de condensación, la mezcla de condensación se diluye con 150 partes en volumen de metanol y la solución se vierte, con agitación, sobre 2000 partes en volumen de isopropanol a unos 65°C. El precipitado se separa por filtración con succión, se lava con isopropanol y se seca. Rendimiento: 5,4 partes en peso. Según el análisis, el condensado tiene un contenido de 24,4 átomos de carbono más por molécula de compuesto diazo que el compuesto diazo no condensado; esto corresponde a unos 1,5 moles de segundo componente por mol de compuesto diazo. (C, 52,9 %; N, 5,1 %; P, 11,3 %; relación atómica: 36,4:3:3).

Los siguientes ejemplos muestran el amplio uso de los nuevos productos de condensación sobre diversos materiales de soporte y en varios procesos reprográficos.

Además de las ventajas de las propiedades oleofílicas mejoradas de los productos de exposición y de la mayor fotosensibilidad, que también aparecen repetidamente en los siguientes ejemplos, estos ejemplos muestran además las ventajas de los grupos individuales de los condensados mixtos.

379775



EJEMPLO 29

1 Una lámina de aluminio dotada de aspereza electrolí-
ticamente se recubre a muñequilla con una solución acuosa al
2 % en peso del cloruro de un producto de condensación prepa-
5 rado a partir de compuesto Diazo 2 y Componente B₁, nº 14,
Tabla I. Después de una exposición a la luz del tipo de ima-
gen a través de un negativo, la lámina es revelada enjugán-
dola con solución acuosa al 1,5 % de ácido fosfórico y es
entintada con tinta grasa. Se obtiene una forma de impresión
10 eficiente.

Análogamente, se obtiene una forma de impresión de
eficiencia similar aplicando la misma solución a una lámina
de aluminio granulada mecánicamente, que ha sido previamente
tratada en la forma conocida con un silicato alcalino.

15 En lugar de utilizar el cloruro del producto de con-
densación, también es posible emplear la correspondiente sal
doble con cloruro de cinc o sal doble con cloruro de cadmio.
El Revelador II es adecuado para el revelado.

20 El producto de condensación se prepara de la siguien-
te forma:

Se disuelven 30,2 partes en peso de sulfato de 3-meto-
xi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en
93,5 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Después
se añaden, con intensa agitación, 29,3 partes en peso de
25 éter 4,4-bis-acetoximetil-difenílico (Componente B₁, nº 14,
Tabla I) finamente pulverizado, se agita la mezcla durante
1,5 horas más sin calentar y finalmente se condensa durante
3,5 horas a 40°C. La mezcla de condensación transparente se
disuelve en 500 partes en volumen de agua (solución trans-
30 parente) y el cloruro del producto de condensación se pre-

379775



1 cipita a 40°C añadiendo gota a gota 220 partes en volumen
 de ácido clorhídrico (HCl al 36 % diluido con el mismo vo-
 lumen de agua). Para purificar, el precipitado se disuelve
 5 en agua templada y el cloruro se precipita de nuevo median-
 te la adición de ácido clorhídrico. El secado se realiza a
 30°C haciendo circular aire en una cámara secadora. Rendi-
 miento: 38,7 partes en peso. (C, 65,7 %; N, 8,1 %; Cl, 8,6%;
 relación atómica: 28,5:3:1,26).

EJEMPLO 30

10 Una lámina de aluminio, dotada de aspereza mediante
 cepillos metálicos y tratada previamente con ácido polivi-
 nilfosfónico según la patente estadounidense nº 3.220.832,
 se recubre con las siguientes soluciones de revestimiento
 y se seca la capa:

	1	2	3	4	5	6
condensado diazo-for- maldehído (partes en peso)*	0,4	-	-	-	0,04	0,13
condensado mixto (par- tes en peso)**	-	0,34	0,34	0,34	0,31	0,23
20 ácido fosfórico, mo- les por mol de grupos diazo	2,8	0	0,5	2,8	0,5	2,8

En todos los casos, la solución se realiza en 100 par-
 tes en volumen de éter monometílico de etilenglicol/acetato
 de butilo (8:2 partes en volumen)

25 * condensado con formaldehído del compuesto Diazo 2, clo-
 ruro, (Tabla I) en 2,8 moles de ácido fosfórico, por ana-
 logía al Ejemplo 1 de la patente estadounidense
 nº 3.406.159.

** el condensado mixto (cloruro) es el mismo que en el
 30 Ejemplo 29.



379775

1 Por exposición a una lámpara de arco de carbón tri-
 fásica, de 2,4 kw, bajo un original negativo y un prisma
 gris de 21 escalones, con unos incrementos de la densidad
 de 0,15, se obtiene la misma cantidad de escalones del pris-
 5 ma endurecidos en todos los casos de capas (evaluado des-
 pués del revelado y entintado con tinta grasa), cuando se
 emplean los siguientes tiempos de exposición:

	1	2	3	4	5	6
10 Duración de la expo- sición en unidades relativas	70	18	18	35	25	50

15 En el Caso 1, el revelador es agua, en los Casos 2 a
 6 se utiliza el Revelador II (véanse los Ejemplos 22 a 28).
 Con objeto de aumentar más la longitud de la tirada de im-
 presión, es posible reforzar las formas de impresión obteni-
 das de esta manera con lacas adecuadas, v.g. los productos
 descritos en las patentes estadounidenses núms. 3.313.233,
 especialmente en el Ejemplo 1 y 2.754.279.

20 Después de un almacenamiento de 8 semanas a 52°C,
 los materiales presensibilizados 1, 4 y 6 todavía pueden
 ser fácilmente procesados. Las capas que contienen menos
 ácido fosfórico o nada de ácido fosfórico, son menos alma-
 cenables bajo estas condiciones.

25 Para aumentar la tirada de impresión de las formas
 de impresión producidas a partir del material de reproduc-
 ción, también es posible proporcionar a la capa de repro-
 ducción un revestimiento de polímeros insolubles en agua
 como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense
 nº 3.136.637.

30 También es posible agregar además a estos revesti-
 mientos colorantes, pigmentos y compuestos diazo, v.g. los



379775

1 compuestos descritos en las patentes estadounidenses
núms. 3.180.732 y 3.175.906. Un método de trabajo corres-
pondiente se encuentra descrito en la solicitud de patente
estadounidense nº 652.024.

5 Como condensado mixto, también se puede utilizar un
producto preparado a partir de 1 mol de sulfato de 3-metoxi-
difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) y 1,5
moles de éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico (Componente
B₁, nº 15, Tabla I) análogamente al Ejemplo 29 y separado
10 como cloruro. En este caso, se requieren unos tiempos de ex-
posición todavía más cortos pero es necesaria la adición de
más ácido fosfórico para conseguir capas de la misma capa-
cidad de almacenamiento.

EJEMPLO 31

15 El soporte de aluminio utilizado en el Ejemplo 30,
previamente recubierto con ácido polivinilfosfónico, se re-
cubre con la siguiente solución:

- 20 1,25 partes en peso de un condensado crudo de cloruro
de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y formaldehi-
do en ácido fosfórico (relación molar, 1:1:2,8),
condensación durante 40 horas a 40°C,
10,0 partes en peso del producto de condensación des-
crito en el Ejemplo 8,
5,1 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %,
2400,0 partes en peso de éter monometílico de etilen-
25 glicol y
580,0 partes en peso de acetato de butilo.

El revestimiento se seca durante 2 minutos a 100°C.

La sensibilidad de la capa de reproducción a las hue-
llas dactilares durante la manipulación se reduce considera-
30



379775

1 blemente en comparación con la de una capa de reproducción
que contiene solamente el condensado crudo mencionado en
primer lugar y la fotosensibilidad de la nueva capa de re-
5 producción es algo más del doble de la de una capa que con-
tiene solamente el condensado crudo mencionado en primer
lugar. El revelado del material de reproducción expuesto
puede efectuarse con el Revelador II descrito en los Ejem-
plos 22 a 28. La forma de impresión puede ser lacada des-
pués con las lacas convencionales, v.g. las descritas en el
10 ejemplo anterior y de esta forma puede aumentarse más su
tirada.

El material de reproducción producido de acuerdo con
este ejemplo tiene una capacidad de almacenamiento muy bue-
na. Las placas conservadas durante 3 años en ausencia de la
15 luz a la temperatura ambiente (sin aire acondicionado) to-
davía pueden ser procesadas por el método anterior a formas
de impresión imprimibles.

EJEMPLO 32

Una hoja de impresión de papel, producida de acuerdo
20 con la descripción de la patente estadounidense nº 2.778.735,
se recubre a muñequilla con la siguiente solución y se seca.

Solución de revestimiento: 2 partes en peso del pro-
ducto de condensación mixto descrito en el Ejemplo 12 se
disuelven en 97 partes en peso de agua templada. La solu-
25 ción se hace reaccionar con 0,53 partes en peso de sulfito
sódico y se agita durante 1 hora. La solución algo turbia
se emplea directamente para revestir el soporte.

Después de exposición del tipo de imagen del mate-
rial de reproducción y revelado con agua, se obtiene una
30 imagen muy satisfactoriamente oleofílica, que acepta bien la



379775

1 tinta grasa. Las zonas de imagen presentan mejores propie-
dades oleofílicas que las obtenidas siguiendo el mismo mé-
todo de trabajo y empleando una diazo-resina comercial (sul-
fato de difenilamino-4-diazonio condensado en ácido sulfú-
5 rico al 80 % con formaldehído y precipitado como sal doble
con cloruro de cinc).

EJEMPLO 33

Una lámina de aluminio dotada de aspereza electrolí-
ticamente, se recubre con una solución de los siguientes
10 constituyentes:

- 2,0 partes en peso del condensado diazo descrito en el
Ejemplo 12,
- 80,0 partes en volumen de agua,
- 0,284 partes en peso de cloruro de cinc,
- 15 0,527 partes en peso de sulfito sódico y
- 20,0 partes en volumen de dimetilformamida.

Después de exposición del tipo de imagen bajo un ne-
gativo lineal, la lámina se revela con Revelador II descri-
to en los Ejemplos 22 a 28, se enjuaga con agua, se trata
20 con solución acuosa al 1 % de ácido fosfórico y se entinta
con tinta grasa. Se obtiene una forma de impresión eficien-
te, cuyas zonas de imagen tienen mejores propiedades oleo-
fílicas que las de una forma de impresión producida de la
misma manera, utilizando el mismo derivado de una diazo-
resina comercial (véase Ejemplo 32).

25 Cuando se emplea la solución de revestimiento ante-
rior, también es posible obtener formas de impresión offset
sobre aluminio granulado mecánicamente, tratado en la forma
conocida con solución acuosa de silicato alcalino, con re-
velado de la misma forma.

30



379775

EJEMPLO 34

Una película de tereftalato de polietileno, dotada de aspereza por chorro de arena, se recubre con la siguiente mezcla para revestimiento finamente dividida y se seca el revestimiento:

- 1,25 partes en peso de poli-N-vinil-N-metilacetamida (K = 91),
- 0,5 partes en peso de polvo azul B Heliogen (IC 74.160),
- 0,1 partes en peso de dióxido de silicio finamente dividido (Aerosil MOX 170),
- 0,375 partes en peso del condensado diazo descrito más adelante,
- 18,0 partes en peso de agua y
- 1,6 partes en peso de etanol.

Después de exposición del tipo de imagen bajo un negativo, se obtiene una imagen curtida positiva, de color azul, enjuagando con agua. El condensado diazo se prepara de la siguiente forma:

Se disuelven 32,4 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 320 partes en volumen de ácido fosfórico al 85 %. Se añaden 16,6 partes en peso de 1,3-dimetil-4,6-dimetilol-benceno finamente pulverizado y tamizado (Componente B₁, nº 9, Tabla I), con intensa agitación, a lo largo de 10 minutos y se continúa agitando durante 30 minutos a la temperatura ambiente. Después se realiza la condensación, con agitación durante 42 horas a 40°C. El condensado crudo es soluble en agua sin dejar residuo.

Para separar el producto de condensación, se disuelve la mezcla de condensación en 1000 partes en volumen de



379775

1 agua, se precipita el producto mediante la adición de 60 partes en volumen de solución acuosa al 45 % de ácido bromhídrico y el precipitado se filtra con succión.

5 Para purificar, se disuelve de nuevo el producto en 1000 partes en volumen de agua a 50°C y se precipita otra vez el producto mediante la adición de ácido bromhídrico, se lava con solución acuosa al 1 % de ácido bromhídrico y el producto filtrado se seca al aire. Rendimiento: 42 partes en peso. (C, 53,1 %; N, 7,8 %; Br, 18,6 %; relación atómica: 23,8:3:1,25). Se encuentra presente alrededor de 10 1,1 moles del segundo componente por mol del compuesto diazo.

EJEMPLO 35

15 El mismo soporte que en el Ejemplo 34 se recubre con la siguiente mezcla:

- 4,0 partes en peso de polivinilpirrolidona (K = 90),
- 1,0 partes en peso del condensado diazo descrito en el Ejemplo 29,
- 0,1 partes en peso de violeta cristal (IC 42.555),
- 20 12,0 partes en peso de etanol y
- 88,0 partes en peso de agua.

Después de exposición del tipo de imagen bajo un negativo, se obtiene una imagen curtida positiva, de color azul, enjuagando con agua.

EJEMPLO 36

25 Una lámina de aluminio dotada de aspereza electrolyticamente, se recubre con la solución de revestimiento descrita en el Ejemplo 35.

30 Después de exposición del tipo de imagen bajo un positivo, las partes de la capa que no han sido endurecidas



379775

1 por la acción de la luz se disuelven mediante agua. Des-
pués de secar, la superficie de soporte desnuda en las -
zonas de imagen por revelado es atacada ligeramente en la
5 forma convencional y finalmente revestida con la laça des-
crita en la patente estadounidense número 3.374.734. Se
obtiene una forma de impresión positiva entintando y se-
parando la capa de reproducción endurecida mediante cepi-
llado con ácido fosfórico diluido ligeramente caliente.

EJEMPLO 37

10 Una película de tereftalato de polietileno, provi-
ta de una capa mate hidrofílica de sílice finamente divi-
dida, dióxido de titanio y alcohol polivinílico endureci-
do, se recubre con una solución al 0,4 % del naftalen-1-
sulfonato del producto de condensación descrito en el --
15 ejemplo 34. El disolvente utilizado es una mezcla de 80
partes en peso de éter monometílico de etilenglicol y 20
partes en peso de acetato de butilo.

20 Después de exposición del tipo de imagen bajo un -
negativo, el revelado se realiza enjugando con Revelador
I ó II (ejemplos 22 a 28) y la placa húmeda con el reve-
lador se entinta con tinta grasa. Se obtiene una forma de
impresión positiva.

25 Como soporte también puede utilizarse una lámina de
papel suficientemente resistente al agua, provista de una
capa mate hidrofílica de barita, caolín y sílice finamen-
te dividida en alcohol polivinílico endurecido. La solu-
ción de revestimiento utilizada en este caso, sin embargo,
es una solución al 2 % del producto de condensación en al-
cohol. Después de exposición del tipo de imagen a través
30 de un negativo, se obtiene una forma de impresión positi-



379775

1 va mediante el Revelador I. .

EJEMPLO 38

5 Un tejido de nylon utilizado convencionalmente en el estampado a rejilla y que ha sido sujetado en un bastidor, se recubre mediante una cuchilla con la mezcla dada a continuación. El revestimiento se seca mediante una corriente fría de aire.

- 10 90,0 partes en peso de alcohol polivinílico saponificado al 98%, una solución del cual al 4% en agua a 20°C tiene una viscosidad de 8 a 11 cp,
- 423,0 partes en peso de agua,
- 15 15,0 partes en peso de sílice finamente dividida (Aerosil MOX 170),
- 30,0 partes en peso de ftalato de dibutilo,
- 7,5 partes en peso del condensado descrito en el ejemplo 29, y
- 0,5 partes en peso de violeta cristal (IC 42,555).

20 La rejilla se expone durante 6 minutos a una lámpara de impulsos de xenon de 5 kw, a una distancia de 1 metro. Se obtiene una forma de impresión a rejilla enjuagando con agua fría.

EJEMPLO 39

25 Una placa de cinc (2 mm de espesor) ligeramente atacada en la superficie por tratamiento con ácido nítrico diluido, se recubre sobre placa giratoria (80 revoluciones - por minuto) con la solución de revestimiento dada a continuación. El revestimiento se seca previamente y después se

30



379775

1 seca de nuevo durante 2 minutos a 100°C.

Solución de revestimiento:

3,0 partes en peso del condensado descrito en el Ejemplo 29,

5 10,0 partes en peso de una resina de fenol-formaldehido del tipo novolak, intervalo de fusión: 75 a 83°C (Alnovol 320 K),

60,0 partes en peso de éter monometílico de etilenglicol y 40,0 partes en peso de dimetilformamida.

10 Después de mantener durante 3 días a la temperatura ambiente, el material de reproducción es expuesto durante 6 minutos bajo un positivo lineal a un dispositivo de exposición tubular (Printaphot) que contiene 6 tubos luminiscentes superactínicos (Philips Tipo TLA 20 W/05) que están montados a una distancia de 7 cm del material de reproducción. El revelado se realiza con una solución acuosa al 2 % en peso de fosfato trisódico a la que se han agregado 5 % en volumen de éter monometílico de etilenglicol.

