



ESPAÑA

30 ENE. 1978

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

(18) ES	(11) NUMERO 446.435	(19) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 26.3.76	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 3953/75	(32) FECHA 27.3.75	(33) PAIS SUIZA
---	-----------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G03C	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR REGISTROS.

(71) SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 FRANKFURT/MAIN 80, Alemania Federal.

(72) INVENTOR (ES)

Gehrhard BUIR, Hans RUCKERT, Hans Werner FRASS, todos de nacionalidad alemana.

(73) TITULAR (ES)

El mismo solicitante.

(74) REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para producir registros, en el que se utiliza una nueva composición de copiado sensible a las radiaciones de trabajado en positivo, que contiene, como componentes esenciales un compuesto que libera ácido al ser irradiado, y un compuesto que comprende al menos un enlace C-O-C capaz de romperse con un ácido. La composición de copiado puede estar presente en forma de una capa de copia colocada en un soporte o bien en forma de una solución. La nueva composición copiativa de trabajado en positivo se distingue por su elevada sensibilidad a la irradiación con radiaciones luminosas y de alta energía, especialmente rayos electrónicos.

5

10

15

20

25

30

Se conocen numerosos materiales fotosensibles de trabajo en positivo. Las diazidas de o-naftoquinonas que describe Kosar en "Light Sensitive Systems" (Wiley, New York, 1965) en las páginas 339 a 353 y que se utilizan ampliamente para composiciones de copiado y capas resistentes, preferiblemente en combinación con resinas novolaca, son los compuestos que más cuidadosamente se han estudiado y que más se han utilizado comercialmente. En estos años se han propuesto otros sistemas de trabajo sobre positivos (vease "The Journal of Photographic Science" Vol. 18, 1971, pág. 88, y German Offenlegungsschriften No. 2.150.691 y No. 2.242.106) que son capaces de revelado alcalino de una imagen positiva debida a grupos hidrófilos ácidos producidos fotolíticamente. Tales materiales de copia de trabajado en positivo se caracterizan porque su sensibilidad a la luz no puede ser incrementada, o lo es sólo inapreciablemente, por la adición de sensibilizadores y por ser difícil o incluso imposible producir capas positivas relativamente gruesas de sensibilidad satisfactoria a la luz de estos materiales de-

1 bido a que su tiempo de exposición queda muy determinado  
por el espesor de las capas.

5 Se han hecho varios intentos para resolver es-  
tas dificultades. Una posibilidad es el empleo de nuevos  
sistemas químicos, tales como los sugeridos en German Offen-  
legungsschriften Nº 2.064.380 y Nº 2.338.223 y en la página  
300 de "Photographic Science and Engineering", 16, 1972.  
10 Utilizando rayos electrónicos de alta energía, se puede ob-  
tener material fotoresistente de trabajado en positivo por  
despolimerización. Para este propósito se señalan como ad-  
cuadas las capas que contienen metacrilato de polimetilo  
(véase "Polymer Engineering and Science", 14, 1974, pág.  
516). También las capas que contienen diazidas de o-nafto-  
quinonas pueden reproducirse positivamente por medio de  
15 haces electrónicos (véase German Offenlegungsschrift Nº  
2.405.831).

20 Como otro medio de mejorar la fotosensibili-  
dad útil de las capas de copia de trabajo en positivo, se  
pueden preparar capas dobles (véase German Offenlegungss-  
chrift Nº 2.426.159). En este caso, la capa sensible a la  
luz actúa como un patrón de estarcido para la segunda capa  
no sensible durante el revelado. La ventaja de una sensibi-  
lidad a la luz mejorada de estas capas vá acompañada de des-  
ventajas, sin embargo, a causa de que la nitidez del contor-  
25 no de la capa no sensible es inferior y menos segura que en  
la capa de copia.

30 Recientemente, ha sido propuesta una mezcla  
de sustancias de trabajo sobre positivos, sensible a la luz  
(Patente Estadounidense Nº 3.782.939) en la cual los com-  
puestos halogenados o las sales de diazonio, conocidas como

1 capaces de liberar ácido en una reacción fotoquímica, se  
utilizan para la ruptura de ciertos acetales. Los productos  
escindidos posibilitan el que la capa de copia de trabajado  
en positivos se revele con un medio alcalino. Se mencionan  
5 específicamente las metil-s-triazinas halogeno-sustituídas  
como fotoiniciadores donadores de ácido particularmente úti-  
les en la German Offenlegungsschrift Nº 2.243.621 y se men-  
cionan las capas de transferencia de trabajo en positivos  
como una aplicación específica en la Patente Estadounidense  
10 Nº 3.775.113.

El principio descrito en estas publicaciones,  
es decir, la iniciación de reacciones secundarias por áci-  
dos producidos fotolíticamente, se ha utilizado antes para  
capas de copias de trabajo en positivos (véase German Offen-  
15 legungsschrift Nº 1.522.495 y Nº 1.572.311) y en particular  
para capas de copias de trabajo en negativos (por ejemplo,  
German Offenlegungsschriften Nº 1.447.913 y Nº 1.522.503 y  
Patente Estadounidense Nº 3.708.296. Entretanto se ha encon-  
trado que los acetales pueden también ser utilizados en com-  
20 posiciones de trabajo en negativos (German Offenlegungss-  
chrift Nº 2.342.068).

Debido a que requieren etapas adicionales de  
tratamiento, por ejemplo calefacción adicional después de  
exposición o debido a que su conservación es insuficiente,  
25 los materiales propuestos poseen aún ciertos inconvenien-  
tes.

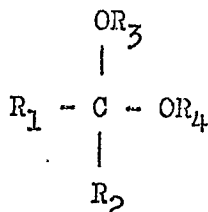
Es objeto de la presente invención, proporcio-  
nar una composición de copia sensible a la radiación de tra-  
bajado en positivos que se distingue de las composiciones  
de copia conocidas, comparable, por una sensibilidad supe-  
30

1 rior a la radiación, especialmente a la luz, incluso en el caso de capas relativamente espesas y/o por una mejor conservación en el almacenado.

5 La presente invención se basa en una composición sensible a radiaciones que contiene, como componentes esenciales, un compuesto (1) que desprende ácido al ser irradiado y un compuesto (2) que comprende al menos un enlace C-O-C capaz de romperse por un ácido.

10 La composición de copia según la invención se caracteriza porque el compuesto (2) capaz de romperse por un ácido es un compuesto que contiene por lo menos un grupo ester de ácido orto-carboxílico y/o un grupo acetal de amida de ácido carboxílico.