15 El revelado se realiza con una solución acuosa al 2 % en peso de fosfato trisódico a la que se han agregado 5 % en volumen de éter monometílico de etilenglicol.

20 La placa copiada se calienta durante 15 minutos a 180°C y después se ataca químicamente con solución al 5 % en peso de ácido nítrico. Se obtiene una forma de impresión en relieve positiva.

EJEMPLO 40

25 Una película de plástico laminada sobre una lámina de cobre delgada se limpia sobre la superficie de cobre con un abrasivo, se enjuaga con acetona, después se recubre con la solución descrita en el Ejemplo 39 y se seca el revestimiento. La placa se expone bajo un positivo que representa un diagrama de un circuito y se revela en la forma descrita en el Ejemplo 39. Se obtiene un circuito copiado (positivo)

30



379775

1 eliminando el cobre por ataque químico en las zonas desnudas mediante una solución acuosa al 40 % de cloruro férrico.

EJEMPLO 41

5 Una lámina de aluminio, dotada de aspereza mediante cepillos metálicos y cubierta previamente con ácido polivinilfosfónico según la patente estadounidense nº 3.220.832, se recubre con la siguiente solución de revestimiento y se seca este último.

10 0,4 partes en peso del producto de condensación descrito más adelante,

80,0 partes en peso de éter monometílico de etilenglicol y
20,0 partes en peso de acetato de butilo.

15 El revelado del material, expuesto según el tipo de imagen bajo un negativo, para obtener una forma de impresión positiva se realiza como en el Ejemplo 30.

20 Para la preparación del producto de condensación, se añaden 12,9 partes en peso de éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico (Componente B₁, nº 15, Tabla I), con intensa agitación, a una solución de 3,23 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 12 partes en peso de ácido fosfórico al 86 % y se efectúa la condensación durante 24 horas a 40°C. El condensado crudo transparente se introduce en 100 partes en volumen de ácido clorhídrico 2 N, separándose así una masa
25 pegajosa viscosa. Después de decantar el líquido madre acuoso, esta masa es amasada con otras 100 partes en volumen de ácido clorhídrico 2 N y de nuevo se decanta la fase acuosa.

30 Después de secar bajo presión reducida, el condensado algo pegajoso se utiliza para revestimiento. (C, 64,6 %;

379775



18 MAY 1970

1 N, 3,4 %; relación atómica: 66,5:3).

EJEMPLO 42

5 Unos soportes de aluminio, que han sido dotados de aspereza electrolíticamente y después anodizados y tratados previamente con ácido polivinílfosfónico según la patente estado-
unidense nº 3.220.832, se recubren cada uno de ellos con una de las siguientes soluciones de revestimiento y se seca este último.

	(a)	(b)	(c)	(d)
	p.e.p.	p.e.p.	p.e.p.	p.e.p.
10 Condensado mixto (véase más adelante)	1,1	1,1	1,1	1,1
15 Condensado diazo según la patente estadounidense nº 3.406.159, Ejemplo 1, ajustado a 2,8 moléculas de ácido fosfórico por grupo diazo	0,6	0,6	0,6	0,6
Ácido p-toluensulfónico.H ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2
Resina 1	3,0	-	-	-
Resina 2	-	3,0	-	-
20 Resina 3	-	-	0,1	-
Resina 4	-	-	0,1	-
Resina 5	-	-	-	3,0
Eter monometílico de etilenglicol/acetato de butilo 8:2 (partes en volumen)	100	100	100	100

25 El condensado mixto se obtiene de la siguiente forma:

Se disuelven 32,3 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 170 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %, se añaden

30



379775

1 gota a gota 25,8 partes en peso de éter 4,4'-bis-metoxi-
 metil-difenílico (Componente B₁, nº 15, Tabla I) y se rea-
 liza la condensación durante 5 horas a 40°C. Después de di-
 5 luir con 250 partes en volumen de agua, se precipita el clo-
 ruro del producto de condensación mediante la adición de
 220 partes en volumen de ácido clorhídrico semiconcentrado.
 El cloruro del condensado se disuelve de nuevo en agua y
 se obtiene el mesitilensulfonato del compuesto diazo con la
 sal sódica de ácido mesitilensulfónico, en forma de preci-
 10 pitado escasamente soluble en agua. Rendimiento: 53 partes
 en peso (C, 67,2 %; N, 6,3 %; S, 4,6 %; relación atómica:
 37,3:3:0,96).

El producto de condensación tiene una estructura po-
 limérica homóloga. Un condensado mixto preparado de forma
 15 prácticamente igual (las condiciones de condensación y de
 elaboración se describen más adelante) se convierte median-
 te 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en el colorante azo, cuyo
 peso molecular medio se determina. Este colorante es frac-
 cionado además y se determinan los pesos moleculares medios
 20 de las fracciones individuales.

Preparación del condensado mixto:

	sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-dia- zonio	32,3 p.e.p.
	ácido fosfórico al 86 %	170,0 p.e.p.
25	éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico (98 a 99 %)	25,8 p.e.p.
	duración de la condensación	4,5 horas a 40°C
	separación como cloruro	dos veces con ácido clorhídrico
30	forma final de separación	sal del áci- do mesitilen sulfónico
	rendimiento	55,0 p.e.p.

379775



1 (C, 67,2 %; N, 6,4 %; S, 4,5 %; P, 0,2 %; Cl, 0,23%;
OCH₃, 4,9 %; relación atómica C:N:S:OCH₃ = 36,7:3:0,95:1,04).

5 El colorante se obtiene con un rendimiento de 9,23 partes en peso a partir de 10 partes en peso de dicho producto en éter monometílico de etilenglicol, con adición de NH₃ y fenilmetilpirazolona.

El peso molecular medio del colorante se determina por osmometría de la presión de vapor de una solución en cloroformo y es de 3180.

10 Con objeto de fraccionar, se aplican soluciones en cloroformo del colorante a unas láminas de aluminio y se secan. Estas capas delgadas de colorante se extraen después con mezclas de disolvente (cloroformo) y no disolvente (metanol), iniciándose la extracción con mezclas de bajo poder disolvente y continuando con mezclas de poder disolvente creciente. Los detalles de la realización de los ensayos y los pesos moleculares medios de las fracciones individuales se encuentran en la siguiente tabla.

15

20	Frac- ción Nº	Cloro- formo (ml)	Metanol (ml)	Cantidad de fracción (mg)	N %	Peso mole- cular medio
	1	-	150,0	3,2	-	-
	2	60,0	90,0	13,9	-	-
	3	67,5	82,5	65,8	11,8	1,115
	4	75,0	75,0	89,6	11,8	1,451
25	5	82,5	67,5	91,2	11,5	1,828
	6	90,0	60,0	152,6	11,3	2,530
	7	97,5	52,5	247,3	10,8	4,012
	8	105,0	45,0	429,4	10,6	6,165
	9	112,5	37,5	156,6	10,3	6,674

30



379775

1

Se utilizan las siguientes resinas:

Resina 1: Resina epóxida a base de bis-fenol-A-epiclorhidrina, p.f. 64-76°C, peso molecular medio 900.

5

Resina 2: Polivinil-butiral, conteniendo de 69 a 71 % de polivinilbutiral, 1 % de acetato de polivinilo y 24 a 27 % de unidades alcohol polivinílico; la viscosidad de una solución al 6 % a 20°C es de 4 a 6 cp (DIN 53015).

10

Resina 3: Resina de urea sin plastificar de un índice de acidez aproximado de 2 (Resamin 106 F).

Resina 4: Resina de ricineno-alquido modificado (anhídrido de ácido ftálico 38 %, contenido en aceite 30%, índice de acidez inferior a 10, viscosidad al 40 % en xileno 550 a 700 cp (Alftalat 814 B)).

15

Resina 5: Acetato de polivinilo de un peso molecular medio de 100.000.

20

Las placas son expuestas en forma de imagen durante 2 minutos bajo un negativo a una lámpara de impulsos de xenon de 5 kw, a una distancia de 1 metro y después se convierten en formas de impresión enjugándolas con un revelador de la composición dada a continuación, produciendo las formas de impresión grandes tiradas, especialmente en los casos de las muestras (a), (b) y (d).

25

El revelador utilizado es una mezcla de :

50,0 partes en peso de agua

15,0 partes en peso de isopropanol

20,0 partes en peso de n-propanol

12,5 partes en peso de acetato de n-propilo

1,5 partes en peso de ácido poliacrílico y

30

1,5 partes en peso de ácido acético.



379775

1 También es posible reforzar las formas de impresión
 lacando por métodos conocidos y aumentando así la longitud
 de la tirada de impresión.

5 También pueden obtenerse capas adecuadas omitiendo
 el condensado diazo en las soluciones de revestimiento (a)
 a (d) de acuerdo con la patente estadounidense nº 3.406.159,
 Ejemplo 1 y sustituyendo el ácido toluensulfónico por 0,5
 a 2 moles aproximadamente de ácido fosfórico por mol de gru-
 pos diazo.

10 En lugar del condensado mixto empleado, también es
 posible utilizar condensados mixtos de los mismos componen-
 tes pero de otra relación estructural, v.g. los siguientes:

	(1)	(2)
15 sulfato de 3-metoxi-difenil- amino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I)	100 p.e.p.	64,6 p.e.p.
ácido fosfórico al 85 %	527 p.e.p.	340 p.e.p.
éter 4,4'-bis-metoximetil- difenílico (Componente B ₁ , nº 15, Tabla I)	60 p.e.p.	77,4 p.e.p.
20 duración de la condensación	6 horas a 40°C, reposo durante la noche	4,5 horas a 40°C
Precipitado dos veces como cloruro y finalmente sepa- rado como sal de		
	ácido mesiti lensulfónico	ácido mesiti lensulfónico
25 Rendimiento	140,0 p.e.p.	126,0 p.e.p.
Análisis	C: 66,5 % N: 6,8 % S: 5,2 % OCH ₃ : -	C: 69,2 % N: 4,9 % S: 4,0 % OCH ₃ : 4,9 %
30 Relación atómica	34,2:3:1	49,5:3:1,07:1,35

379775



1 El peso molecular medio del colorante azo de (2) con metilfenilpirazolona, determinado en la forma antes descrita, es 2390.

EJEMPLO 43

5 El procedimiento es análogo al del Ejemplo 42, pero se utiliza la siguiente solución para revestimiento:

- 1,0 partes en peso del condensado mixto descrito en el Ejemplo 14,
- 1,6 partes en volumen de ácido clorhídrico 1 N,
- 10 1,0 partes en peso de Resina 2 del Ejemplo 42,
- 0,4 partes en peso del condensado diazo de la patente estadounidense nº 3.406.159, Ejemplo 1, ajustado a 2,8 moléculas de ácido fosfórico por grupo diazo,
- 4,0 partes en volumen de agua y
- 15 96,0 partes en volumen de una mezcla de éter monometílico de etilenglicol y acetato de butilo, en una relación en volumen de 8:2.

20 Se obtiene un material de reproducción muy fotosensible que, análogamente al Ejemplo 42, puede ser procesado en formas de impresión que producen largas tiradas de impresión.

EJEMPLO 44

25 Un soporte de aluminio, previamente recubierto de acuerdo con la patente estadounidense nº 3.220.832 con ácido polivinilfosfónico y dotado de aspereza mediante cepillos metálicos, se recubre con la siguiente solución de revestimiento:



379775

1 De acuerdo con el análisis, puede suponerse que el condensado mixto en el caso (a) contiene alrededor de 1,2 moles del segundo componente por mol de compuesto diazo y en el caso (b) alrededor de 1,5 moles.

5 EJEMPLO 45

Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 39, se recubre una placa de cinc con la siguiente solución de revestimiento:

- 0,3 partes en peso del producto de condensación descrito en el Ejemplo 2,
- 1,0 partes en volumen de agua,
- 0,54 partes en volumen de ácido clorhídrico 1 N,
- 1,0 partes en peso de la resina de fenol-formaldehído utilizada en el Ejemplo 39,
- 15 6,0 partes en peso de éter monometílico de etilenglicol y
- 4,0 partes en peso de dimetilformamida.

Se obtiene una forma de impresión en relieve positiva procesando en la forma descrita en el Ejemplo 39.

EJEMPLOS 46 a 48

20 Los Ejemplos 46 a 48 muestran la adecuación de otros diversos condensados mixtos como constituyentes de las capas de reproducción fotosensibles de los materiales de reproducción que son útiles para la preparación fotomecánica de formas de impresión offset. Los soportes utilizados son láminas de aluminio dotadas de aspereza mediante cepillos metálicos y tratadas previamente de acuerdo con la patente estadounidense nº 3.220.832 con ácido polivinilfosfónico. Las soluciones de revestimiento utilizadas, así como los detalles sobre los condensados mixtos empleados, se encuentran en la Tabla IV.

25

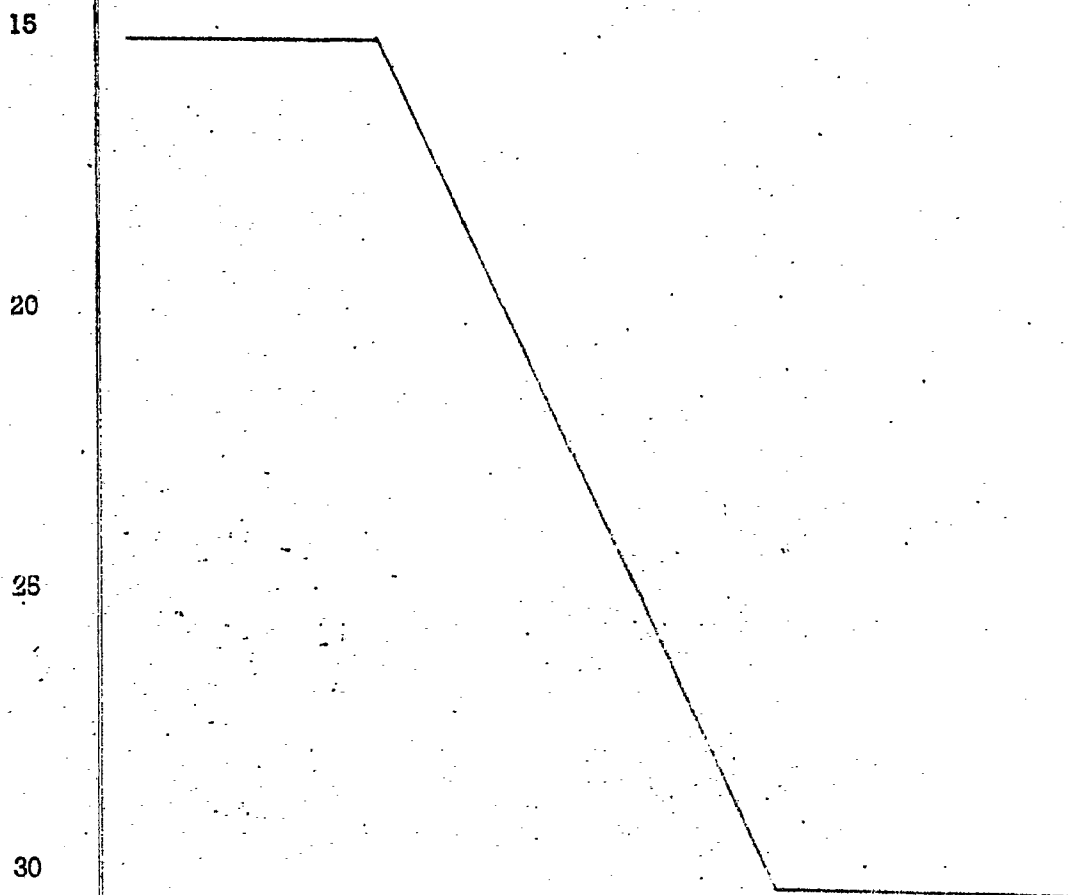
30



379775

1 Refiriéndonos al Ejemplo 46, debe señalarse que la
capa de reproducción tiene una fotosensibilidad muy buena
y también una capacidad de almacenamiento muy buena. Por
lo tanto, es posible copiar y revelar la placa de impre-
5 sión previamente sensibilizada después de un almacenamiento
de 8 horas a 100°C, sin que las zonas sin imagen tengan ten-
dencia a formar espuma.

 Refiriéndonos al Ejemplo 48, debe observarse que se
puede producir una forma de impresión incluso después de
10 una exposición muy breve a la luz. Por lo tanto, es sufi-
ciente exponer la copia durante 10 a 20 segundos a una lám-
para de impulsos de xenon de 5 kw, a una distancia de 1 me-
tro. La forma de impresión puede ser reforzada con las lá-
15 cas habituales.