15 Según un aspecto preferido de la invención, el compuesto (2) corresponde a la siguiente fórmula general:



20 donde

R<sub>1</sub> es H, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo fenilo sustituido o no sustituido, o un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido

R<sub>2</sub> es R<sub>5</sub>O, R<sub>6</sub>(R<sub>7</sub>)N, ó R<sub>8</sub>⊙N,

a) R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son iguales o diferentes y cada uno representa un radical alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, o arilo que puede estar sustituido, y

30

1             $R_5$         es un radical con el significado señalado  
antes para  $R_3$  y  $R_4$ , o un grupo acilo o, cuan  
do  $R_1 = H$  y  $R_3 = R_4 =$  fenilo, un radical me-  
tilenamino que puede estar sustituido, c  
5            b)            cualquiera de dos grupos

$R_3, R_4$  y  $R_5$  pertenecen a un anillo común que puede  
estar sustituido,

$R_6$         es un radical acilo o radical sulfonilo o un  
grupo metilenamino que puede estar sustitui-  
do,

10

$R_7$         es un radical alquilo ó fenilo y

$R_8$         junto con el átomo de nitrógeno, forma un  
anillo heterocíclico de 4 a 13 eslabones,  
que puede estar sustituido, que puede conte-  
ner N, O ó S como heteroátomos adicionales  
y a los que puede estar condensado 1 ó 2 ani-  
llos aromáticos posiblemente sustituidos, o  
un anillo cicloalifático,

15

y donde los grupos  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  tomados juntos  
contienen por lo menos 10 átomos de carbono.

20

Según otro aspecto preferido de la invención,  
la composición de copia contiene, además de los componentes  
antes mencionados (1) y (2) por lo menos un aglutinante,  
más particularmente un aglutinante soluble en álcalis, pre-  
feriblemente una resina fenólica.

25

Se obtiene normalmente una buena resistencia  
de las áreas no expuestas a las soluciones de revelador con  
derivados de orto ácidos carboxílicos que contienen más de  
14, preferiblemente más de 18 átomos de carbono. Este lími-  
te no es rígido, debido a que las características de solu-

30

1 bilidad y las propiedades hidrófobas de los compuestos pue-  
den ser variadas dentro de amplios límites por introducción  
de sustituyentes polares, tales como grupos carboxílico,  
5 ester, carbonamida, ciano, sulfonamido, acilo, éter o ni-  
tro. Las composiciones de copia según la invención, parti-  
cularmente preferidas son las que contienen como componen-  
te (2) un derivado de ácido orto carboxílico que contiene  
al menos 19 átomos de carbono y en el que aparece la unidad  
ilustrada en la Fórmula I por lo menos una vez.

10 Los compuestos correspondientes a la Fórmula  
I pueden tener características monómeras o polímeras, es de  
cir, uno de los radicales  $R_1$  a  $R_4$  puede comprender una ca-  
dena polímera que puede ser polifuncional que contiene uni-  
dades de la Fórmula I como grupos terminales o cadenas la-  
15 terales. Además, es posible que dos o más de los radicales  
 $R_1$  a  $R_4$  sean al menos bifuncionales y que estén unidos a  
por lo menos dos unidades de derivado de ácido o-carboxíli-  
co de manera que formen cadenas de polímeros que contienen  
grupos orto-esteres o grupos de acetal de amida en la cade-  
na principal.

20 Más particularmente los radicales antes men-  
cionados pueden tener los siguientes significados:  
 $R_1$  puede ser hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o rami-  
ficado con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar susti-  
25 tuído, por ejemplo, por átomos de halógeno, grupos alcoxi-  
lo, grupos acilo, grupos fenilo, o radicales de la fórmula  
 $-C(R_2)(OR_3)(OR_4)$  y puede contener dobles enlaces olefínicos.  
Preferiblemente  $R_1$  representa H, metilo, etilo, ciclohexi-  
lo, fenilo y especialmente H.

30  $R_2$  puede ser  $R_5O$ ,  $R_6(R_7)N$ , ó  $R_8\text{---}N$ , donde  $R_6$  es un grupo

1 alifático, cicloalifático, o acilo aromático con 2 a 10 áto-  
mos de carbono, preferiblemente el que deriva de un ácido  
5 carboxílico o sulfónico y puede estar sustituido, por ejem-  
plo por átomos de halógeno, grupos alquilo, radicales alco-  
xilo, nitro, arilo o acilo y radicales que corresponden a  
la fórmula  $N(R_7)-C(R_1)(OR_3)(OR_4)$ , ó  $R_6$  es un grupo metilena-  
mino, preferiblemente un radical metilnamino que está sus-  
tituido en el grupo metileno por radicales alquilo con 1 a  
10 átomos de carbono, radicales arilo con 6 a 10 átomos de  
10 carbono ó radicales aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono.  
 $R_6$  es preferiblemente un radical benzoilo, bencenosulfonilo,  
o benzalamino.  $R_7$  es un grupo alquilo con 1 a 6, preferible-  
mente 1 a 3, átomos de carbono, especialmente metilo, o un  
grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, especialmente fe-  
15 nilo,  $R_8$  es un radical bivalente que, junto con el átomo de  
nitrógeno, forma un anillo carbocíclico o heterocíclico de  
4 a 13 eslabones saturado o no saturado, que puede estar  
sustituido, en el cual el N, O ó S están presentes como he-  
teroátomos. El anillo puede contener grupos carbonilo como  
20 eslabones del anillo y dobles enlaces aislados y conjugados  
y pueden estar sustituidos por átomos de halógeno, grupos  
alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, grupos arilo con 6 a  
10 átomos de carbono, grupos acilo con 2 a 8 átomos de car-  
bono y grupos alcoxilo con 1 a 5 átomos de carbono y puede  
25 llevar uno ó dos anillos de benceno condensados que pueden  
estar sustituidos por átomos de halógeno o grupos alquilo,  
o un anillo cicloalifático condensado especialmente de 6 es-  
labones que también puede estar sustituido. Preferiblemen-  
te  $R_2$  representa  $R_5O$ .