379775

81 00



PT. 1972

-112-

379775

TEMA IV

Ej.	Condensado mixto (Cl)		Proporción de A(-D)n a B en Cl (aprox.)	Otros aditivos	Disolvente (mezclas p.e.v)	Revelador
	Componente B1	Componente Cl ₂ O				
46	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	-	1 : 0,85	-	EMMG/AB 80 : -20	II (EJ. 22 a :28)
47	Diazo 5, HSO ₄ ⁻	-	1 : 1,1	1,5 moles de H ₃ PO ₄ por mol de grupos diazo	EMMG/AB 80 : -20	II (EJ. 22 a :28)
48	Diazo 10, Cl ⁻ . $\frac{ZnCl_2}{2}$	-	1 : 1,75	-	EMMG	II (EJ. 22 a :28)

EMMG = éter monometílico dietilenglicol

AB = acetato de butilo

p.e.v. = partes en volumen

POOR QUALITY

379775

81 00



-112-

OCT. 1972

TABLE IV

Condensado mixto (CM)

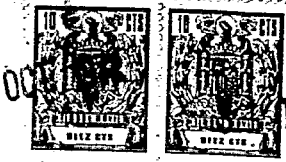
Ej.	Compuesto diazo A(-D) _n	Componente B ₁	CH ₂ O	Separado en forma de:	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM (aprox.)	%
46	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	21.	-	naftil-(2)- SO ₃ ⁻	1 : 0,85	0,
47	Diazo 5, HSO ₄ ⁻	15	-	Cl ⁻	1 : 1,1	1,
48	Diazo 10, Cl ⁻ . $\frac{ZnCl_2}{2}$	15	-	naftil-(2)- SO ₃ ⁻	1 : 1,75	0,5

EMIEG = éter monometílico de etilenglicol

AB = acetato de butilo

p.e.v. = partes en volumen

POOR
QUALITY



Oct. 1972

379775

TABLA IV

Grupo (CM)	Separado en forma de:	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM (aprox.)	Solución de revestimiento			
			% CM	Otros aditivos	Disolvente (mezclas p.e.v)	Revelador
-	naftil-(2)-SO ₃ ⁻	1 : 0,85	0,5	-	EMREG/AB 80 : 20	II (Ej. 22 a .28)
-	Cl ⁻	1 : 1,1	1,0	1,5 moles de H ₃ PO ₄ por mol de grupos diazo	EMREG/AB 80 : 20	II (Ej. 22 a .28)
-	naftil-(2)-SO ₃ ⁻	1 : 1,75	0,5	-	EMREG	II (Ej. 22 a .28)

deetilenglicol

POOR QUALITY



379775

1 La preparación de los condensados diazo utilizados en los Ejemplos 46 a 48 se describe a continuación.

EJEMPLO 46

5 El procedimiento es similar al del Ejemplo 42, pero se utilizan las siguientes sustancias: 16,2 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I), 36 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %, 6,86 partes en peso de sulfuro de 4,4'-bis-metoximetil-difenilo (Componente B₁, nº 21, Tabla I). La condensación se efectúa durante 1,5 horas a la temperatura ambiente y 20 horas a 40°C.

10 El condensado crudo se disuelve en agua y el producto de condensación se precipita de esta solución agregando ácido clorhídrico. El precipitado viscoso se disuelve otra vez en agua y se precipita de nuevo mediante adición de ácido clorhídrico. Otra vez se disuelve el precipitado en agua y de esta solución se precipita el correspondiente sulfonato del producto de condensación empleando sal sódica de ácido naftalen-2-sulfónico. Después de secar a 40°C, el rendimiento es 12,9 partes en peso. (C, 64,7 %; N, 6,4 %; S, 9,1 %; relación atómica: 35,4:3:1,86).

15 Se encuentran presentes alrededor de 0,86 moles de segundo componente por mol de compuesto diazo.

25 Se obtiene un resultado análogamente bueno con las condiciones de trabajo del Ejemplo 46 cuando se utiliza un producto de condensación preparado a partir de los mismos componentes pero en diferentes cantidades.

30 En este caso, la condensación es la siguiente:
16,2 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-



379775

1 4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I), 50 partes en volu-
men de ácido fosfórico al 86 % y 13,7 partes en peso de
sulfuro de 4,4'-bis-metoxi-metil-difenilo (Componente B₁,
nº 21, Tabla I) se condensan durante 4 horas a 40°C. El
5 condensado crudo se disuelve en agua, se clarifica de una
ligera turbidez mediante carbón activo, se precipita el
producto con solución de sal común, se separa y se lava con
solución de sal común. El cloruro se disuelve de nuevo en
agua y el condensado se precipita en forma de sal de ácido
10 mesitilensulfónico. Rendimiento: 24,8 partes en peso.
(C, 65,9 %; N, 6,5 %; S, 10,2 %; relación atómica:
35,4:3:2,05).

15 El condensado contiene alrededor de 1 mol del se-
gundo componente por mol de compuesto diazo.

EJEMPLO 47

20 Se disuelven 8,3 partes en peso de Compuesto Dia-
zo 5 (sulfato, algo húmedo; N, 6,2 %) en 60 partes en vo-
lumen de ácido fosfórico al 93 % y se añaden gota a gota,
a lo largo de 12 minutos, 5,2 partes en peso de éter 4,4'-
bis-metoximetil-difenílico (Componente B₁, nº 15, Tabla I).
La mezcla se agita durante 1 hora sin calentar de nuevo y
durante 2 horas a 40°C.

25 El condensado crudo transparente soluble en agua
se disuelve en agua, se precipita el producto de conden-
sación mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso y
el precipitado se separa de nuevo con ácido clorhídrico,
disolviéndolo después otra vez en agua limpia. Después de
secar, se obtienen 10 partes en peso del cloruro del pro-
ducto de condensación. (C, 62,3 %; N, 4,3 %; relación
30

379775



1 atómica: 33,8:2).

Esto significa que se encuentran presentes alrededor de 1,1 moles del segundo componente por mol de compuesto diazo.

5

EJEMPLO 48

Se disuelven 0,94 partes en peso del Compuesto Diazo nº 10 (sal doble con cloruro de cinc, N, 8,9 %) en 10 partes en volumen de ácido fosfórico al 92 % y se hace pasar aire seco a través de la mezcla hasta que cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico, es decir, hasta que la mezcla está prácticamente exenta de iones cloruro.

10

Se introducen 0,52 partes en peso de éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico (Componente B₁, nº 15, Table I) y se realiza la condensación durante 15 días a la temperatura ambiente. La mezcla de condensación se disuelve en 100 partes en volumen de agua, se clarifica con carbón activo y se precipita el sulfonato del compuesto diazo con 0,92 partes en peso de la sal sódica de ácido naftalen-2-sulfónico en 100 partes en volumen de agua. Rendimiento después de secar: 0,9 partes en peso (C, 64,4 %; N, 3,8 %; S, 4,8 %; relación atómica: 59,3:3:1,66).

15

20

El análisis indica que durante la precipitación se han arrastrado alrededor de 0,66 moléculas de la sal sódica del ácido sulfónico. Considerando este hecho, el resultado del análisis es una relación de condensación de compuesto diazo a segundo componente de 1:1,75 aproximadamente.

25

EJEMPLO 49

Este ejemplo demuestra que, en principio, no solamente los condensados mixtos en forma de sales de diazonio,

30



379775

1

sino también los compuestos diazoamínicos que se obtienen a partir de éstos por reacción con aminas secundarias, pueden ser utilizados como componentes fotosensibles de las capas de reproducción y en casos especiales de capas de reproducción adecuadas para la producción de imágenes curtidadas.

5

10

Se disuelve una parte en peso del condensado mixto descrito en el Ejemplo 29, pero preparado con una cantidad equivalente de Componente nº 15, en 10 partes en volumen de agua y se añaden 0,39 partes en peso de morfolina. El precipitado gelatinoso se separa con succión, se lava brevemente con agua y después se introduce en 100 partes en volumen de dimetilformamida en la que previamente se han disuelto 2 partes en peso de polivinilmetilacetamida (K = 91). La composición para revestimiento obtenida se recubre a torbellino sobre aluminio dotado de aspereza electrolíticamente y después se seca el revestimiento. Después de una exposición del tipo de imagen, las zonas en las que no ha incidido la luz se eliminan con agua y, después de secar, las zonas de imagen reticuladas se tiñen mediante una solución acuosa de violeta cristal.

15

20

EJEMPLO 50

25

Una película de poliéster arenada se cubre a torbellino con una solución acuosa que contiene 0,55 % del condensado mixto descrito más adelante y 5,5 % de polivinilmetil-acetamida (K = 91). Después de exposición del tipo de imagen, las zonas en las que no ha incidido la luz se eliminan con agua y, después de secar, las zonas de imagen reticuladas se tiñen mediante una solución acuosa de violeta cristal.

30

379775



1

El condensado mixto se prepara de la siguiente forma:

5

Se disuelven 6,5 partes en peso de fosfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, fosfato) en 50 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 % y después se introducen 3,9 partes en peso de hexa-metoximetil-melamina (Componente B₁, nº 2, Tabla I) mientras se agita fuertemente y la mezcla se condensa durante 20 horas a la temperatura ambiente.

10

El producto de condensación se separa del condensado crudo por precipitación con isopropanol. Rendimiento: 9,1 partes en peso. (C, 32,9 %; N, 11,6 %; P, 14,9 %). Según el análisis, el producto contiene los elementos C y N en una relación de 10:3 aproximadamente.

15

EJEMPLO 51

El soporte de papel utilizado en el Ejemplo 32 se recubre a muñequilla con la siguiente solución de revestimiento:

20

2,0 partes en peso del condensado mixto descrito más adelante,

0,75 partes en peso de ácido fosfórico al 86 % y 100,0 partes en volumen de agua.

25

Después de secar, la capa de reproducción se expone en forma de imagen bajo un original negativo y después se enjuga con agua. De esta forma se obtiene una forma de impresión positiva, de gran receptividad a la tinta.

El condensado mixto se prepara de la siguiente manera:

30

Se disuelven 15,42 partes en peso de sulfato de difenilamino-4-diazonio (Diazo 1, sulfato, Tabla I) en



MAY. 1934

379775

1 100 partes en volumen de ácido sulfúrico al 80 %. Mientras
se agita fuertemente, se introducen 8,83 partes en peso
de diamida dimetilol-succínica finamente pulverizada (Com-
ponente B₁, nº 1, Tabla I), enfriando para mantener una
5 temperatura de +25°C. La mezcla se condensa durante 15,5
horas a la temperatura ambiente, se disuelve el condensado
crudo en 500 partes en volumen de agua y se precipita el
condensado agregando 80 partes en volumen de una solución
de cloruro de cinc al 50 %. Se separa el precipitado, se
10 disuelve en 500 partes en volumen de agua a 50°C, se re-
precipita añadiendo 50 partes en volumen de una solución
al 50 % de cloruro de cinc, se separa por succión y se se-
ca bajo presión reducida. Rendimiento: 18,6 partes en peso.
(C, 40,8 %; N, 11,6 %; ND, 5,35 %; relación atómica:
15 17,8:4,35:2). Del análisis puede deducirse que se incorpo-
ra un segundo componente pero parece que los grupos carbo-
nañida han sido saponificados hasta cierto punto.

EJEMPLO 52

20 Este ejemplo demuestra la superioridad de ciertos
condensados mixtos sobre los condensados conocidos de
diazó-difenilamina-formaldehído para el endurecimiento
hidrofílico de los coloides solubles en agua. Los coloides
endurecidos hidrofílicos tienen importancia para un tipo
especial de trabajo en positivo, las placas de impresión
previamente sensibilizadas (véase patente estadounidense
25 nº 3.085.008). Con las placas de este tipo, se recubre una
mezcla de un polímero hidrofílico y un compuesto diazo so-
bre la superficie de un soporte que se ha vuelto oleofíli-
co. Durante la exposición del tipo de imagen bajo una plan-
30 tilla positiva, el coloide es reticulado y fijado al sopor-

379775



MAY. 1970

1

te oleofílico. Las zonas no expuestas de la capa son separadas después y el soporte oleofílico es desnudado en estas zonas y representará las zonas de imagen que transfieren la tinta de impresión. De esta manera se obtiene una

5

forma de impresión positiva.
Como los productos de descomposición por la luz de los condensados conocidos de formaldehído tienen propiedades oleofílicas, la proporción de condensado diazo no debe ser demasiado elevada; por otra parte, la reticulación de la capa debe ser lo más completa posible con objeto de hacerla más resistente al ataque durante el proceso de impresión y esto se consigue mediante una elevada proporción del compuesto diazo.

10

15

Este ejemplo presenta una comparación entre dos placas de impresión de este tipo, en las cuales

a) una de ellas se prepara con el cloruro del condensado con formaldehído de cloruro de difenilamino-4-diazonio producido de acuerdo con el Ejemplo 1 de la patente estadounidense nº 3.311.605.

20

b) mientras que la otra se prepara con el cloruro de un condensado mixto de sal de difenilamino-4-diazonio y dimetilol-urea preparado en la forma descrita más adelante.

25

Una placa de impresión planográfica, previamente sensibilizada, producida de acuerdo con la patente estadounidense nº 3.396.019, Ejemplo 1, es expuesta completamente sin utilizar original, por ejemplo bajo una lámpara de arco. Después la placa se enjuaga con agua y se seca. Se corta la placa por la mitad y de las dos mitades, una se recubre con la solución de revestimiento 1 y la otra con la solución de revestimiento 2, descrita más abajo, y a continuación se

30

379775



1

secan los revestimientos.

5

1. 0,125 partes en peso del condensado descrito en a),
0,38 partes en peso de poliacrilamida (Cyanamer P250),
y
100,0 partes en volumen de agua.

10

2. 0,125 partes en peso del condensado mixto descrito en
b),
0,38 partes en peso de poliacrilamida (Cyanamer P250)
y
100,0 partes en volumen de agua.

Después de exposición del tipo de imagen bajo un original positivo, las placas se revelan enjugándolas con agua y a continuación se entintan con tinta grasa.

15

Mientras que en el Caso 1 se obtiene una forma de impresión positiva que presenta un espumado excesivo en las zonas sin imagen, con la solución 2 se produce una placa de impresión planográfica positiva que, aparte de pequeñas deficiencias de revestimiento, es totalmente aceptable y cuyas zonas sin imagen (coloide hidrofílico endurecido) no aceptan la tinta grasa.

20

El condensado mixto empleado en este ejemplo se prepara de la siguiente forma:

25

Se disuelven 23,2 partes en peso de cloruro de difenilamino-4-diazonio (Diazo 1, cloruro, Tabla I) en 50 partes en volumen de una solución acuosa al 36,5 % de ácido clorhídrico. Agitando intensamente, se introducen en la solución 12 partes en peso de dimetilol-urea finamente pulverizada (Componente B₁, nº 3, Tabla I) y se continúa agitando, en primer lugar durante 3 horas a la temperatura ambiente y después durante 1 hora a 40°C. Después de permanecer

30

379775



MAY 1970

1 durante la noche en un refrigerador, la mezcla se diluye
con 80 partes en volumen de metanol y después se introduce
en 1200 partes en volumen de isopropanol. El precipitado se
separa con succión, se lava dos veces brevemente, cada vez
5 con 400 partes en volumen de isopropanol y se seca bajo pre-
sión reducida a 40°C. Rendimiento: 15 partes en peso (clo-
ruro). De esta forma se obtiene un polvo amarillo, soluble
en agua, que según el análisis, contiene alrededor de 0,9
moléculas de urea por grupo diazo. (N, 19,6 %; ND, 8,2 %;
10 Cl, 10,8 %; relación atómica: 4,8:2:1,04).

EJEMPLO 53

Una placa trimetálica constituida por capas de alu-
minio, cobre y cromo, se recubre con una solución de reves-
timiento de la composición dada a continuación, se deja es-
currir el exceso de solución y se seca la placa.
15

2 partes en peso de cloruro del condensado mixto descri-
to más adelante,
1 parte en peso de alcohol polivinílico (contenido en
acetilo residual, 12 %; viscosidad de una solución
acuosa al 4 %, 6,5 a 8,8 cp a 20°C) y
20 50 partes en volumen de agua.

Después de exposición del tipo de imagen bajo un
original positivo, la placa se revela mediante el Revela-
dor II descrito en los Ejemplos 22 a 28 y a continuación se
ataca el cromo hasta llegar a la capa de cobre en las zonas
25 no cubiertas con la capa de reproducción, utilizando una
solución acuosa de ataque que contiene 30 % en peso de clo-
ruro cálcico, 20 % en peso de cloruro de cinc y alrededor
de 1,5 a 3 % en peso de cloruro amónico, ácido tartárico y
ácido clorhídrico concentrado, para la capa de cromo. Se
30

379775



AL. 1310

1

elimina el revestimiento de la placa mediante un tratamiento con una pasta constituida por carbonato cálcico pulverizado y dimetilformamida. De esta manera se obtiene una forma de impresión multimetálica positiva a partir de la cual pueden imprimirse tiradas muy largas.

5

El condensado mixto diazo se prepara de forma similar a la descrita en el Ejemplo 29 pero utilizando las siguientes sustancias reaccionantes y condiciones de reacción:

10

- 32,3 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I),
- 170,0 partes en peso de ácido fosfórico al 86 % y
- 64,4 partes en peso de éter metoximetil-difenílico obtenido a partir de CMDPO-32 (Componente B₁, nº 22; véase más adelante).