30

Si  $R_3$  y  $R_4$  son radicales aislados, son radi-

1 cales cicloalquilos o alquilos lineales o ramificados, sa-  
turados o no saturados, que pueden estar sustituidos por  
éster, éter, acilo, ciano o que pueden estar sustituidos  
5 por grupos de carbonamidas o por átomos de halógeno y en  
los cuales los eslabones individuales de una cadena o ani-  
llo pueden estar reemplazados por oxígeno, o  $R_3$  y  $R_4$  repre-  
sentan radicales aromáticos de uno a tres núcleos que pue-  
den estar sustituidos, por ejemplo, por grupos halógeno, ni-  
tro, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcoxilo,  
10 ariloxilo, ciano, sulfonilo, acilo o carboalcoxilo.  $R_5$  es o  
bien un grupo del mismo significado que  $R_3$  y  $R_4$  o un radi-  
cal alifático o aciloaromático o cuando  $R_1$  representa H y  
 $R_3$  y  $R_4$  son grupos fenilo,  $R_5$  es un radical metilenamino lo  
que significa que  $R_5O$  es el radical de una oxima. Preferi-  
15 blemente, el grupo metileno está sustituido; o bien puede  
formar parte de un anillo cicloalifático. Los sustituyentes  
adecuados son grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono  
y especialmente grupos arilo con 6 a 10 átomos de carbono.

20 Si  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son radicales alifáticos cada  
uno de ellos tiene preferiblemente de 1 a 18 átomos de car-  
bono, son preferiblemente radicales alquilo. El término "al-  
quilo" abarcará también aquellos grupos alifáticos en los  
cuales los eslabones individuales de una cadena están reem-  
plazados por oxígeno y/o que contengan grupos no saturados.

25 Grupos adecuados son en particular radicales  
de monoalquiléteres de polietilenglicol de fórmula general  
 $-(CH_2CH_2O)_n$ -alquilo en la que n es un número entero de 1 a  
8.

30 Si  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son radicales aromáticos, nor-  
malmente tienen entre 6 y 20 átomos de carbono. Se prefie-

1 ren radicales de un núcleo o de dos núcleos, especialmente  
compuestos en los que dos de estos radicales son de un nú-  
cleo. El número de átomos de carbono mencionado se refiere  
exclusivamente a aquellos radicales que van unidos a un gru-  
5 po ortoester o acetal de amida solamente. En los compuestos  
que contienen dos o más de tales grupos -que se emplean con  
particular ventaja- el número de átomos de carbono puede,  
por supuesto, ser muy superior que el asignable a un grupo  
correspondiente a la Fórmula I.

10 Ejemplos adecuados son: orto ester del ácido  
fórmico, orto ester del ácido acético, orto ester del ácido  
propiónico, orto ester del ácido benzoico, orto ester del  
ácido ciclohexancarboxílico, preferiblemente orto ester tri-  
nonílico, tridecílico, triundecílico, tridodecílico, trite-  
15 tradecílico, trihexadecílico, triestearílico, trioleanlí-  
co, del ácido fórmico, orto ester tris-3-oxa-decílico,  
tris-3,6-dioxadodecílico, tris-3,6,9-trioxa-tridecílico,  
tris-3,6,9,12-tetraoxa-hexadecílico, tris-3,6,9,12,15-pen-  
taoxa-heptadecílico, tris-3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxa-pen-  
20 tacosílico del ácido fórmico, orto ester tris-3,6,9-trioxa  
tridecílico del ácido acético y por ejemplo orto ester tris-  
3,5,5-trimetílico ó tris-4,9,12-trimetilpentadecílico del  
ácido fórmico, y el orto-ester del ácido fórmico con tri-  
propilenglicol monometil eter.

25 Ejemplos de adecuados orto esteres mixtos  
aromático-alifáticos son los orto esteres arildialquílicos  
de ácidos carboxílicos, por ejemplo los dietoxi y dipropo-  
xi metil éteres de p-cumilfenol, los bis-dimetoxi-, bis-die-  
toxi- y bis-dipropoxi-metil éteres de bisfenol A, y los hi-  
30 droxi compuestos aromáticos mono o polivalentes enunciados

1 después.

5 Si dos de los radicales  $R_3$  a  $R_5$  se cierran pa  
ra formar un anillo, este anillo puede tener 5, 6 ó 7, pre-  
feriblemente 5 ó 6 eslabones, estando incluidos los átomos  
de oxígeno, y pueden estar sustituidos por halógeno, prefe-  
10 riblemente cloro, por alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono,  
por benciloxilo, ariloxilo, preferiblemente fenoxilo, o por  
alcoxicarbonilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemen-  
te metoxicarbonilo o etoxicarbonilo. Como ejemplo de un ani-  
llo de este tipo está el radical 1,3-dioxolan-4-on-2-ilo  
que puede estar sustituido. Se describen métodos para la  
preparación de tales compuestos en "Chem.Ber." 108, 3224,  
15 1975. El tercer radical puede estar formado por un radical  
alcohol, preferiblemente el radical de un alcohol alifáti-  
co o de un fenol o naftol que puede estar sustituido.

20 Ejemplos para este grupo de compuestos son:  
éteres de 1,3-dioxolano-2-ilo y de 2-alquilo, preferible-  
mente éteres de 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo y de 2-fenil-  
1,3-dioxolan-2-ilo y de alcoholes alifáticos de cadena lar-  
ga, dioles y poliglicoles, por ejemplo, el éter de 1,3-dio-  
xolan-2-ilo de pentaetilenglicol-monohexileter, el éter  
bis-1,3-dioxolan-2-ilo de octadecan-1,12-diol, los éteres  
bis-1,3-dioxolan-2-ílicos de pentaetilenglicol, de hexaeti-  
25 lenglicol y de mezclas de polietilenglicol, tales como poli-  
glicoles 200, 300, 500 y 1000 y los éteres 2-metílico o fe-  
nil-1,3-dioxolan-2-ílico correspondientes a los compuestos  
enunciados arriba, otros éteres formados por grupos de 1,3-  
dioxolan-2-ilo sustituidos además en las posiciones 4- o en  
30 las posiciones 4- y 5-, por ejemplo bis-éteres 4-clorometí-  
lico, 4-fenoximetílico, 4-toliloximetílico, 4,5-dimetílico,

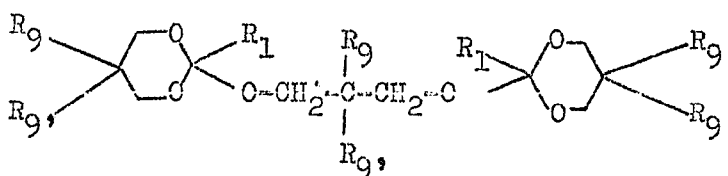
1 4,5-difenílico, 4,5-di-metoxi-carbonílico, y 4,5-dietoxi-  
carbonil-1,3-dioxolan-2-ilico de 1,12-dodecandiol o tri-,  
tetra-, o hexaetilenglicol y los poliglicoles antes mencio  
5 tituidos en la posición 2, pueden utilizarse los que contie  
nen sustituyentes 2-metilo, 2-clorometilo, 2-ciclohexilo ó  
2-fenilo. Otros ejemplos son los ésteres 1,3-dioxan-2-ílicos  
de los grupos de alcoholes antes mencionados, por ejemplo  
10 éteres de hexaetilenglicol-bis-1,3-dioxan-2-ilo, éteres de  
1,12-dodecandiol-bis-5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ilo, los éte  
res trietilen-glicol-butil-(2,5-dietil-5-butil-1,3-dioxan-  
2-ilo) y -(5-etil-5-butil-2-fenil-1,3-dioxan-2-ilo), los  
bis-éteres de tri-, tetra-, y penta-etilenglicoles corres  
pondientes a los dos compuestos antes mencionados, y, por  
15 ejemplo, éteres 5-alcoxi ó 5-fenoxi-1,3-dioxan-2-ilico. Ade  
más tales éteres de bis-1,3-dioxolan-2-ilo pueden utilizar  
se ya que el diol que forma la base del radical 1,3-dioxo  
lanilo está también presente como componente diol de cone  
xión, por ejemplo, 1-fenoxi-2,3-bis-(4-fenoximetil-1,3-dio  
20 xa-ciclopent-2-il-oxi)-propano que se obtienen por co-tri  
merización de 1,2-dioles sustituidos o no sustituidos con  
2 equivalentes de un éster de ácido ortocarboxílico o se  
producen al reaccionar 2-alcoxi-1,3-dioxolanos con los apro  
piados 1,2-dioles.

25 Otros compuestos que pueden mencionarse son  
los éteres 1,3-dioxolan-2-ilicos o éteres 1,3-dioxan-2-ili  
cos de naftoles o de bisfenol-A y los éteres de 4,7-dihidro-  
1,3-dioxepin-2-ilo y de alcoholes de larga cadena y poligli  
30 coles. En la Patente Estadounidense Nº 3.652.594 se descri  
ben, por ejemplo, 2-alcoxi-4,7-dihidro-1,3-dioxepinas.

1 Una sub-clase particularmente ventajosa de  
los compuestos antes descritos son los compuestos correspon  
dientes a la siguiente Fórmula II:

5

(II)



10

en la que R<sub>1</sub> tiene el significado dado antes, R<sub>9</sub> es hidróge  
no, alquilo o alquenilo con 1 a 10 átomos de carbono, o arilo  
lo, en particular fenilo, preferiblemente, sin embargo, hi-  
drógeno, metilo o etilo, y R<sub>9</sub>, es alquilo con 1 a 10 átomos  
15 de carbono, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono,  
que puede estar sustituido por halógeno, preferiblemente  
cloro, o por ciano, o alcoxilo con 1 a 5 átomos de carbono,  
o fenoxilo, alquenilo con 1 a 10 átomos de carbono, preferi  
blemente 1 a 6 átomos de carbono, arilo, preferiblemente fe  
20 nilo, alcoxilo con 1 a 10 átomos de carbono o ariloxilo,  
preferiblemente fenoxilo, que puede estar sustituido, sien-  
do la suma de los átomos de carbono en todos los R<sub>1</sub>, R<sub>9</sub> y  
R<sub>9</sub>, al menos 3, más ventajosamente al menos 5, y estando R<sub>9</sub>  
y R<sub>9</sub>, conectados uno con otro para formar un sistema anular  
25 si se desea.

25

Los compuestos correspondientes a la Fórmula  
II se preparan más ventajosamente por co-trimerización de  
1,3-dioles sustituidos con 2 equivalentes de un ester-trial  
30 quílico de ácido orto-fórmico en presencia de catalizadores

30

1 ácidos, tales como ácido p-toluensulfónico o ácido sulfúrico o de un cambiador de iones ácido. También pueden obtenerse por reacción del diol con los apropiados 2-alcoxi-1,3-dioxanos, que a su vez, se obtienen de los dioles por reacción con un exceso de ester de ácido ortocarboxílico.

5 Los siguientes compuestos se mencionan como ejemplos: compuestos correspondientes a la Fórmula II en que:

10  $R_1$  y  $R_9$  son hidrógeno y  $R_9$ , es hexilo, isoamiloxilo, fenoxilo, 4-toliloxilo, 2-butoxietilo, ó 2-fenoxietilo;

$R_1$  es hidrógeno y  $R_9$  y  $R_9$ , son metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo o  $R_9$  y  $R_9$ , tomados juntos son penta-metileno;

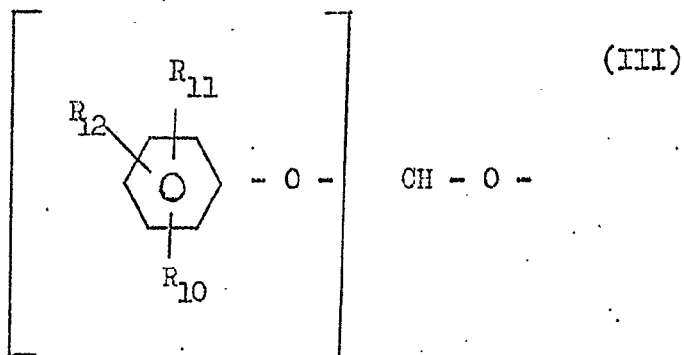
15  $R_1$  es hidrógeno,  $R_9$  es etilo y  $R_9$ , es metilo, aliloximetilo o butilo;

$R_1$  es metilo, etilo, ciclohexilo, ó fenilo,  $R_9$  es etilo y  $R_9$ , es butilo, ó

$R_1$  es metilo, etilo, ciclohexilo, ó fenilo,  $R_9$  es hidrógeno y  $R_9$ , es fenoxilo.

20 Los derivados de ácidos orto-carboxílicos especialmente esteres de ácidos orto-carboxílicos en los que al menos uno de los radicales  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$ , preferiblemente dos de ellos, son grupos aromáticos, han demostrado ser particularmente ventajosos.

25 Se prefieren especialmente los representantes preferidos de tales derivados de ácidos ortocarboxílicos que contienen al menos uno, preferiblemente de 1 a 3 y más ventajosamente radicales 2 diaril-oxi-metoxilo correspondientes a la Fórmula III:



en la que

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, y R<sub>12</sub> son hidrógeno, radicales alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar sustituido por alcoxilo, alcoxicarbonilo y grupos acilo con 1 a 3 átomos de carbono, o por halógeno, preferiblemente cloro, o ciano, radicales alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono, radicales acilo con 1 a 7 átomos de carbono, radicales alcoxicarbonilo con 1 a 5 átomos de carbono, grupos fluor, cloro, bromo, ciano y nitro o grupos fenoxilo, tiofenilo, grupos aril-sulfonilo o aralquilo, que pueden estar sustituidos, en particular grupos 2-fenil-2-propilo, o en los que R<sub>10</sub> es hidrógeno y R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son los radicales metino necesarios para la formación de un anillo de naftaleno, la combinación en que R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son hidrógenos y la combinación en que R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> son hidrógenos y R<sub>12</sub> es metilo, metoxilo, cloro o 2-fenil-2-propilo, y la combinación en que R<sub>10</sub> es hidrógeno y R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son grupos metino necesarios para la formación de un anillo de naftaleno.