15

La masa se condensa durante 4,5 horas a 40°C, se filtra hasta que es transparente, se precipita con ácido clorhídrico, se disuelve de nuevo y se precipita otra vez con ácido clorhídrico. Rendimiento: 44 partes en peso.

20

De acuerdo con la información dada por el fabricante (véase patente estadounidense nº 3.316.186, columna 3, líneas 41 a 64), el éter difenílico clorometilado CMDPO-32 de Dow Chemical Co. tiene un grado de sustitución con CH₂Cl de 2,8 y está constituido por los siguientes componentes:

25

éter 2,4'-di-clorometil-difenílico	1,9 %
éter 4,4'-di-clorometil-difenílico	8,6 %
éter 2,2',4'-tri-clorometil-difenílico	17,0 %
éter 2,4,4'-tri-clorometil-difenílico	72,0 %
éter 2,2',4,4'-tetra-clorometil-difenílico, menos de	2,0 %

30

379775



1

La mezcla de éteres obtenida sustituyendo los átomos de halógeno por grupos metoxi tiene un contenido en metoxi del 28,9 %. Se utiliza para la preparación de un producto de condensación cuyo análisis elemental es el siguiente:

5

(C, 67,5 %; N, 4,4 %; Cl (total), 4,3 %; Cl (ionógeno), 3,8 %; OCH₃, 12,7 %; relación atómica: 53,6:3:1,16:1,03:3,92).

10

El resultado del análisis muestra que en el condensado mixto se encuentran cantidades considerables de grupos metoximetilo reactivos.

15

Un material de reproducción que también puede ser utilizado con buenos resultados se obtiene recubriendo el mismo soporte con una solución de revestimiento de la siguiente composición y secando el revestimiento:

20

- 1 parte en peso del condensado mixto descrito en el Ejemplo 29,
- 2 partes en peso del alcohol polivinílico utilizado anteriormente en este ejemplo y
- 50 partes en volumen de agua.

25

Después de exposición del tipo de imagen, la placa se revela enjuagando con agua. El procesado posterior para dar una forma de impresión multimetálica es igual al descrito al principio de este ejemplo.

En lugar de un soporte constituido por capas de aluminio, cobre y cromo, puede utilizarse una lámina de latón que está recubierta con una delgada capa de cromo.

EJEMPLO 54

30

Una placa de cobre se baña durante algunos segundos en una solución al 1-2 % de cloruro férrico, se enjuaga con



MAY 1970

379775

1 agua, se limpia con carbonato cálcico pulverizado, se en-
juaga de nuevo y después se seca. A continuación se vierte
sobre la placa una solución constituida por

5 8 partes en peso del condensado mixto descrito más ade-
lante y

100 partes en volumen de una mezcla de 8 partes en volumen
de éter monometílico de etilenglicol y 2 partes en
volumen de acetato de butilo

10 y el revestimiento se seca haciendo circular aire templado
sobre el mismo.

15 Después de la exposición del tipo de imagen bajo
un original de rejilla positivo, la placa se enjuga duran-
te algunos segundos con una solución acuosa al 10 % de
n-propanol y se revela con el Revelador I utilizado en los
Ejemplos 22 a 28 hasta que la capa de reproducción ha sido
eliminada de las zonas no expuestas.

20 Después de secar, la placa se ataca en la forma ha-
bitual con una solución al 40 % de cloruro de hierro (III).
De esta manera se obtiene una forma de grabado a media tin-
ta.

El condensado mixto se prepara en la forma descri-
ta en el Ejemplo 53 pero utilizando los siguientes compo-
nentes y condiciones:

25 32,3 partes en peso de Diazo 2, sulfato, (Tabla I),
170,0 partes en peso de ácido fosfórico al 86 % y
32,3 partes en peso de Componente B₁, nº 22 (Tabla I).

30 La mezcla de reacción se condensa durante 4,5 ho-
ras a 40°C, se precipita el producto de condensación aña-
diendo una solución de sal común, se disuelve de nuevo y
se vuelve a precipitar con una solución de sal común. La



379775

1

precipitación final se realiza en forma de mesitilénsulfonato. Rendimiento: 55,7 partes en peso. (C, 66,7 %; N, 5,8 %; S, 4,7 %; OCH₃, 7,8 %; relación atómica: 40,2:3:1,06:1,82).

5

El resultado del análisis muestra que este condensado, también, contiene grupos metoximetilo reactivos en cantidades importantes.

10

Por el procedimiento descrito en el Ejemplo 40, pueden prepararse circuitos impresos utilizando la misma composición de revestimiento.

EJEMPLOS 55 a 67

15

Estos ejemplos demuestran la adecuación de una serie de condensados mixtos producidos a partir de diferentes componentes y separados en diversas formas (ácidos sulfónicos y ácidos sulfónicos polifuncionales fotosensibles) para las capas de reproducción fotosensibles útiles en la producción fotomecánica de placas de impresión planográficas.

20

Es sorprendente que el producto de precipitación del condensado mixto polifuncional y los ácidos sulfónicos bivalentes utilizados en los Ejemplos 60 a 61 sea fácilmente soluble en los disolventes orgánicos.

25

La Tabla V contiene los datos relativos a los condensados mixtos utilizados, a las soluciones de revestimiento y al revelado.

30

En algunos casos, se agrega ácido fosfórico a las soluciones de revestimiento. La adición de ácido fosfórico, por ejemplo incluso en cantidades de 0,1 a 0,3 moles por mol de grupos diazo, ejerce una influencia favorable sobre la capacidad de almacenamiento de los materiales revestidos y sobre sus características de revelado.

379775



MAY 1970

1

Después de una exposición del tipo de imagen bajo un negativo, se hace claramente visible una imagen que normalmente es de tono verde azulado, pero más parda en el caso del Ejemplo 60.

5

El revelado puede ser efectuado utilizando uno de los Reveladores I o II descritos en los Ejemplos 22 a 28.

10

Después de entintar con tinta grasa, se obtienen placas de impresión de las cuales puede obtenerse un gran número de impresos sin defectos. La tirada de impresión puede ser aumentada considerablemente reforzando la placa de impresión totalmente revelada con una laca convencional.

15

Las placas de impresión revestidas de acuerdo con los Ejemplos 55 a 62 son más fotosensibles que las producidas utilizando el condensado con formaldehído del compuesto diazo descrito en el Ejemplo 1 de la patente estadounidense nº 3.406.159. El aumento más esencial en fotosensibilidad se consigue en los Ejemplos 59, 64 y 65, siendo especialmente ventajosos los materiales de los Ejemplos 64 y 65 debido a su síntesis más sencilla y a la mayor solubilidad de los productos. La capacidad de almacenamiento de las placas de impresión preparadas con los dos últimos materiales mencionados es notable.

20

25

El soporte utilizado en los Ejemplos 55 a 65 es una lámina de aluminio que ha sido dotada de aspereza electro-líticamente, después anonizada y finalmente tratada con ácido polivinilfosfónico. En los Ejemplos 66 y 67, se utiliza una lámina de aluminio que ha sido dotada de aspereza mediante cepillos metálicos y después tratada con ácido polivinilfosfónico.

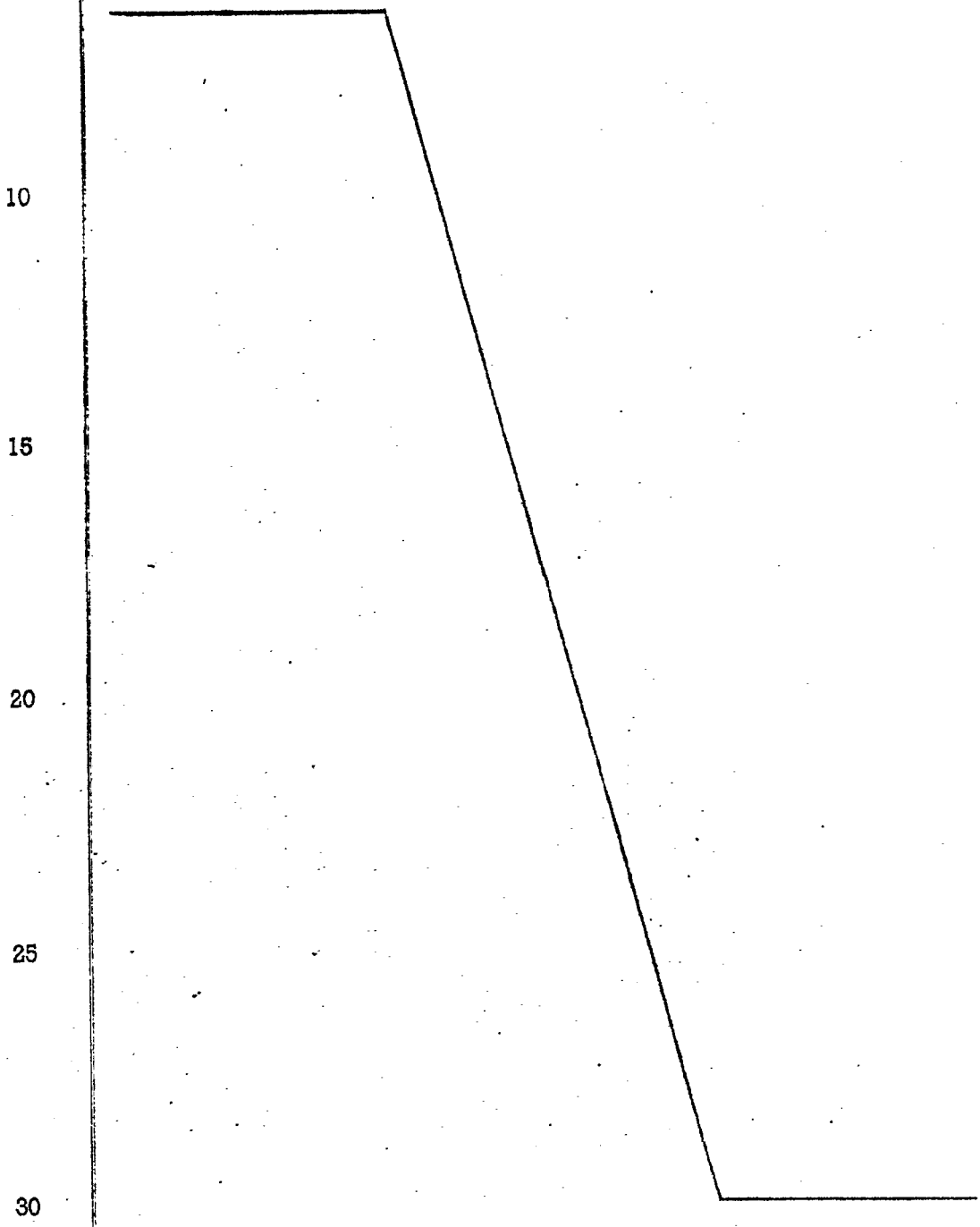
30

31 OCT.



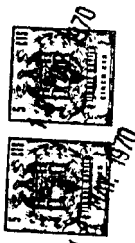
379775

1 Además de estos soportes, también pueden utilizarse
una serie de soportes en combinación con las capas de repro-
ducción, de este invento, que son recomendados para el llama-
do proceso de "enjugado" con diazo-resinas conocidas que se
5 encuentran en el mercado.



379775

379775



TARLA V

Ej.	Condensado mixto (CM)			Solución de revestimiento			Reve- lador	
	Compuesto diazo A(-D)/n	Componente B1	Separado en forma de:	Proporción de A(-D)n a B1 en CM (aprox.)	% CM	Acido añadido		Disolvente uti- lizado (partes en volumen)
5	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	9	naftalen-1- SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %	-	éter monometil- lico de etilen glicol/acetato de butilo 8:2	I o II
56	"	9	FF ₆ ⁻	1 : 0,42	2 %	-	éter monometil- lico de etilen glicol/dimetil- formamida 6:4	"
57	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	naftalen-1- SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %	-	éter monometil- lico de etilen glicol/acetato de butilo 8:2	"
58	"	10	FF ₆ ⁻	1 : 0,31	2 %	-	"	"
59	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	17	Cl ⁻	1 : 0,63	2 %	-	"	"
60	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	diazidoestilben- disulfonato	1 : 1	2 %	0,06 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	"	"
61	"	10	di-terc-butil-naf- talen-di-SO ₃	1 : 0,75	2 %	0,036 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	"	"
62	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	naftalen-2-SO ₃ ⁻	1 : 0,96	2 %	0,031 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	"	"
63	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	11	Cl ⁻	1 : 0,77	2 %	0,22 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	éter monometil- lico de etilen glicol/dimetil- formamida 6:4	"
64	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	15	2-diazo-1- naftol-5-SO ₃ ⁻	1 : 1,1	2 %	0,035 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	éter monometil- lico de etilen glicol/dimetil- formamida 6:4	"
65	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	15	mesitilen-SO ₃ ⁻ naftalen-2-SO ₃ ⁻	1 : 1) 1 : 0,68	2 %	-	éter monometil- lico de etilen glicol/acetato de butilo 8:2	"
66	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	17	Cl ⁻	1 : 0,63	0,4 %	0,355 p.e.p. de ácido toluensul- fónico.H ₂ O/p.e.p. CM	"	II
67	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	11	Cl ⁻	1 : 0,77	0,4 %	0,425 p.e.p. de ácido p-toluensul- fónico.H ₂ O/p.e.p. CM	"	II

379775

3

TABLA V

Condensado mixto (CM)						
Ej.	Compuesto diazo A(-D) _n	Componente B ₁	Separado en forma de:	Proporción de A(-D) _n a B ₁ en CM (aprox.)	% CM	
5	55	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	9	naftalen-1-SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %
	56	"	9	PF ₆ ⁻	1 : 0,42	2 %
10	57	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	naftalen-1-SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %
	58	"	10	PF ₆ ⁻	1 : 0,31	2 %
	59	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	17	Cl ⁻	1 : 0,63	2 %
	60	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	diazidoestilben- disulfonato	1 : 1	2 %
15	61 ✓	"	10	di-tercbutil-naf- talen-di-SO ₃	1 : 0,75	2 %
	62	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	10	naftalen-2-SO ₃ ⁻	1 : 0,96	2 %
20	63	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	11	Cl ⁻	1 : 0,77	2 %
	64	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	15	2-diazo-1- naftol-5-SO ₃ ⁻	1 : 1,1	2 %
25	65	Diazo 2, HSO ₄ ⁻	15	mesitilen-SO ₃ ⁻ naftalen-2-SO ₃ ⁻	1 : 1) 1 : 0,68)	2 %
	66	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	17	Cl ⁻	1 : 0,63	0,4 %
	67	Diazo 2, H ₂ PO ₄ ⁻	11	Cl ⁻	1 : 0,77	0,4 %

9775

379775



TABLA V

CM		Solución de revestimiento				
CM	Separado en forma de:	Proporción de A(-D)n a B1 en CM (aprox.)	% CM	Acido añadido	Disolvente utilizado (partes en volumen)	Revelador
	naftalen-1-SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %	-	éter monometílico de etilen glicol/acetato de butilo 8:2	I o II
	PF ₆ ⁻	1 : 0,42	2 %	-	éter monometílico de etilen glicol/dimetil formamida 6:4	"
	naftalen-1-SO ₃ ⁻	1 : 0,57	2 %	-	éter monometílico de etilen glicol/acetato de butilo 8:2	"
	PF ₆ ⁻	1 : 0,31	2 %	-	"	"
	Cl ⁻	1 : 0,63	2 %	-	"	"
	diazidoestilben-disulfonato	1 : 1	2 %	0,06 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	"	"
	di-tercbutil-naftalen-di-SO ₃	1 : 0,75	2 %	0,036 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	"	"
	naftalen-2-SO ₃ ⁻	1 : 0,96	2 %	0,031 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	"	"
	Cl ⁻	1 : 0,77	2 %	0,22 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	éter monometílico de etilen glicol/dimetil formamida 6:4	"
	2-diazo-1-naftol-5-SO ₃ ⁻	1 : 1,1	2 %	0,035 p.e.p. de H ₃ PO ₄ 86%/p.e.p. CM	éter monometílico de etilen glicol/dimetil formamida 6:4	"
	mesitilen-SO ₃ ⁻	1 : 1)	2 %	-	éter monometílico de etilen glicol/acetato de butilo 8:2	"
	naftalen-2-SO ₃ ⁻	1 : 0,68)				
	Cl ⁻	1 : 0,63	0,4 %	0,355 p.e.p. de ácido ptoluensulfónico.H ₂ O/p.e.p. CM	"	II
	Cl ⁻	1 : 0,77	0,4 %	0,425 p.e.p. de ácido p-toluensulfónico.H ₂ O/p.e.p. CM	"	II

379775



1 Los compuestos diazo utilizados en los Ejemplos 55 a
65 se preparan de la siguiente forma:

EJEMPLOS 55 y 56

5 La condensación se realiza en la forma descrita en
el Ejemplo 29 pero utilizando las siguientes condiciones
y sustancias:

120,0 partes en peso de ácido fosfórico al 86 %,
32,2 partes en peso de Diazo 2, sulfato y
8,3 partes en peso de 1,3-dimetil-4,6-dimetilol-benceno
10 (Componente B₁, nº 9, Tabla I).

La mezcla se condensa durante 20 horas a 40°C. En el
caso del Ejemplo 55, la mitad de la mezcla se disuelve en
agua, se precipita el condensado agregando una solución de
sal común, se disuelve en agua el precipitado y se vuelve
15 a precipitar en forma de sal de ácido naftalen-1-sulfónico.
Rendimiento: 11,5 partes en peso. (C, 65,5 %; N, 8,0 %;
S, 6,1 %; relación atómica: 28,7:3:1).

El peso molecular medio del colorante producido con
fenilmetil-pirazolona es 1256.

20 En el caso del Ejemplo 56, la otra mitad de la mez-
cla de condensación cruda se disuelve en agua y se precipi-
ta el hexafluorofosfato correspondiente mediante la adición
de ácido hexafluorofosfórico. Rendimiento: 21,2 partes en
peso. (C, 45,4 %; N, 9,2 %; relación atómica: 17,2:3). El
25 precipitado contiene una pequeña cantidad de compuesto
diazo sin condensar.

EJEMPLOS 57 y 58

30 Se repite el procedimiento utilizado en los Ejem-
plos 55 y 56 pero utilizando las siguientes sustancias y
condiciones:

379775



1 120,0 partes en peso de ácido fosfórico al 86 %,
32,3 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) y
11,1 partes en peso de 4,6-di-isopropil-1,3-dimetilol-
benceno (Componente B₁, nº 10, Tabla I).

5 La mezcla se condensa durante 20 horas a 40°C. En
el caso del Ejemplo 57, la mitad de la mezcla se disuelve
en agua, se precipita el condensado agregando una solución
de sal común, se disuelve de nuevo el precipitado en agua
y después se precipita otra vez en forma de sal de ácido
10 naftalen-1-sulfónico. Rendimiento: 13,3 partes en peso.
(C, 66,3 %; N, 7,5 %; S, 5,6 %; relación atómica: 31;3:0,98).

Peso molecular medio del colorante de pirazolona:
1299.

15 En el Ejemplo 58, se disuelve en agua la segunda
mitad de la mezcla y el hexafluorofosfato se precipita de la
solución añadiendo ácido hexafluorofosfórico. Rendimiento:
11,1 partes en peso. (C, 52,9 %; N, 10,7 %; relación ató-
mica: 17,3:3).

20 El producto contiene algo de compuesto diazo sin
condensar.

EJEMPLO 59

El procedimiento es similar al descrito en el Ejem-
plo 28 pero se emplean las siguientes condiciones y sustan-
cias:

25 200,0 partes en volumen de ácido fosfórico,
3,23 partes en peso de Diazo 2, fosfato, (Tabla I) y
1,33 partes en peso de 9,10-bis-metoximetil-antraceno
(Componente E₁, nº 17, Tabla I) en
20,0 partes en volumen de ácido acético glacial.

30 El segundo componente se disuelve en ácido acético



18 MAR 1975

1 glacial a ebullición y después la solución se vierte sobre
la solución diazo. La condensación se prolonga durante 20
horas a 40°C. El producto de condensación se separa en forma
de cloruro. Rendimiento: 2,8 partes en peso. (C, 51,1 %;
5 N, 7,8 %; relación atómica: 23:3).

EJEMPLOS 60 y 61

El producto de condensación se prepara de forma similar a la del Ejemplo 12, pero empleando las siguientes condiciones y sustancias:

10 240,0 partes en peso de ácido fosfórico al 86 %,
64,4 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) y
44,4 partes en peso de Componente B₁, nº 10 (véanse
Ejemplos 57-58).

15 La mezcla se condensa durante 20 horas a 40°C. La mezcla de condensación cruda se disuelve en agua y la solución se divide en 2 partes.

A partir de la primera mitad (Ejemplo 60) se precipita el condensado en primer lugar con ácido clorhídrico para dar el cloruro y finalmente en forma de sal de ácido
20 4,4'-diazido-estilben-disulfónico. Rendimiento: 41,9 partes en peso. (C, 63,7 %; N, 12,9 %; S, 4,8 %; relación atómica: 70,6:12,3:2).

A partir de la segunda mitad (Ejemplo 61) se precipita directamente el condensado en forma de sal de ácido
25 2,6-di-terc-butil-naftalen-disulfónico. Rendimiento: 38,3 partes en peso. (C, 68,1 %; N, 7,7 %; S, 4,9 %; relación atómica: 31:3:0,835).

EJEMPLO 62

30 La condensación se efectúa como en los Ejemplos 60 y 61. El condensado se precipita en primer lugar con ácido

379775



1 clorhídrico y después con ácido naftalen-2-sulfónico. (C, 68,3 %; N, 6,6 %; S, 4,9 %; relación atómica: 36,2:3:0,98).

EJEMPLO 63

5 Se sigue un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 5 pero empleando las siguientes sustancias y condiciones:

4,85 partes en peso de Diazo 2, fosfato (Tabla I),
15,00 partes en volumen de ácido metanosulfónico (90 %) y
2,04 partes en peso de 1,5-di-acetoximetil-naftaleno
10 (Componente B₁, nº 11, Tabla I).

La condensación se efectúa durante 2 horas a la temperatura ambiente. El producto de condensación se precipita en forma de cloruro. Rendimiento: 3,2 partes en peso. (C, 64,0 %; N, 9,4 %; relación atómica: 23,8:3).

15 EJEMPLO 64

El condensado descrito en el Ejemplo 42 se precipita en forma de sal de ácido 2-diazo-1-naftol-5-sulfónico y se seca sobre pentóxido de fósforo hasta que se obtiene un peso constante.

20 EJEMPLO 65

El condensado 1:1 corresponde al utilizado en el Ejemplo 42 para la preparación del colorante azo que ha de ser fraccionado.

25 El otro condensado, que contiene sal de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y el segundo componente aproximadamente en una relación de 1:0,67, se prepara de forma análoga al Ejemplo 42 de acuerdo con el siguiente procedimiento:
120,0 partes en peso de ácido fosfórico al 86 %,
32,3 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) y
30 12,9 partes en peso de Componente B₁, nº 15 (Tabla I) (98-99 %).

379775



1

La mezcla se condensa durante 21 horas a 40°C y el producto de reacción se precipita dos veces con ácido clorhídrico para formar el cloruro. Finalmente, el condensado se precipita en forma de sal de ácido naftalen-2-sulfónico. Rendimiento: 35 partes en peso. (C, 67,0 %; N, 7,2 %; S, 5,6 %; P, 0,18 %; Cl, 0,21 %; relación atómica: C:N:S = 32,6:3:1).

5

10

El peso molecular medio del colorante azo producido con fenilmetil-pirazolona es 1455.

Un ensayo de fraccionamiento, en el que se disuelve y se separa por fracciones una película del colorante sobre una lámina de aluminio, da los siguientes resultados:

15

20

<u>Frac- ción</u>	<u>Cloro- formo (ml)</u>	<u>Metanol (ml)</u>	<u>Fracción (cantidad) (mg)</u>	<u>N (%)</u>	<u>Peso molecu- lar medio</u>
1	-	150	1,5	-	-
2	60	90	90,9	13,5	874
3	67,5	82,5	217,7	13,6	1097
4	75	75	274,1	13,2	1261
5	82,5	67,5	232,0	12,6	1779
6	90	60	204,2	12,2	2475
7	150	-	143,3	11,5	3995

EJEMPLO 66

Se emplea el condensado descrito en el Ejemplo 59.

EJEMPLO 67

25

Se emplea el condensado descrito en el Ejemplo 63.

EJEMPLO 68

30

Se prepara una forma de impresión a rejilla en la forma descrita en el Ejemplo 38, a excepción de que el compuesto diazo es sustituido por una cantidad igual del condensado mixto descrito en el Ejemplo 52 y la solución de re-

379775



1 vestimiento se diluye con 200 partes en volumen de agua.

EJEMPLO 69

5 Una lámina de aluminio, dotada de aspereza mediante cepillos metálicos, se trata con ácido polivinilfosfónico en la forma descrita en la patente estadounidense nº 3.220.832. Esta placa se recubre después con una solución al 0,5 % del condensado mixto descrito en el Ejemplo 42 (material de partida para la preparación del colorante que ha de ser fraccionado) en una mezcla de éter monometílico de etilenglicol/acetato de butilo (partes en volumen: 8:2) y el revestimiento se seca superficialmente.

10

A continuación se recubre la placa con la siguiente solución:

15

12,0 partes en peso del prepolímero de isoftalato de dialilo que se encuentre en el mercado con la denominación de "Dapon M",

20

55,0 partes en peso de xileno,
33,0 partes en peso de 4-metoxi-4-metil-2-pentanona,
0,1 partes en peso de cetona de Michler,
0,1 partes en peso de bencilo y
0,4 partes en peso de xantona.

25

Después de haber secado la placa, se expone en forma de imagen bajo una plantilla negativa. Se revela enjuagándola con un disolvente adecuado, v.g. 1,1,1-tricloroetano. Después de secar, el revelado se completa con el Revelador II descrito en los Ejemplos 22 a 28 y a continuación la placa se entinta con tinta grasa. De esta forma se obtiene una placa de impresión que da tiradas mayores que una placa de impresión que ha sido producida a partir de un material de reproducción sin el segundo revestimiento (de una

30

379775



1 segunda capa de reproducción). La composición descrita en
este ejemplo presenta una fotosensibilidad relativamente
buena, porque el condensado mixto contenido en la primera
capa tiene una fotosensibilidad mayor.

5 En lugar de la solución de revestimiento que acaba-
mos de describir, puede utilizarse para el segundo revesti-
miento una solución correspondiente de polivinilcinamato,
que se ha hecho fotosensible a una luz de mayor longitud
de onda mediante la adición de 5 % de cetona Michler.

10 EJEMPLO 70

Se repite el procedimiento utilizado en el Ejem-
plo 54 a excepción de que la solución de revestimiento em-
pleada es una solución de 6 partes en peso del condensado
mixto descrito en el Ejemplo 6 en 12 partes en peso de una
mezcla de éter monometílico de etilenglicol/acetato de bu-
tilo (proporción en volumen: 8:2).

15 Después de una exposición del tipo de imagen bajo
una rejilla positiva, el material se revela con el Revela-
dor II indicado en los Ejemplos 22-28. Por tratamiento con
una solución acuosa al 40 % de cloruro de hierro III, el
cobre en las zonas no expuestas es atacado profundamente.
20 Para eliminar el revestimiento, el material se enjuga con
dimetilformamida. De esta forma se obtiene una placa de gra-
bado a media tinta.

25 Cuando el material se expone bajo un negativo y des-
pués se procesa adecuadamente, puede obtenerse una forma de
impresión en relieve positiva.

EJEMPLO 71

30 Este ejemplo demuestra que los condensados mixtos
que contienen solamente muy poco compuesto diazo todavía

379775



1 forman materiales de reproducción útiles.

Una lámina de aluminio dotada de aspereza electro-
líticamente se recubre con una solución al 2 % en éter mo-
nometílico de etilenglicol de un condensado mixto (que se-
5 gún el análisis contiene alrededor de 18 unidades de p-cresol por unidad de 3-metoxi-4-diazo-difenilamina) y después se seca el revestimiento.

Después de exposición del tipo de imagen bajo un
original negativo, la lámina se revela enjuagándola con
10 acetona, se seca, se enjuga con agua y se entinta con tinta grasa.

De esta manera se obtiene una forma de impresión
positiva que presenta una ligera espuma pero que puede ser
limpiada enjugándola con una solución que contiene 75 par-
tes en volumen de agua, 35 partes en volumen de n-propanol
15 y 2 partes en peso de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cuando se prepara un condensado constituido sola-
mente por unidades de p-cresol en condiciones idénticas y
se añade después una cantidad de cloruro de 3-metoxi-difenil-
20 amino-4-diazonio correspondiente a la cantidad de compuesto diazo antes incorporada, se obtiene una mezcla a partir de la cual se produce una capa de reproducción que también da lugar a una forma de impresión positiva espumante por exposición del tipo de imagen y revelado con acetona. Sin embargo, cuando se intenta limpiar esta forma de impresión
25 enjugándola con la solución antes descrita, la forma de impresión es completamente destruída.

No se obtiene mejores resultados cuando se añaden
después hasta 10 veces la cantidad de compuesto diazo.

30 Para la preparación del condensado mixto, se disuel-

379775



1 ven 0,323 partes en peso de Diazo 2, sulfato, (Tabla I) en
100 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 % y esta so-
lución se mezcla, con intensa agitación, con una solución
de 3,36 partes en peso de 2,6-dimetilol-4-metilfenol (Com-
5 ponente B₁, nº 5, Tabla I) en 20 partes en volumen de me-
tanol templado. En el momento de mezclar, se forma una so-
lución transparente que rápidamente se vuelve turbia mien-
tras precipita el condensado. Después de agitar durante
1 hora y dejar en reposo durante la noche, la masa se dilu-
10 ye con 400 partes en volumen de agua y se mezcla con 150
partes en volumen de solución saturada de sal común. El
precipitado se separa por succión, se lava con agua hasta
neutralidad y se seca. Rendimiento: 2,8 partes en peso.
(C, 71,0 %; N, 1,4 %; relación atómica: 177:3).

15 El análisis del homocondensado de 2,6-dimetilol-p-
cresol preparado en condiciones idénticas da los siguien-
tes valores: C, 71,6 %; H, 7,1 %. El análisis indica una
unión del tipo de éter dibencílico de las unidades.

EJEMPLO 72

20 Para la preparación fotomecánica de un estarcido
de impresión a rejilla, se utiliza el siguiente procedi-
miento:

25 Se mezclan íntimamente 120 partes en peso de una
solución acuosa al 25 % de alcohol polivinílico (contenido
en acetato residual: menos del 2 %; viscosidad de una solu-
ción acuosa al 4 % a 20°C: 17-23 cp) con 100 partes en peso
de una dispersión acuosa de un copolímero sobre la base de
acetato de vinilo/éster de ácido maleico (coloide protec-
tor: alcohol polivinílico; contenido en sólidos: 55 %;
30 viscosidad, 5-25 poises, medida en un viscosímetro Höppler).

379775



1

5

10

15

20

25

30

Se mezclan íntimamente 100 partes en peso de esta emulsión con una solución de 1,5 partes en peso del condensado mixto descrito en el Ejemplo 29 en 10 partes en volumen de agua. La emulsión así preparada se utiliza en la forma conocida para el revestimiento de rejilla a partir de las cuales se producen fotomecánicamente estarcidos de impresión a rejilla. Las capas poseen una fotosensibilidad excepcionalmente buena.

En comparación con las rejillas conocidas, sensibilizadas mediante cromatos, estas rejillas se distinguen por una capacidad de almacenamiento a la temperatura ambiente considerablemente mejorada.

Las nuevas sales de diazonio también pueden ser utilizadas para sensibilizar rejillas comerciales previamente recubiertas pero todavía no sensibilizadas.

La emulsión no sensibilizada antes mencionada, por ejemplo, se aplica a una rejilla y se seca y la capa así producida se humedece después totalmente con una solución al 5 % del condensado mixto descrito en el Ejemplo 29 en una mezcla 1:1 de metanol y agua. Después de secar, se obtiene un estarcido de impresión a rejilla por el método habitual.

Los Ejemplos 73 a 82 muestran de nuevo las buenas propiedades oleofílicas de los productos de exposición de algunos de los condensados mixtos diazo cuando se aplican a una película de acetato de celulosa saponificado superficialmente. Las mezclas obtenidas durante la condensación son diluídas y después utilizadas directamente para el revestimiento, con objeto de demostrar que el efecto inventivo puede ser producido sin separación de las altas cantida-



379775

31 OCT. 1972

1 des de ácido presente. Naturalmente, se consiguen resulta-
dos todavía mejores cuando se agregan cantidades de ácido
bajas. Con fines prácticos, para este tipo de soporte se
preferirán unas adiciones de ácido de menos de 3 moles de
5 ácido por mol de grupos diazo.

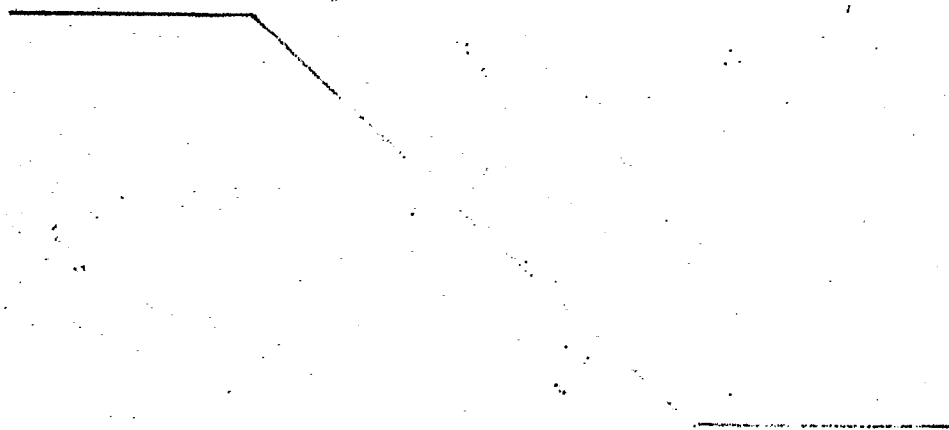
Los datos detallados relativos al procedimiento de
condensación de las soluciones de revestimiento se encuen-
tran en la Tabla VI.