Además de los compuestos descritos con detalle después, se señalan los siguientes compuestos como ade-

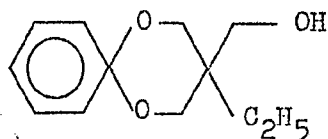
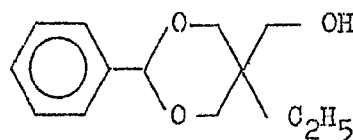
1 cuadros: di-(p-toliloxi)-metil-éter, di-(2,6-dimetil-fenoxi)-  
metil-éter, di-(p-clorofenoxi)-metil-éter, ó di-(p-metoxife  
5 noxi)-metil-éter de alcoholes alifáticos de cadena larga,  
poliglicoles, fenoles, dihidroxibencenos, naftoles y dihi-  
droxinaftoles, por ejemplo 1-di-p-toliloxi-metoxi-dodecano,  
1,15-bis- $\left[ \text{di}-(2,6\text{-dimetil-fenoxi})\text{-metoxi} \right]_{3,6,9,12}$ -tetrao  
xa-tetradecano, 1-di-(p-clorofenoxi)-metoxi-4-(2-fenil-  
prop-2-il)benzeno, bis-2,4- $\left[ \text{di}-(p\text{-clorofenoxi})\text{-metoxi} \right]_{7}$ -ace  
10 tofenona, 2-di-p-toliloxi-metoxi-naftaleno, o 2,7-bis-(di-  
p-toliloxi-metoxi)-naftaleno, además los difenoxi-metoxide  
rivados de bencenos sustituidos o no sustituidos, por ejem-  
plo difenoxi-metoxi-2,6-dimetil-benzeno, 4-terc-butyl-dife  
noxi-metoxibenzeno y estercs del ácido difenoxi-metoxi-ben  
zoico, tal como butilester del ácido 2-difenoxi-metoxiben-  
15 zoico ó 3,6,9-trioxa-tridecil-ester del ácido 4-difenoxi-me  
toxi-benzoico; o los difenoximetoxiderivados de naftalenos  
sustituidos o no sustituidos, tales como 1- ó 2-difenoxi-me  
toxi- ó 1-metil-2-difenoxi-metoxi-naftaleno ó de quinoli-  
nas, por ejemplo 8-difenoxi-metoxi-quinolina; o de antrac  
20 nos o fenantrenos sustituidos o no sustituidos, por ejem-  
plo 1- ó 9-difenoxi-metoxi-antraceno.

Estos compuestos pueden ser preparados por  
reacción, en presencia de sustancias captadoras de ácidos,  
de compuestos hidroxílicos apropiados con los correspondien  
25 tes diaril-oxi-clorometanos descritos en "Rec. Trav. Chim."  
92, 11, 1973.

Otros compuestos que son mencionados como  
ejemplos son los triariloximetanos como el compuesto más  
sencillo trifenoximetano, pero también tricresil-oximetano,  
30 tri-p-clorofenoxi-metano, tri-p-nitro-fenoxi-metano, tri-

1 (2,6-dimetil-fenoxi)-metano, tri-(2,4,6-trimetilfenoxi)-me  
tano, tri- $\alpha$ -naftoxi-metano, di-(p-clorofenoxi)-fenoxi-meta  
no y di-(p-nitrofenoxi)-fenoximetano, cuya preparaci3n se  
5 describe en "Rec. Trav. Chim.", 90, 745, 1971, y adem3s di-  
( $\beta$ -naftoxi)-fenoxi-metano, di-(p-cumilfenoxi)-fenoxi-meta  
no y tri-p-cumilfenoxi-metano. Estos compuestos se preparan  
por sustituci3n de los 3tomos de hal3geno en esteres aril-  
dicloro-met3licos por radicales ariloxilo.

Otros compuestos que pueden mencionarse como  
10 ejemplos son los 3teres difenoximet3licos de alcoholes ali-  
f3ticos de larga cadena, por ejemplo, 1-(difenoxi-metoxi)-  
dodecano, o de dioles, por ejemplo 1,12-bis-(difenoxi-meto-  
xi)-dodecano, o de 3teres de poliglicoles, por ejemplo 1-di-  
fenoxi-metoxi-3,6,9-trioxa-tridecano, o de alcoholes alif3-  
15 ticos en casi cualquier variaci3n que se desee, incluyendo  
enoles de las siguientes f3rmulas, por ejemplo:



25 3 de di-(p-metoxi-fenil)-carbinol o de 2-metil-3-hidroxi-  
ciclohexen-2-en-1-ona.

Tambi3n pueden utilizarse los esteres difeno-  
ximet3licos, por ejemplo difenoximetil-ester del 3cido ben-  
zoico 3 bis-difenoxi-metilester del 3cido tereft3lico. Es-  
30 tos compuestos estructuralmente muy diferentes que se des-

1 criben en detalle en los ejemplos, se mencionan aquí sola-  
mente como representativos del vasto número de derivados  
difenoximetoxílicos que pueden utilizarse dentro del marco  
de la presente invención. Se sintetizan sin dificultades a  
5 partir de los hidroxicompuestos, por reacción con difenoxi-  
clorometano (véase "J. Prakt. Chem. (4), 7, 60, 1958) en  
presencia de agentes captadores de ácido, por ejemplo piri-  
dina o trietilamina.