10 Los Ejemplos 76, 78, 80, 81 y 82 dan los resultados
más favorables. Debido a su elevado contenido en ácido, los
Ejemplos 74 y 75 presentan los efectos más débiles.

15 Con fines comparativos, se prepara un producto de
condensación de forma análoga al Ejemplo 1 de la patente
estadounidense nº 3.406.159 a partir de Diazo 3, cloruro,
(Tabla I) y formaldehído en 2,8 moles básicos de ácido
fosfórico y después se ajusta el contenido en ácido fos-
fórico a 15 moles básicos. Unas películas de acetato de ce-
lulosa superficialmente saponificado recubiertas con una
solución acuosa al 1 % y al 10 % de esta mezcla, respectiva-
20 mente, presentan una receptividad de la tinta casi nula en
las zonas de imagen después de una exposición del tipo de
imagen y revelado con agua.

25

30



31 OCT.



-140-

Oct. 1972

379775

TABLA VI

Condensado mixto

Ej.	Compuesto diazo A(-D) _n	Componente B ₁	relación aproximada A(-D) _n y B ₁ en la mezcla condensada	moles H ₂ O ₄ por grupos di- azo (aprox.)	
5	73	Diazo-2-sulfato	28	1 : 1	15
	74	"	23	1 : 1	150
	75	"	24	1 : 1	130
	76	"	25	1 : 1	15
10	77	"	31	1 : 1	15
	78	"	29	1 : 1,3	20
	79	"	30	1 : 1	20
	80	"	26	1 : 1	32
	81	"	27	1 : 1	80
15	82	"	32	1 : 1	42

1

10

15

20

25

30

POOR
QUALITY



Ci. 1972

379775

TABLA VI

Condensado mixto		Solución de revestimiento			
Relación aproximada A(-D) _n y B ₁ en la mezcla condensada	Moles H ₃ PO ₄ por mol grupos diazo (aprox.)	Porcentaje de condensado crudo	Disolvente	Revelador	
1 : 1	15	1 %	H ₂ O	H ₂ O	
1 : 1	150	10 %	H ₂ O/metanol 1 : 1	H ₂ O	
1 : 1	130	10 %	H ₂ O/metanol 1 : 1	H ₂ O	
1 : 1	15	2 %	H ₂ O	H ₂ O	
1 : 1	15	2 %	H ₂ O	H ₂ O	
1 : 1,3	20	2 %	H ₂ O	H ₂ O	
1 : 1	20	2,5 %	H ₂ O	H ₂ O	
1 : 1	32	4 %	H ₂ O	H ₂ O	
1 : 1	80	2 % y 10 %	H ₂ O	H ₂ O	
1 : 1	42	2 %	H ₂ O	H ₂ O	

POOR QUALITY



379775

1 Los condensados mixtos se preparan de la siguiente forma:

EJEMPLO 73

Preparación del Componente B₁

5 Se disuelven 12,4 partes en peso de éter 4,4'-dime-
tildifenílico en 27 partes en volumen de ácido acético
glacial y después se añaden a la solución, con agitación,
en primer lugar 5,7 partes en peso de paraformaldehído, a
10 continuación 28 partes en peso de solución acuosa al 63 %
de ácido bromhídrico y finalmente 16,5 partes en peso de
ácido sulfúrico al 95 %. Después de calentar durante 2 ho-
ras a 90-95°C, la mezcla se deja enfriar durante la noche.

15 Los cristales contenidos en la mezcla se separan
por succión, se lavan con agua y se recristalizan en ace-
tona sin secado intermedio. Rendimiento: 14,75 partes en
peso. Punto de fusión: 109-110°C.

20 El compuesto se disuelve en benceno y después la
solución se introduce en una solución hirviendo de sosa
caústica en metanol (gran exceso de NaOH). Después de ca-
lentar durante 2 horas a reflujo, la solución se mezcla
con agua, se separa la fase bencénica, se lava, se seca y
se evapora.

25 Se obtienen 9,2 partes en peso de una sustancia
oleosa (Componente B₁, nº 28). (Contenido en OCH₃: 21,7 %).

30 Se disuelven 4,85 partes en peso de Diazo 2, sulfa-
to (Tabla I) en 15 partes en volumen de ácido fosfórico
al 86 % y se agregan a la solución, con agitación, 4,3 par-
tes en peso del Componente B₁, nº 28, antes descrito. Se
obtiene una mezcla de reacción homogénea y transparente.
Después de condensar durante 5 horas a 40°C, la masa se

379775



1 disuelve en agua y el producto de condensación se precipita en forma de cloruro mediante la adición de una solución acuosa de sal común.

5 Rendimiento: 6,9 partes en peso. (C, 65,0; N, 7,4%; relación atómica: C:N = 30,8:3).

EJEMPLO 74

10 Se prepara el Componente B₁, nº 23, a partir de la sal potásica de p-hidroxi-benzaldehído y éter 2,2'-diclorodietílico (véase "Makromolekulare Chemie", Vol. 17, pág. 156, 1955-56) y posterior reducción con borohidruro sódico en una mezcla de agua/metanol.

15 Para la preparación del condensado, se disuelven 1,62 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) en 50 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 % y después esta solución se mezcla con una solución de 1,6 partes en peso de Componente B₁, nº 23, en 5 partes en volumen de ácido acético glacial casi a ebullición. Después de 5 horas de condensación a 40°C y reposo durante la noche, se forma un condensado crudo que se utiliza para la preparación de la solución de revestimiento.

EJEMPLO 75

20 El Componente B₁, nº 24, se prepara análogamente al Componente B₁, nº 23, a partir de la sal potásica de p-hidroxi-benzaldehído y 1,3-dibromo-propano y posterior reducción del dialdehído producido al dialcohol mediante borohidruro sódico.

25 Para la preparación del producto de condensación, se disuelven 0,213 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) en 1,5 partes en volumen de ácido fosfórico al 93 % y se mezcla con una solución caliente de 0,19 partes en

30

379775



MAY 1970

1 peso de Componente B₁, nº 24, en 1 parte en volumen de áci
do acético glacial. Después de agregar 3,5 partes en volu
5 men de ácido fosfórico al 93 %, la mezcla se mantiene du
rante 5 horas a una temperatura de 40°C. El condensado cru
do transparente que se forma se utiliza para preparar la
solución de revestimiento.

EJEMPLOS 76 y 77

10 Para la preparación del Componente B₁, nº 25, se
bromometilan 100 partes en peso de óxido de difenileno,
análogamente al Ejemplo 73, en una mezcla de 300 partes en
volumen de ácido acético glacial, 54 partes en peso de
paraformaldehido, 500 partes de ácido bromhídrico al 63 %
y 294 partes en peso de ácido sulfúrico al 96 % a una tem
15 peratura de 75°C y el producto de reacción es recristali
zado después en acetona (óxido de bis-bromometil-difenile
no: valores calculados - C, 47,5 %; Br, 45,3 %; valores
encontrados: C, 47,7 %; Br, 46,2 %) y después se hace reac
cionar con una solución de sosa cáustica en exceso en meta
nol.

20 Para la preparación del producto de condensación,
se disuelven 16,2 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Ta
bla I) en 50 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %
y se calientan 12,8 partes en peso de Componente B₁, nº 51
a 35°C y después se agregan gota a gota.

25 La mezcla se condensa durante 5 horas a 40°C. El
condensado crudo transparente se utiliza directamente para
el experimento. El resto de la mezcla (menos de 0,2 partes
en peso) se disuelve en agua y el producto de reacción se
precipita de la solución acuosa mediante la adición de una
30 solución de sal común. Rendimiento: 22,6 partes en peso.

379775



MAY 1970

1 (C, 65,7 %; N, 8,2 %; relación atómica: 28:3).

5 El Componente B₁, nº 31 y el producto de condensación preparado a partir del mismo, que se utiliza en el Ejemplo 77, se obtienen de forma análoga al Ejemplo 76 a excepción de que se utiliza como material de partida di-benzotiofeno.

EJEMPLOS 78 y 79

10 Para la preparación de Componente B₁, nº 29, se somete a bromometilación durante 3,5 horas a 90-95°C, de forma análoga al Ejemplo 73, éter timilfenílico preparado de acuerdo con "Liebig Annalen der Chemie", vol. 350, pág. 89 (1906) y el producto de reacción obtenido se hace reaccionar con solución de sosa cáustica en metanol sin posterior purificación. El producto de reacción así obtenido, que es un aceite viscoso, tiene un contenido en OCH₃ de 18,6 %.

15 Para la preparación del condensado, se disuelven 4,85 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) en 20 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %, se añaden 6,0 partes en peso de Componente B₁, nº 29 y la mezcla se condensa durante 4 horas a 40°C.

20 El condensado crudo así obtenido (1 parte en peso) se utiliza para la preparación de la solución de revestimiento. El resto se disuelve en agua y el producto de condensación se precipita en forma de cloruro agregando una solución de sal común. Rendimiento: 9 partes en peso. (C, 66,9 %; N, 6,7 %; relación atómica: 35:3).

25 El condensado utilizado en el Ejemplo 79 se prepara de forma análoga al Ejemplo 78, a excepción de que se utiliza éter 3-bromo-4-metoxi-difenílico (preparado de

30

379775



MAY 1970

1 acuerdo con J. Am. Chem. Soc. 61, 2702, 1939) como mate-
rial de partida para la preparación del Componente B₁,
nº 30.

EJEMPLO 80

5 Para la preparación de Componente B₁, nº 26, se
somete difenilmetano a bromometilación durante 5 horas a
90-95°C, de forma análoga al Ejemplo 73 y el 4,4'-bis-
bromometil-difenilmetano puro (punto de fusión, 153-154°C)
obtenido por recristalización en benceno se hace reaccio-
nar después con hidróxido sódico en metanol.

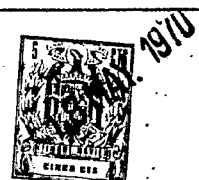
10 Para la preparación del condensado, se disuelven
4,85 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) en 15
partes en volumen de ácido fosfórico al 86 % y se añaden
gota a gota 3,85 partes en peso de Componente B₁, nº 26.
15 Después de agregar 15 partes en volumen de ácido fosfóri-
co al 93 %, la mezcla se condensa durante 10 horas a 40°C.

20 Se utilizan 2 partes en peso del condensado crudo
para la preparación de la solución de revestimiento. El
resto se disuelve en agua y se agrega una solución de sal
común para precipitar el condensado en forma de cloruro,
que después se separa y se seca. (C, 68,6 %; N, 8,0 %;
relación atómica: 30:3).

EJEMPLO 81

25 Para la preparación de Componente B₁, nº 27, se
somete difenilo a bromometilación durante 5 horas a 90-
92°C, de forma análoga al Ejemplo 73 y el componente del
producto de reacción que es escasamente soluble en acetona
se hace reaccionar con hidróxido sódico y metanol (conte-
nido en OCH₃: 23,8 %).

30 Para la preparación del condensado, se disuelven



379775

1 6,4 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) en 50 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 % y se disuelven
5 4,8 partes en peso de Componente B₁, nº 27, en 10 partes en volumen de metanol templado y esta solución se agrega a la solución de diazo. Después de calentar durante 2 horas a 40°C, se añaden a la mezcla 50 partes en volumen de ácido fosfórico al 93 % y se condensa durante 12,5 horas a 40°C.

10 Para la preparación de la solución de revestimiento se utiliza una muestra del condensado crudo. El resto se disuelve en agua y se agrega ácido clorhídrico a la solución acuosa para precipitar el cloruro del condensado, que después se separa y se seca. (C, 68,2 %; N, 8,2 %; relación atómica: C:N = 29,1:3).

15 EJEMPLO 82

Para sintetizar el Componente B₁, nº 32, se somete a bromometilación durante 3 horas a 90-92°C, análogamente al Ejemplo 73, 1,4-difenoxi-benceno preparado de acuerdo con "Liebig's Annalen der Chemie", vol. 350, pág. 98 (1906) y el producto de reacción obtenido se hace reaccionar con solución metanólica de sosa cáustica (contenido en OCH₃: 19,2 %).

20 Para la preparación del condensado mixto, se disuelven 2,3 partes en peso de Diazo 2, sulfato (Tabla I) en 20 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 % y se añaden 2,3 partes en peso de Componente B₁, nº 32, en forma de solución caliente en 1 parte en volumen de ácido acético glacial. Después de condensar durante 6 horas a 40°C y dejar en reposo durante la noche, se forma un condensado crudo que se utiliza para preparar la solución de revestimiento

25

30



379775

1 to.

El condensado mixto puede ser precipitado de una solución acuosa agregando ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico o ácido bencenosulfónico, por ejemplo.

5 EJEMPLO 83

El condensado mixto diazo descrito en el Ejemplo 42, en forma de cloruro, se disuelve en agua y la solución acuosa se agrega después a una solución acuosa de azida sódica. La azida, que precipita con desprendimiento de nitrógeno, se disuelve en tolueno y una solución al 1 % en tolueno preparada de esta forma se utiliza para sensibilizar una lámina de aluminio previamente recubierta con ácido polivinilfosfónico.

Después de una exposición del tipo de imagen bajo un original negativo, se hace visible una imagen parduzca. Revelando con el revelador descrito en el Ejemplo 1 de la patente estadounidense nº 2.994.609, se produce una forma de impresión offset con buenas propiedades oleofílicas.

15 EJEMPLO 84

Un soporte de aluminio que ha sido dotado de aspereza con cepillos de alambre y previamente tratado con ácido polivinilfosfónico de acuerdo con la patente estadounidense nº 3.220.832, es sensibilizado con una solución sensibilizante de color azul de la siguiente composición:

25 0,55 partes en peso del condensado mixto descrito en el Ejemplo 42.

1,65 partes en peso de una resina de polivinilformal (Formvar) que contiene 5,5-7,0 % de grupos hidroxilo, 22-30 % de grupos acetato (CH₃COO⁻) y 50 % de grupos formal y con una

30

379775



1

viscosidad de 18-22 cp (solución al 5 % en cloruro de etileno, medida con un viscosímetro Ostwald),

5

0,10 partes en peso de violeta cristal,
0,55 partes en volumen de ácido ortofosfórico 1 M,
60,00 partes en volumen de éter monometílico de etilenglicol,

10

32,00 partes en volumen de tetrahidrofurano y
8,00 partes en volumen de acetato de éter metílico de etilenglicol.

Después de secar, la lámina de aluminio revestida es insensible a la humedad y tiene una excelente duración en almacenamiento, de forma que puede ser guardada durante muchos meses, si se mantiene en la oscuridad.

15

Para la preparación de una forma de impresión, el material se expone durante 1 minuto bajo una lámpara de xenon convencional, se revela con el Revelador II mencionado en los Ejemplos 22-28 al que se han agregado 30 % de n-propanol y después se entinta en la forma habitual con tinta grasa. La forma de impresión así producida puede ser utilizada para imprimir aproximadamente 100.000 impresos en una máquina offset.

20

EJEMPLOS 85 y 86

25

Una lámina de aluminio dotada de aspereza mediante cepillos metálicos y previamente recubierta con ácido polivinilfosfónico, se recubre con soluciones de las siguientes composiciones y se secan los revestimientos.

30

379775



	85	86
1 CM del Ejemplo 80 (cloruro)	0,83 p.e.p.	-
CM del Ejemplo 81 (cloruro)	-	0,81 p.e.p.
5 ácido p-toluensulfónico.1H ₂ O	0,3 p.e.p.	0,3 p.e.p.
mezcla de 80 p.e.v. de éter monometílico de etilenglicol y 20 p.e.v. de acetato de butilo	100 p.e.v.	100 p.e.v.

10 Después de exposición del tipo de imagen bajo un negativo de rejilla, el revelado se realiza con uno de los reveladores dados en los Ejemplos 22 a 28 y la lámina se entinta con tinta grasa. Se obtienen formas de impresión eficientes con buenas propiedades oleofílicas.

15 Para los materiales de reproducción descritos, es suficiente alrededor de la cuarta parte del tiempo de exposición requerido para un material de acuerdo con el Ejemplo 30, Ensayo 1, que contiene un condensado con formaldehído del mismo compuesto diazo pero sin segundo componente.

20 Es posible procesar satisfactoriamente las placas de impresión presensibilizadas producidas de acuerdo con los Ejemplos 85 y 86 en formas de impresión, incluso aunque hayan sido calentadas durante 6 horas a 100°C antes de ser expuestas a la luz.

25 Las formas de impresión pueden ser mejoradas en su eficiencia en la forma habitual mediante lacado.

30 Los condensados mixtos utilizados en los Ejemplos 85 y 86 también pueden ser aislados en primer lugar como sales de ácidos organosulfónicos y después empleados como



379775

1 ya se ha descrito como una modificación especialmente ven-
tajosa en el caso de los correspondientes productos de
condensación del éter bis-metoximetil-difenílico (Ejem-
plo 42) y sulfuro de bis-metoximetil-difenilo (Ejemplo 46).

5 Como ácidos sulfónicos para la separación de los
productos de condensación, se utilizan preferiblemente a
este respecto los ácidos monosulfónicos aromáticos, es de-
cir los de la serie bencénica y naftalénica que contienen
hasta 12 átomos de carbono, v.g. ácido benzosulfónico,
10 ácido toluensulfónico, ácido mesitilensulfónico, ácido
p-cloro-benzosulfónico, ácido p-metoxi-benzosulfónico,
ácido naftalen-1-sulfónico y ácido naftalen-2-sulfónico;
son especialmente ventajosos el ácido mesitilensulfónico
y el ácido naftalen-2-sulfónico.

15 Los condensados de las sales de 3-metoxi-difenil-
amino-4-diazonio descritos en el Ejemplo 46 (condensado
1:1), Ejemplo 85 y Ejemplo 86, en forma de las sales de
estos ácidos sulfónicos, análogamente a los correspondien-
tes productos de condensación con éter bis-metoximetil-
difenílico, son especialmente adecuados para la combina-
20 ción con resinas insolubles en agua, como las descritas en
el Ejemplo 42, para producir placas de impresión planográ-
fica presensibilizadas, almacenables y especialmente efi-
cientes.

25 Se obtienen unas tiradas de impresión especialmen-
te largas también en este caso mediante la adición de po-
livinil-formales, v.g. cuando la solución de revestimiento
se prepara de forma análoga al Ejemplo 84 a excepción de
que, en lugar del condensado mixto utilizado allí, se em-
30 plea la misma cantidad de los mesitilensulfonatos de los

379775



1 condensados diazo de los Ejemplos 46, 85 u 86.

Como se describe en el Ejemplo 42, los mesitilensulfonatos de los condensados diazo se preparan a partir de los correspondientes cloruros.

5 Para revelar las placas expuestas en forma de imagen, es posible utilizar el Revelador II mencionado en los Ejemplos 22 a 28, al que ventajosamente se han agregado alrededor del 30 % de n-propanol.

EJEMPLO 87

10 El soporte de aluminio utilizado en el Ejemplo 42 se recubre con una solución de revestimiento de la siguiente composición:

- 1,0 partes en peso de condensado mixto descrito en el Ejemplo 2,
- 15 1,8 partes en volumen de ácido clorhídrico 1 N en éter monometílico de etilenglicol (para la conversión del compuesto diazo en el cloruro),
- 2,0 partes en peso de una resina epóxida a base de bisfenol A y con un intervalo de fusión de 96-104°C y un peso epóxido equivalente de 875-975 (Epikote 1004),
- 20 4,0 partes en volumen de agua,
- 75,0 partes en volumen de éter monometílico de etilenglicol y
- 25 20,0 partes en volumen de acetato de butilo.

Secando el revestimiento, se produce un material de reproducción fotosensible. Después de exposición, puede ser convertido en una forma de impresión mediante la solución reveladora mencionada en el Ejemplo 42.

30 Un tratamiento adicional con el Revelador II des-

379775



1 crito en los Ejemplos 22 a 28 puede ser ventajoso.

Los siguientes ejemplos muestran la adecuación de otros diversos compuestos para la producción de condensados mixtos:

5 EJEMPLO 88

Una mezcla íntima de 10,8 partes en peso de cloruro de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, cloruro, Tabla I) (97,3 %) y 0,96 partes en peso de paraformaldehído se introduce, con agitación, en 11,8 partes en peso de ácido fosfórico al 93 %. Después se añaden, con adecuada agitación, 1,57 partes en peso de 2,6-bis-(metoximetil)-4-metil-fenol (Componente B₁, nº 33, Tabla I). A continuación la mezcla se condensa con agitación durante 24 horas a 40°C y se obtiene un condensado crudo que forma una solución transparente en agua y no pierde esta propiedad incluso después de un almacenamiento de varios meses a la temperatura ambiente.

15 Sin embargo, si se introduce 2,6-bis-(metoximetil)-4-metil-fenol en el ácido fosfórico en ausencia del compuesto diazo y de formaldehído, el producto se disuelve rápidamente pero, después de varios segundos, se separa un producto de condensación que es escasamente soluble en el ácido y en agua caliente.

20 EJEMPLO 89

25 Se disuelven 32,3 partes en peso de sulfato de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato, Tabla I) en 100 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Después se añaden gota a gota, con intensa agitación, 28,6 partes en peso de éter 4,4'-bis-(etoximetil)difenílico (Componente B₁, nº 34, Tabla I), se prosigue la agita-

30



379775

1 ción durante 1 hora sin calentar y después durante 3,5 ho-
ras más a 40°C. Después de dejar en reposo durante la no-
che (temperatura ambiente), la masa se disuelve en agua
5 (solución transparente) y el cloruro del producto de con-
densación se precipita en la forma descrita en el Ejem-
plo 29. Rendimiento: 41,8 partes en peso. En comparación
con el compuesto diazo no condensado, el producto de con-
densación tiene un contenido en exceso de 15,8 átomos de
10 carbono por grupo diazo. (C, 65,9 %; N, 8,0 %; Cl, 8,8 %;
relación atómica: 28,8:3:1,3).

El éter 4,4'-bis-(etoximetil)difenílico es obte-
nido en forma de aceite viscoso a partir del éter 4,4'-
bis-(clorometil)difenílico comercial por reacción con eti-
lato sódico.

15 EJEMPLO 90

El procedimiento es el mismo del Ejemplo 89, a
excepción de que en lugar de éter 4,4'-bis-(etoximetil)-
difenílico, se emplea la cantidad equivalente (23,0 partes
en peso) de éter 4,4'-bis-(hidroximetil)difenílico (Compo-
20 nente B₁, nº 35, Tabla I). El compuesto hidroximetílico
debe ser utilizado en forma muy finamente pulverizada y
ha de ser introducido con lentitud. Trabajando sin precau-
ción se pueden obtener productos que son escasamente solu-
bles o insolubles en agua. (Los condensados del compuesto
25 hidroximetílico predominantemente unos con otros). La ela-
boración es igual a la del Ejemplo 89. Rendimiento: 41,2
partes en peso. (C, 65,6 %; N, 8,4 %; Cl, 8,7 %; relación
atómica: 27,4:3:1,23).

30 Se obtiene el éter 4,4'-bis-(hidroximetil)difení-
lico, v.g., por saponificación alcalina a partir del com-

379775



1

puesto diacetílico descrito en el Ejemplo 29.

5

Los productos de condensación preparados de acuerdo con los Ejemplos 89 y 90 pueden ser utilizados con buenos resultados en las capas fotosensibles de este invento correspondientes a aquellas en las que se utiliza el producto de condensación preparado de acuerdo con el Ejemplo 29.

EJEMPLO 91

10

Una mezcla de los siguientes componentes es condensada en la forma descrita en el Ejemplo 65.

15

	a)	b)
ácido 4-diazo-difenilamino-3-carboxílico (sal interna) (Diazo 11, sal interna, Tabla I)	5,5 p.e.p.	11,0 p.e.p.
ácido fosfórico al 86 %	51,0 p.e.p.	51,0 p.e.p.
éter 4,4'-bis-(metoximetil)difenílico (Componente B ₁ , nº 15, Tabla I)	5,2 p.e.p.	5,2 p.e.p.

20

Los condensados crudos transparentes se introducen a) en 290 partes en volumen de metanol y b) en 370 partes en volumen de metanol y los precipitados formados se lavan a) con 80 partes en volumen de metanol y b) tres veces con 100 partes en volumen de metanol y después se seca.

25

Rendimiento: a) 8,0 partes en peso
 (C, 59,1 %; N, 6,1 %; P, 5,6 %;
 relación atómica: 34:3:1,25),

b) 6,8 partes en peso
 (C, 63,5 %; N, 7,3 %; P, 3,3 %;
 relación atómica: 30,4:3:0,61).

30

De los resultados del análisis puede deducirse que el compuesto diazo y el segundo componente se encuentran

379775



1 presentes en el condensado en una proporción de 1:1,5 aproximadamente (en el caso de a) y de 1:1,24 aproximadamente (en el caso de b).

EJEMPLO 92

5 Se disuelven 15,42 partes en peso de sulfato de difenilamino-4-diazonio (Diazo 1, sulfato, Tabla I) en 100 partes en volumen de ácido fosfórico al 96,5 % y después se añaden con agitación, en pequeñas porciones, 7,4 partes en peso de dimetiloloxamida (Componente B₁, nº 36, 10 Tabla I). La condensación se efectúa durante 24 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de condensación se disuelve en 0,5 litros de agua y se añaden lentamente, gota a gota con agitación a 40°C, 80 partes en volumen de solución al 50 % de cloruro de cinc. Después de enfriar a +10°C, 15 el precipitado se filtra por succión, se disuelve de nuevo en 0,5 litros de agua a 50°C, el producto se precipita otra vez agregando gota a gota solución de cloruro de cinc (45 partes en volumen) y se aísla en la forma antes descrita. Rendimiento: 16,3 partes en peso. Según el análisis, 20 el producto de condensación contiene 3 átomos N por cada 10,6 átomos C. (C, 43,0 %; N, 14,2 %). El homocondensado diazo tendría una relación C:N de 13:3 .

EJEMPLO 93

25 Se disuelven 15,42 partes en peso de sulfato de difenilamino-4-diazonio (Diazo 1, sulfato, Tabla I) (95 %) en 100 partes en volumen de ácido metanosulfónico (90 %). Se añaden 10,8 partes en peso de diamida de ácido dimetilol adípico finamente pulverizada (Componente B₁, nº 37, 30 Tabla I) (94,7 %) en porciones y con agitación adecuada. Cuando se ha desvanecido el ligero aumento de calor produ-

379775



1 cido por la reacción, la masa se condensa durante 25 ho-
ras a la temperatura ambiente. El condensado crudo se di-
suelve en 500 partes en volumen de agua. Mediante la adi-
ción 80 partes en volumen de solución de cloruro de cinc
5 al 50 %, el condensado se separa en forma de precipitado
pegajoso a la temperatura ambiente. Se decanta el líquido
madre, se disuelve el precipitado en 500 partes en volu-
men de agua a 50°C y se precipita de nuevo después de en-
friar a +10°C, mediante la adición de 50 partes en volumen
10 de solución de cloruro de cinc al 50 %. El producto se fil-
tra por succión y se seca bajo presión reducida. Según el
análisis, el condensado contiene alrededor de 0,7 molécu-
las de la amida de ácido por molécula de compuesto diazo.

EJEMPLO 94

15 Se disuelven 4,47 partes en peso de fosfato de di-
fenilamino-4-diazonio (Diazo 1, fosfato, Tabla I) (98,4 %) en
60 partes en volumen de ácido fosfórico al 92 %. Des-
pués se añaden 4,85 partes en peso de trimetilolcitrampa
(Componente B₁, nº 38, Tabla I) (86,3 %, el resto agua)
20 y la masa se condensa durante 45 horas a la temperatura
ambiente. La mezcla de condensación que forma una solución
transparente en agua se diluye con 30 partes en volumen de
metanol y se agita la mezcla en 500 partes en volumen de
isopropanol. El producto de reacción que precipita se fil-
25 tra por succión y se seca bajo presión reducida. Rendimien-
to: 10,8 partes en peso. Según el análisis, la relación
N:C es 3:10,8. (C, 28,8 %; N, 9,3 %).

EJEMPLOS 95 y 96

30 En estos ejemplos, se muestra como otros dos com-
puestos diazo (núms. 12 y 13, Tabla I) pueden ser conden-



379775

1 sados con un Componente B₁ en un medio de condensación áci
do para formar condensados mixtos.

5 En ambos ejemplos, los compuestos diazo se disuel
ven en el medio de condensación en forma de sus sales do
bles con haluros metálicos. Se hace pasar aire seco a tra
vés de la mezcla hasta que cesa el desprendimiento de clo
ruro de hidrógeno. Después se agrega el segundo componente
y se efectúa la condensación a la temperatura ambiente du
rante los periodos de tiempo establecidos. Se producen con
10 densados mixtos que forman soluciones transparentes en
agua.

15 Si el Componente B₁ se introduce solo en el medio
de condensación, se forma un homocondensado de Componen
te B₁ durante un proceso de condensación de la misma dura
ción, que se separa fácilmente de la mezcla de condensa
ción y no se disuelve mediante la adición de agua.

En la siguiente tabla, se indican las cantidades
utilizadas y la duración del proceso de condensación:

	Ejemplo 95	Ejemplo 96
20 Medio de conden sación:	ácido metanosulfó nico al 90 % (10 p.e.v.)	ácido metanosulfó nico al 90 % (10 p.e.v.)
Compuesto diazo:	cloruro de 2,5-di metoxi-4-(N-metil- N-fenilmercaptoace tilamino)benzodia zonio + 1/2 moles de cloruro de cinc (N, 8,8%)(0,95 p.e.p.)	cloruro de 4-[N-me til-N-(β-fenilmer captoetil)-amino]- benzodiazonio + 1/2 moles de tetraclo ruro de estaño (N, 6,3%)(1,33 p.e.p.)
25 Segundo componen te:	1,4-bis-hidroxime til-benceno (0,14 p.e.p.)(Componente B ₁ , nº 12,Tabla I)	1,4-bis-hidroxime til-benceno (0,14 p.e.p.)(Componente B ₁ , nº 12,Tabla I)
Duración del pro ceso de condensa ción:	4 horas	4 horas

30

379775



EJEMPLOS 97 y 98

1 La comparación de los Ejemplos 97 y 98 muestra las
ventajas de la preparación de policondensados diazo de
acuerdo con el procedimiento de este invento (Ejemplo 98)
5 sobre el procedimiento de nuestra solicitud de patente co-
pendiente K 1900A (Ejemplo 97) y las diferentes propieda-
des de los productos del proceso.

10 En el Ejemplo 98, se disuelven 0,1 moles de sulfa-
to de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio (Diazo 2, sulfato)
en 100 partes en volumen de ácido ortofosfórico al 86 %
y, después de añadir 0,1 moles de éter 4,4'-bis-metoxime-
til-difenílico (Componente B₁, nº 15), la solución se con-
densa con agitación durante 5 horas a 40°C.

15 En el Ejemplo 97, se agregan 0,1 moles de éter di-
fenílico en estado fundido a la misma cantidad de Diazo 2,
sulfato, en 100 partes en volumen de ácido fosfórico, se
introducen 0,2 moles de paraformaldehído a lo largo de 10
minutos y la mezcla se condensa análogamente con agitación
durante 5 horas a 40°C.

20 Durante la condensación, se determinan de vez en
cuando las siguientes propiedades de la mezcla de conden-
sación:

(a) Aspecto: es estimado visualmente,

25 (b) Solubilidad: Para este fin, se mezclan 0,5
partes en peso de la mezcla de condensación
con tres partes en volumen de agua y se valo-
ra la mezcla visualmente.

30 (c) Precipitabilidad del producto de condensación
resultante: Se agrega una parte en volumen
de solución acuosa saturada de sal común a la

379775



1 mezcla obtenida en (b) y se observa el precipitado posiblemente resultante.

5 Cuando la condensación ha terminado, la totalidad del condensado crudo de cada ejemplo se diluye con 300 partes en volumen de agua y se mezcla con 100 partes en volumen de solución acuosa al 20 % de sal común.

10 En el Ejemplo 97, no se separa precipitado de la mezcla muy turbia; en el Ejemplo 98, tiene lugar inmediatamente una precipitación muy densa del cloruro del producto de condensación. En el Ejemplo 97, se obtiene finalmente un precipitado en forma de masa tenaz después de la adición de otras 200 partes en volumen de una solución de sal común al 20 %.

15 Los precipitados se convierten finalmente en los mesitilensulfonatos.

Otros detalles de los Ejemplos 97 y 98 se encuentran en la siguiente tabla:

<u>Ejemplo</u>	<u>97</u>	<u>98</u>
<u>Ensayo del condensado crudo:</u>		
Después de 0,5 horas:		
Aspecto:	turbio	transparente
Solubilidad:	turbio	transparente
Precipitabilidad:	nula	precipitado pegajoso
Al cabo de 2,5 horas		
Aspecto:	turbio	transparente
Solubilidad:	turbio	transparente
Precipitabilidad:	nula, <u>aument</u> ta la turbidez	precipitado coposo denso
Al cabo de 5 horas:		
Aspecto:	turbio	transparente

37977



	<u>97</u>	<u>98</u>						
1	<u>Ejemplo</u>							
	Solubilidad:	turbio transparente.						
	Precipitabilidad:	nula, ligeramente precipitado más turbio que al cabo de 2,5 horas denso finalmente dividido						
5	<u>Procesado:</u>							
	Condensado crudo más 300 partes en volumen de agua	solución muy turbia solución transparente						
10	Adición de 100 partes en volumen de solución acuosa al 20 % de NaCl	ninguna separación precipitación muy densa, envejecida a 35-37°C, filtrada con succión a 21°C, lavada con 1000 partes en volumen de solución de NaCl al 4 % = A						
15	Adición de otras 200 partes en volumen de solución al 20 % de NaCl	precipitado pegajoso ligera post-precipitación = B						
	Precipitado disuelto en:	1000 partes en volumen de agua A en 1000 partes en volumen de agua						
20	Precipitado con:	28 partes en peso de la sal sódica de ácido mesitilensulfónico en 500 partes en volumen de agua 28 partes en peso de la sal sódica de ácido mesitilensulfónico en 500 partes en volumen de agua						
	Rendimiento	29 partes en peso 55 partes en peso a partir de A						
25	Mesitilensulfonato:	amarillo verdoso y pegajoso (intenso, olor a éter difenílico) polvo fino amarillo intenso						
		<table border="0"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;"><u>Relación atómica</u></td> <td style="text-align: center;"><u>Relación atómica</u></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">mica</td> <td style="text-align: center;">atómica</td> </tr> </table>		<u>Relación atómica</u>	<u>Relación atómica</u>		mica	atómica
	<u>Relación atómica</u>	<u>Relación atómica</u>						
	mica	atómica						
30	Análisis: C	69,4 % 44,2 67,4% 38,6						
	N	5,5 % 3 6,1% 3						
	S	4,5 % 1,07 4,8% 1,035						

379775



1

5

10

15

20

25

30

Ejemplo

97

98

El producto contiene del compuesto diazo empleado

alrededor de 38 %

alrededor de 80 %

producto de B
1,5 partes en peso de polvo amarillo

(C, 67,2 %; N, 6,4 %; S, 5,2 %; relación atómica: 36,7:3:1,07).