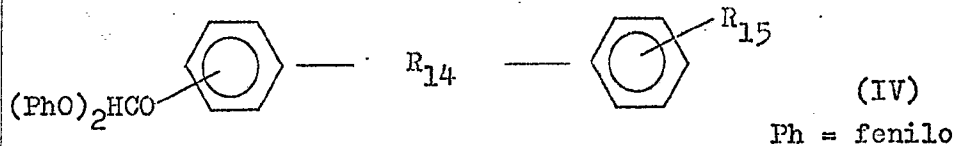
10 Son particularmente ventajosos también los  
éteres difenoximetílicos de dihidroxibencenos que pueden te-  
ner dos sustituyentes en el núcleo bencénico central, sien-  
do el primero de estos sustituyentes hidrógeno, alquilo con  
1 a 3 átomos de carbono, cloro, bromo, ciano, acilo con 1  
a 3 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 3 átomos de carbono  
15 o nitro, preferiblemente sin embargo hidrógeno y siendo el  
segundo hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono ci-  
cloalquilo, preferiblemente alquilo con 1 a 6 átomos de car-  
bono y ciclohexilo, alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono,  
fenilo, fenoxilo, bencilo,  $R_{13}CO$ , donde  $R_{13}$  es alquilo con  
20 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente alquilo con 1 a 5  
átomos de carbono, cicloalquilo, preferiblemente ciclohexi-  
lo, arilo, preferiblemente fenilo, alcoxilo con 1 a 9 áto-  
mos de carbono, preferiblemente alcoxilo con 1 a 6 átomos  
de carbono, ciclohexoxilo, fenoxilo, o dialquilamino, haló-  
25 geno, preferiblemente cloro o bromo, ciano, nitro o difeno-  
ximetoxilo.

Ejemplos de tales compuestos son: los éteres  
bis-difenoxi-metílicos de resorcina, hidroquinona, 4-metil-  
pirocatequina, 4-terc.-butil-resorcina, 2-ciclohexil-hidro-  
30 quinona, 3,4-dihidroxibifenilo, 5-fenoxi-resorcina, 4-ciano

1 resorcina, 4,5-dimetilpirocatequina, 4-n-hexilresorcina, es  
ter metílico, etílico, isopropílico, butílico e isoamílico  
del ácido 2,4-dihidroxibenzoico, de ester metílico, etíli-  
co, propílico, butílico e isoamílico de ácido 3,5-dihidroxi  
5 benzoico, de 4-acetil-resorcina, 4-propionil-resorcina, 4-  
valeril-resorcina, 4-isononanoilresorcina, 4-benzoilresor-  
cina, 4-bencilresorcina, 4-ciano-resorcina, 4-clororesorci-  
na, ó 4-nitro-resorcina, 4-bencilpirocatequina, de 2-metoxi  
ó 2-butoxi-hidroquinona, o de dimetilamida del ácido 2,4-di  
10 hidroxibenzoico, así como también los tris-difenoximetilé-  
teres de floroglucina y 1,2,4-trihidroxibenceno.

Otros compuestos preferidos son los bis-dife  
noxi-metoxinaftalenos, por ejemplo, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-,  
1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,5-, ó 2,7-bis-difenoxi-metoxi-naftale-  
15 no. El anillo de naftaleno puede llevar otros sustituyentes  
tales como 1-cloro- ó 1-metilo. Los 1,5- y 2,6-bis-difenoxi-  
metoxinaftalenos son algo menos ventajosos debido a su baja  
solubilidad.

Otros derivados de ácidos ortocarboxílicos que  
20 son de particular interés son los compuestos de la Fórmu-  
la IV:



en la que el radical difenoxi metoxilo y el grupo R<sub>15</sub> están  
preferiblemente en las posiciones 4,4' y R<sub>14</sub> representa los  
agrupamientos -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -COO-, -CH<sub>2</sub>CO-, -COCH<sub>2</sub>-,  
30 -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-COO-, -COOCH<sub>2</sub>-, -CO-N-alquilo, ó alqui-

1 leno, preferiblemente dimetilmetileno y fenilmetileno, ó  
CH<sub>3</sub>-C-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOR<sub>16</sub>, donde R<sub>16</sub> representa hidrógeno, alqui-  
lo con 1 a 3 átomos de carbono y difenoximetilo, y es en  
particular -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2-4</sub>-O cuando las posiciones 3,3' es-  
5 tán ocupadas, y en la que R<sub>15</sub> es hidrógeno, alquilo con 1  
a 3 átomos de carbono, halógeno, preferiblemente cloro ó  
bromo, acilo con 1 a 3 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a  
3 átomos de carbono, carboalcoxilo con 1 a 4 átomos de car-  
bono, ciano, nitro, o difenoximetoxilo, preferiblemente di-  
10 fenoximetoxilo o hidrógeno. Ejemplos de este grupo de com-  
puestos son: los éteres di-fenoxi-metílicos de 3-fenoxi-fe-  
nol, 4-fenoxifenol, 4-hidroxi-difenilsulfuro, 2-, 3-, ó 4-  
hidroxibenzofenona, ester fenílico del ácido 4-hidroxiben-  
zoico, ester 4-hidroxifenílico del ácido benzoico-(metil-fe-  
15 nil)-amida del ácido 4-hidroxibenzoico, éter hidroquinona-  
monobencílico, 4-fenoxi-metil-fenol, ester fenílico del  
ácido 4-hidroxi-fenílico, 3- ó 4-hidroxidifenilmetano, 4-  
hidroxitrifenilmetano, cumilfenol, los bis-difenoxi-metil-  
éteres del eter 4,4'-dihidroxi-difenílico, 4,4'-dihidroxi-  
20 difenil-sulfona, 4,4'-dihidroxi-difenil-sulfuro, 4,4'-dih-  
droxi-benzolenona, 3,4'-dihidroxibenzofenona, ester 4-hidro-  
xi-fenílico del ácido 4-hidroxifenil acético, éter hidroqui-  
nona-4-hidroxi-bencílico, (etil-4-hidroxifenil)amida del  
ácido 4-hidroxibenzoico, 3,3'-dihidroxi-difenil-metano, bis-  
25 fenol-A, 4,4'-dihidroxi-trifenil-metano, ácido 4,4-di-(4-  
hidroxi-fenil)-valérico, ester metílico, etílico, propíli-  
co y difenoximetílico del ácido 4,4-di-(4-hidroxifenil)-va-  
lérico, 1,2-bis-(3-hidroxifenoxi)-etano, 1,4-bis-(3-hidro-  
xi-fenoxi)-butano, y también los éteres difenoximetílicos  
30 del 4-etil-4'-hidroxi-difeniléter, 3-bromo-4'-hidroxi-ben

1 zofenona, 4-hidroxi-4'-metoxi-difenilsulfona, 4-acetil-4'-  
hidroxi-difenil-metano, y los derivados del ácido valérico  
antes mencionados en los que los grupos 4-hidroxi-fenilos  
están reemplazados por grupos 4-hidroxi-3-metil-fenilo.

5 Otros compuestos que son particularmente ven-  
tajosos son los bis-difenoxi-metiléteres de polietilengli-  
coles con 1 a 23 aproximadamente, preferiblemente de 2 a 11  
unidades de oxietileno. El valor más alto representa el va-  
lor medio calculado a partir del número de hidroxilos de  
10 los poliglicoles comerciales suponiendo que el compuesto es  
uniforme.

Ejemplos de los compuestos adecuados son los  
bis-difenoxi-metiléteres de etilen-glicol, dietilenglicol,  
tirtetilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol y  
15 hexaetilenglicol, y de poliglicoles 200, 300, 400, 500, 600  
y 1000.

Además es posible que los polipropilenglico-  
les se transformen en los éteres bis-difenoximetiléteres.

Finalmente pueden mencionarse los acetales de  
20 amidas en los que  $R_2$  representa  $R_6N(R_7)$  como derivados de  
orto ácidos carboxílicos adecuados.

Como ejemplos, se mencionan las N-metil- y N-  
etil-N-difenoxi-metilamidas del ácido benzoico y del ácido  
bencenosulfónico.

25 Si  $R_2$  representa el radical  $R_8ON$ , los deriva-  
dos N-difenoxi-metílicos de lactamas son los representantes  
preferidos, por ejemplo derivados de 4-metil-azetidín-2-ona,  
4,4-dimetil-azetidín-2-ona, 3,4,4-trimetil-azetidín-2-ona,  
3,4-dimetil-azetidín-2-ona, 4-fenil-azetidín-2-ona, 4-vinil-  
30 azetidín-2-ona, pirrolidín-2-ona, 3,3-dimetil-pirrolidín-2-

1 ona, 4-fenil-pirrolidin-2-ona, 5-metil-pirrolidin-2-ona,  
5,5-dimetil-pirrolidin-2-ona, y de lactamas sustituidas o  
no sustituidas con número relativamente alto de eslabones,  
tales como valerolactama, caprolectama, y laurilactama, lac  
5 tamas con anillos condensados tales como cis-3,4-trimeti-  
len-azetidín-2-ona, isatina, ftalimidina, y 3,4-dihidro-car  
boestirilo.

Otros compuestos que resultan adecuados son  
derivados N-difenoximetílicos de imidas cíclicas, tales co-  
10 mo imida maleica, imida succínica, imida glutarica, imida  
hexahidroftálica, imida ftálica e imidas ftalicas sustitui-  
das, tales como imida tetracloroftálica, pero también de  
otros compuestos heterocíclicos de 5 ó 6 eslabones -preferi-  
blemente 5 eslabones- que pueden estar condensados a uno o  
15 dos anillos carbocíclicos, por ejemplo 2-acetil-pirrol, 2-  
etoxi-carbonil-pirrol, bencimidazol, 1-fenil-3-metil-pira  
zol-5-ona, carbazol, fenotiazina, y ester dietílico del áci  
do 1,4-dihidrocollidin-3,5-carboxílico.

Otros compuestos adecuados son derivados de  
20 ácido ortocarboxílico en los que  $R_2$  representa  $R_6(R_7)N$  y  
 $R_6$  es un radical metilenamino, de manera que  $R_2$  constituye  
el resto de una N-alquil-hidrazona o N-arilhidrazona unida  
por un átomo de N. Preferiblemente  $R_2$  es el radical de la  
N-fenil-hidrazona o un aldehído o cetona alifáticos o aromá-  
25 ticos, preferiblemente con 2 a 8 átomos de carbono. En este  
caso, el radical  $-CR_2(OR_3)(OR_4)$  preferiblemente representa  
el radical difenoximetilo. Ejemplos de tales compuestos son:  
N-difenoxi-metil-acetaldehído-N-fenil-hidrazona, N-difenoxi-  
metil-benzaldehído-N-fenil-hidrazona, y N-difenoximetil-ace-  
30 tofenon-N-fenil-hidrazona.

1 Finalmente han de mencionarse los derivados  
de ácidos ortocarboxílicos en los que  $R_5$  representa un ra-  
dical metilenimino, es decir, el resto de la oxima de un  
aldehído o cetona alifático o aromático, teniendo preferi-  
5 blemente de 2 a 13 átomos de carbono unidos al átomo de oxí-  
geno ó para  $-CR_1(OR_3)(OR_4)$ , preferiblemente el radical di-  
fenoximetílico. Se señalan el O-difenoximetil-acetaldoxima,  
-ciclohexanon-oxima, benzaldoxima, y benzofenon-oxima como  
compuestos adecuados.

10 Los derivados de ácidos ortocarboxílicos men-  
cionados antes se preparan asimismo por reacción de los com-  
puestos hidroxílicos libres o los amidas N-monosustituídas,  
las lactamas, imidas, los grupos NH en compuestos heterocí-  
clicos y en hidrazonas N-monosustituídas o los grupos hidro-  
15 xilo de oximas, con difenoxi-cloro-metano.

En las páginas 1 a 133 de su libro "Carbocy-  
clic Ortho Acid Derivatives" (publicado en una serie de mo-  
nografías titulada "Organic Chemistry" por Academic Press,  
New York and London, 1970) y en la revista "Synthesis" 1974,  
20 página 153, R.H. De Wolfe informa en términos generales  
acerca de variedad de métodos de producción de orto-este-  
res.

Para la preparación de composiciones de co-  
pia para trabajado en positivo según la invención, los de-  
25 rivados de ácido orto-carboxílicos descritos antes se mez-  
clan con sustancias que producen ácidos bajo acción foto-  
química y/o por la acción de radiaciones de alta energía es-  
pecialmente haces electrónicos.

Las resinas de condensación novolacas que han  
30 demostrado ser adecuados para muchas composiciones de copia

1 de trabajo en positivos han resultado ser particularmente  
adecuadas y ventajosas para su empleo en las composiciones  
de copia según la presente invención. Contribuyen a una pro-  
nunciada diferenciación entre las áreas expuestas y no ex-  
5 puestas de la capa durante el revelado, especialmente las  
resinas más condensadas que contienen fenoles sustituidos  
como asociado de condensación del formaldehído. El tipo y  
cantidad de la resina novolaca utilizada puede variar se-  
gún el propósito perseguido, prefiriéndose un contenido en  
10 novolaca que varía de 30 a 90 por ciento en peso, preferi-  
blemente de 55 a 85 por ciento en peso de sólidos. Las no-  
volacas pueden modificarse por una reacción de parte de sus  
grupos hidroxilo, por ejemplo, con ácido cloroacético, iso-  
cianatos, epóxidos o anhídridos de ácido carboxílico. Ade-  
15 más de las novolacas, pueden ser incorporadas numerosas  
otras resinas, siendo las preferidas polimerizados de vini-  
lo tales como acetatos de polivinilo, poliacrilatos, éteres  
de polivinilo, y polivinilpirrolidonas que, a su vez pueden  
estar modificadas por co-monómeros. La proporción más favo-  
20 rable de tales resinas depende de los requerimientos prácti-  
cos y de la influencia de las condiciones del revelado; nor-  
malmente, no debe exceder del 20 por ciento en peso del com-  
ponente de novolaca. Para requerimientos especiales, en re-  
lación con la flexibilidad, adherencia, brillo, etc., se  
25 pueden añadir a la composición sensible a la luz otras sus-  
tancias tales como poliglicoles, derivados de celulosa, ta-  
les como etilcelulosa, agentes humectantes, colorantes y  
pigmentos finamente divididos, en pequeñas cantidades.