En un ensayo de condensación realizado en la forma descrita en el Ejemplo 97, el condensado contenido en la mezcla de condensación cruda es precipitado en tres fracciones con solución de sal común o cloruro de cinc. La primera fracción contiene alrededor de 48 % del compuesto diazo empleado y, por cada grupo diazo, un exceso de unos 16 átomos de carbono; la segunda fracción contiene alrededor del 12 % del compuesto diazo empleado y, por cada grupo diazo, un exceso de unos 12 átomos de carbono y la tercera fracción contiene alrededor del 15 % del compuesto diazo empleado y, por cada grupo diazo, un exceso de unos 6 átomos de carbono.

Por lo tanto, el 75 % del compuesto diazo empleado es obtenido en forma de productos de condensación.

Los mesitilensulfonatos de los condensados que han sido aislados en el Ejemplo 98 a partir de los cloruros precipitados A y B contienen alrededor de 82 % del compuesto diazo empleado. Los análisis de ambas fracciones solo difieren ligeramente entre sí.

Por lo tanto, el Ejemplo 98 tiene las siguientes ventajas sobre el Ejemplo 97:

- Mezclas de condensación claramente solubles en agua
- Separabilidad sustancialmente más fácil del producto de

379775



1 condensación (una cantidad sustancialmente menor del agente precipitado).

Mejores rendimientos.

5 Mejores características de manipulación durante la separación.

Mejor uniformidad química del condensado.

Mejor calidad (ningún olor, ninguna coloración, polvo fácilmente fluyente).

10 Los productos de condensación obtenidos en los Ejemplos 97 y 98 en forma de mesitilensulfonatos se comparan en relación con el efecto de curtido. Una capa de reproducción, obtenida a partir de polivinilpirrolidona y el condensado del Ejemplo 98, presenta una mayor fotosensibilidad y por lo tanto un efecto de curtido mejorado en comparación con una capa similar preparada con el condensado del Ejemplo 97. El ensayo se realiza de la siguiente forma:

<u>Ejemplo</u>	<u>97</u>	<u>98</u>
Condensado diazo	1 parte en peso (N, 5,5 %)	0,9 partes en peso (N, 6,1 %)
Polivinilpirrolidona (K = 30)	4 partes en peso	4 partes en peso
Eter monometílico de etilenglicol/acetato de butilo 8:2 (partes en volumen)	100 partes en peso	100 partes en peso

25 (La cantidad de condensado diazo en ambas capas se ajusta a la misma cantidad de grupos diazo por parte en peso de aglutinante).

30 Los materiales de reproducción se preparan por revestimiento a torbellino sobre aluminio dotado de aspereza electrolíticamente, secando con una corriente de aire frío y después con una corriente de aire templado y finalmente



370775

1

durante 2 minutos a 100°C. Los pesos de las capas son: Ejemplo 97: 39 mg/dm²; Ejemplo 98: 42 mg/dm².

5

Después de dejar en reposo durante la noche, se realiza la exposición bajo un prisma escalonado Kodak (incremento de densidad, 0,15) a una lámpara de impulsos de xenon de 5 kw, a una distancia de 1 metro. Ambas muestras son frotadas después vigorosamente una junto a otra durante 1 minuto mediante una almohadilla de felpa plana empapada en agua.

10

En el Ejemplo 97, solamente el escalón 1 se adhiere al soporte, pero no completamente. Además, la superficie expuesta a través de una densidad de 0,05 ya presenta un ligero daño mecánico.

15

En el Ejemplo 98, el escalón 2 se adhiere completamente y el escalón 3 parcialmente al soporte. La superficie expuesta a través de una densidad de 0,05 no presenta daño mecánico.

EJEMPLO 99

20

Este ejemplo muestra que la condensación de acuerdo con el procedimiento del invento también puede ser iniciada con el segundo componente reactivo.

25

Se añaden gota a gota, con agitación, 25,8 partes en peso de éter 4,4'-bis-metoximetil-difenílico (Componente B₁, nº 15) a 100 partes en volumen de ácido fosfórico al 86 %. Transcurrido menos de 1 minuto, se forma una turbidez lechosa considerable causada por un precondensado. Se calienta durante 20 minutos a 40°C, se añaden 32,3 partes en peso de Diazo 2, sulfato, y la condensación se realiza durante 5 horas a 40°C. Finalmente se forma una mezcla de condensación transparente que es claramente soluble

30



379775

31 Oct 1972

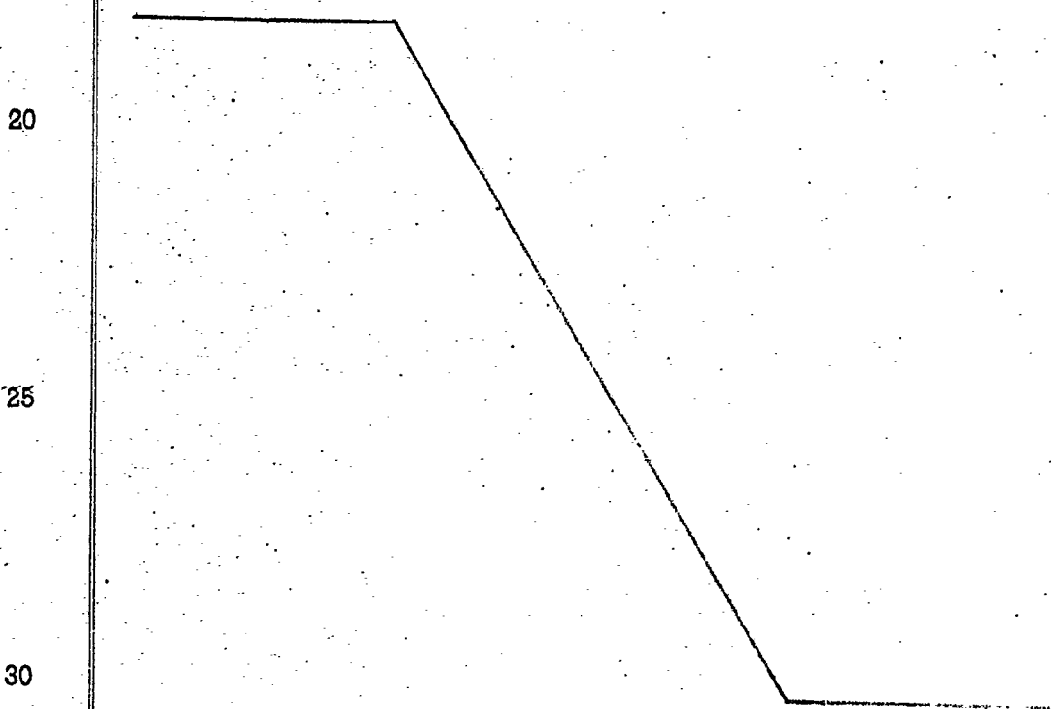
1 en agua.

5 Para la separación del condensado, se disuelve la
mezcla en 300 partes en volumen de agua, se precipita con
200 partes en volumen de solución al 20 % de NaCl, se se-
para el precipitado con succión, se lava con unas 1000 par-
tes en volumen de solución de sal común al 4 % y se con-
vierte en el mesitilensulfonato en la forma descrita en
el Ejemplo 98. Rendimiento, 47,8 partes en volumen. (C,
68,8 %; N, 5,8 %; S, 4,5 %; relación atómica: 41,6:3:1,02).

10 El producto de condensación es adecuado para uso
en varias capas de reproducción fotosensibles.

15 Resultará evidente para los expertos en la técnica
que pueden realizarse muchas modificaciones dentro de los
límites del presente invento sin apartarse del espíritu
del mismo y el invento incluye todas estas modificaciones.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:





379775

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de un producto de condensación de un compuesto de diazonio aromático que consiste en hacer reaccionar por lo menos un compuesto $A(-D)_n$ y por lo menos un compuesto B_1 de fórmula general $E(-CHR_a-OR_b)_m$ en un medio fuertemente ácido, donde

5

A es un radical de un compuesto que contiene por lo menos dos miembros seleccionados entre el grupo formado por un anillo aromático y un anillo heterocíclico de naturaleza aromática, cuyo compuesto es susceptible de condensación en una posición como mínimo con un compuesto carbonílico activo en un medio ácido,

10

D es un grupo sal de diazonio unido a un átomo de carbono aromático de A,

15

n es un número entero de 1 a 10,

E es un resto obtenido mediante la separación de m átomos de H de un compuesto exento de grupos diazonio y susceptible de condensación en una posición como mínimo con un compuesto carbonílico activo en un medio ácido,

20

R_a está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo, arilo y grupos heterocíclicos,

R_b está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo y acilo de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo fenilo y

25

m es un número entero de 1 a 10,

conteniendo el producto de condensación, por término medio alrededor de 0,1 a 50 unidades derivadas de $E(-CHR_a-OR_b)_m$ por unidad de $A(-D)_n$.

30

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,



81 000 379775

379775

1 en el que el medio de condensación utilizado es un ácido concentrado.

5 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el medio de condensación utilizado está seleccionado entre el grupo formado por ácido fosfórico, ácido metanosulfónico y ácido sulfúrico, a una concentración comprendida entre 70 y 100 % aproximadamente.

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el medio de condensación utilizado es ácido ortofosfórico a una concentración de 80 a 100 % aproximadamente.

15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la condensación se realiza dentro de un intervalo de temperatura de 10°C a 70°C aproximadamente.

6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 4 ó 5, en el que la condensación se realiza dentro de un intervalo de temperatura de 10°C a 40°C aproximadamente.

20 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se agrega un compuesto carbonílico activo durante la reacción de condensación.

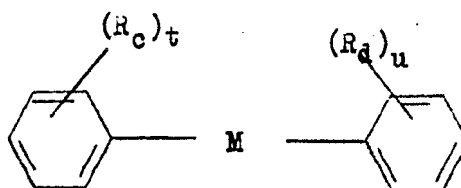
8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que el compuesto carbonílico activo utilizado es formaldehído.

25 9. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 6, en el que el compuesto $E(-CHR_a-OR_b)_m$ deriva de un compuesto seleccionado entre el grupo formado por éteres fenólicos, tioéteres aromáticos, hidrocarburos aromáticos y compuestos heterocíclicos no básicos.

30 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que E es un resto



370775



donde

M está seleccionado entre el grupo formado por un enlace sencillo, una cadena alquilénica y los grupos

- O-alkilen-O-
- O-alkilen-O-alkilen-O-
- O-arilen-O-
- O-,o
- S-,

R_c y R_d están seleccionados entre el grupo formado por H, alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi de 1 a 3 átomos de carbono y halógeno y

t y u son números enteros de 1 a 4.

11. Un procedimiento según las Reivindicaciones 6 o 9, en el que el compuesto E(-CHR_a-OR_b)_m está seleccionado entre el grupo formado por éteres difenólicos, sulfuros de difenilo, difenilmetanos y bifenilos.

12. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 6, en el que el compuesto E(-CHR_a-OR_b)_m deriva de un compuesto seleccionado entre el grupo formado por éteres fenólicos, tioéteres aromáticos, hidrocarburos aromáticos y compuestos heterocíclicos no básicos y m es un número entero de 2 a 4.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que m es 2.

30



379775

1

-S-

-CO-NR₄,o

-SO₂-NR₄-

donde

5

q es un número de 0 a 5,

r es un número de 2 a 5,

R₄ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono y arilo de 6 a 12 átomos de carbono,

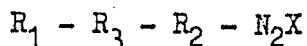
10

R₅ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y

15

R₆ es un grupo arileno de 6 a 12 átomos de carbono.

18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, en el que las unidades A(-D)_n derivan de un compuesto como mínimo de fórmula general



20

donde

X es el anión del compuesto de diazonio,

R₁ está seleccionado entre el grupo formado por fenilo y fenilo sustituido conteniendo por lo menos una posición condensable en el núcleo, siendo los sustituyentes grupos que activan la condensabilidad,

25

R₂ está seleccionado entre el grupo formado por fenileno y fenileno sustituido con uno o más átomos de halógeno, grupos alquilo de 1 a 3 átomos de carbono y grupos alcoxi de 1 a 5 átomos de carbono y

30

R₃ es un enlace sencillo o uno de los grupos



379775

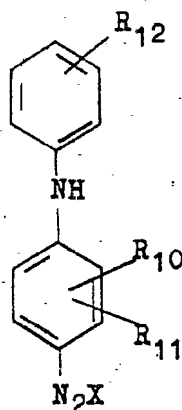
1



5

19. Un procedimiento según la Reivindicación 18, en el que las unidades A(-D)_n derivan de un compuesto de fórmula general

10



15

donde

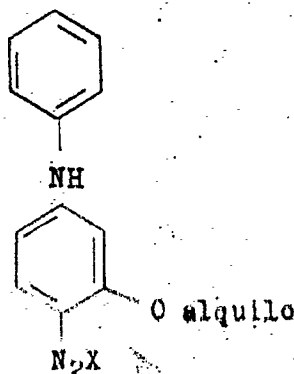
R₁₀, R₁₁ y R₁₂ están seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, grupos alquilo de 1 a 3 átomos de carbono y grupos alcoxi de 1 a 5 átomos de carbono y

20

X es el anión de la sal de diazonio.

20. Un procedimiento según la Reivindicación 19, en el que las unidades A(-D)_n derivan de un compuesto de fórmula general

25



30



379775

1 conteniendo el grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

3 21. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el producto de condensación contiene alrededor
de 0,1 a 10 unidades derivadas de B₁ por cada unidad de
A(-D)_n.

5 22. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es fosfato dihidrógeno de 3-me-
toxi-difenilamino-4-diazonio y el compuesto B₁ es 2,6-dime-
tilol-4-metil-fenol.

10 23. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio, el compuesto B₁ es
4-metil-2,6-bis-hidroximetil-anisol y el producto de con-
densación se separa en forma de cloruro.

18 24. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio; el compuesto B₁ es 1,3-
di-isopropil-4,6-dimetilol-benceno y el producto de conden-
sación se separa en forma de cloruro.

20 25. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es fosfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio, el compuesto B₁ es 1,5-
diacetoximetil-naftaleno y el producto de condensación
se separa en forma de cloruro.

25 26. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio, el compuesto B₁ es una
mezcla isomérica de éteres di-, tri- y tetra-metoximetil-
difenílicos y el producto de condensación se separa en
forma de cloruro.

30

31 OCT 1952



379775

1 27. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio, el compuesto B₁ es sul-
5 furo de 4,4'-di-metoximetil-difenilo y el producto de
condensación se separa en forma de cloruro.

 28. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y el compuesto B₁ es
 óxido de di-metoximetil-difenileno.

10 29. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y el compuesto B₁ es di-
 metoximetil-dibenzotiofeno.

 30. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
15 en el que el compuesto A(-D)_n es una mezcla de fosfato
hidrógeno de difenilamino-4-diazonio y fosfato hidróge-
no de 3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y el compuesto B₁
 es 2,5-di-etoximetil-tiofeno.

 31. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
20 en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y el compuesto B₁ es
éter 2-isopropil-5-metil-difenílico metoximetilado.

 32. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
25 en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y el compuesto B₁ es
4,4'-di-metoximetil-difenilmetano.

 33. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el compuesto A(-D)_n es sulfato hidrógeno de
3-metoxi-difenilamino-4-diazonio y el compuesto B₁ es
30 4,4'-di-metoximetil-bifenilo.



379775

1 34. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en -
el que el compuesto $A(-D)_n$ es sulfato hidrógeno de 3-metoxi-
difenilamino-4-diazonio, el compuesto B_1 es éter 4,4-di-meto-
ximetil-difenílico y el producto de condensación se separa
5 en forma de mesitilensulfonato.

35. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PRODUCTO DE CONDENSA--
CION.

10 Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de ciento setenta y
tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de mayo de 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

35

30