30 Como componente sensible a la radiación, que  
libera ácido al ser irradiado con luz o con electrones de

1 adecuada energía, se pueden utilizar cualquiera de un amplio número de sales de diazonio, compuestos halogenados y sulfocloruros de quinon-diazidas conocidos.

5 Son sales de diazonio adecuadas, los compuestos con un margen útil de absorción entre 300 y 600 nm que se emplean en el campo de las diazotipias. En los ejemplos se mencionan un número de compuestos de diazonio adecuados que se conocen por poseer un tiempo de conservación satisfactorio, siendo preferidos los compuestos que tienen sustituyentes no básicos.

10 Como norma los compuestos de diazonio se emplean en forma de sus sales solubles en disolventes orgánicos, normalmente como productos de separación con ácidos complejos, tales como ácido hidroflluobórico o hexafluorofósrico.

15 También se pueden utilizar derivados de o-quinondiazidas de trabajado en positivos. En la mayoría de los casos el ácido indencarboxílico formado por exposición de o-naftoquinondiazidas apenas resulta suficiente para una diferenciación satisfactoria de la imagen. Dentro de este grupo, se prefiere el 4-sulfocloruro de la naftoquinon-1,2-diazida debido a que durante su exposición se forman tres funciones ácidas que dan lugar a un grado relativamente alto de intensificación durante la escisión de los ortoesteres.

25 Principalmente pueden emplearse todos los compuestos halogenados orgánicos conocidos como fotoiniciadores que dan radicales libres como compuestos sensibles a la radiación que contienen halógenos capaces de formar un ácido halohídrico, por ejemplo, los que contienen más de un

30

1 átomo de halógeno unido a un átomo de carbono o un anillo  
aromático. Ejemplos de tales compuestos se describen en las  
Patentes Estadounidenses Nº 3.515.552 y Nº 3.536.489 y en  
German Offenlegungsschriften Nº 2.306.248 y Nº 2.243.621.

5 El efecto de estos compuestos halogenados en las capas de  
copia de trabajado en positivos según la invención puede in-  
fluirse espectralmente e incrementarse por sensibilizadores  
conocidos.

10 También pueden utilizarse ciertas tricloro-me-  
til-pironas sustituidas.

Ejemplos de iniciadores adecuados son:

- tetrafluoborato de 4-di-n-propil-amino-benceno-diazonio
- hexafluofosfato de 4-p-tolilmercapto-2,5-dietoxi-bence-  
no-diazonio,
- 15 - tetrafluoborato de 4-p-tolilmercapto-2,5-dietoxi-bence-  
no-diazonio,
- sulfato de difenilamino-4-diazonio,
- 4-metil-6-triclorometil-2-pirona,
- 4-(3,4,5-trimetoxi-estiril)-6-triclorometil-2-pirona,
- 20 - 4-(4-metoxi-estiril)-6-(3,3,3-tricloro-propenil)-2-pi-  
rona,
- 2-triclorometil-bencimidazol,
- 2-tribromometil-quinolina,
- 2,4-dimetil-tribromoacetil-benceno,
- 25 - 3-nitro-1-tribromo-acetil-benceno
- ácido 4-dibromoacetil-benzoico,
- 1,4-bis-dibromometil-benceno,
- tris-dibromometil-s-triazina, y
- los compuestos mencionados en los ejemplos.

30

La cantidad de iniciador puede variar amplia-

1 mente dependiendo de la sustancia utilizada y la composi-  
ción de la capa. Se obtienen resultados favorables con can-  
tidades que varían de aproximadamente 0,1 a aproximadamen-  
te 10 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos,  
5 siendo preferidas las cantidades en un intervalo de  
0,5 a 5 por ciento en peso. Especialmente en el caso de ca-  
pas de más de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, se recomienda añadir sola-  
mente una cantidad relativamente pequeña de donador de áci-  
do a la capa.

10 Finalmente, pueden añadirse a la composición  
sensible a la luz colorantes dispersables, solubles o fina-  
mente divididos y también agentes de absorción en el UV si  
se requieren para el uso perseguido del material. Las pro-  
porciones más favorables de los distintos componentes conte-  
nidos en la capa pueden determinarse llevando sobre cero a  
15 las condiciones óptimas dentro de estos límites.

20 Como disolventes adecuados para las composi-  
ciones según la invención están las cetonas, tales como me-  
tiletilcetona, hidrocarburos clorados tales como tricloro-  
etileno y 1,1,1-tricloroetano, alcoholes tales como n-propa-  
nol, éteres tales como tetrahidrofurano, alcohol-éteres ta-  
les como etilenglicolmonoetiléter y ésteres tales como ace-  
tato de butilo. También se pueden utilizar mezclas de estos  
disolventes y se pueden añadir otros disolventes tales como  
25 acetonitrilo, dioxano, o dimetilformamida con propósitos es-  
peciales. Principalmente, son adecuados todos aquellos di-  
solventes que no den lugar a una reacción irreversible con  
los componentes de la capa. Cuando se selecciona el disol-  
vente deberá considerarse, sin embargo, el método de recu-  
brimiento que se persigue, el espesor de la capa y los dis-  
30

1 positivos de secado que se van a utilizar. Las capas delga  
das de hasta unas 5  $\mu\text{m}$  preparadas en pequeñas cantidades  
con objeto de ensayo, se aplican preferiblemente por rota-  
ción. De esta forma las capas de un espesor de hasta aproxi-  
5 madamente 60  $\mu\text{m}$  pueden obtenerse por simple aplicación o  
por medio de una espátula a partir de soluciones que ten-  
gan un contenido en sólidos de hasta un 40 por ciento. Si  
han de ser recubiertas las dos superficies, se prefiere el  
procedimiento de recubrimiento por inmersión, utilizándose  
10 con ventaja un disolvente de bajo punto de ebullición para  
que el recubrimiento seque rápidamente. Los tejidos se recu-  
bren por aplicación con rodillo, cubriendo con brocha o por  
pulverización; los materiales laminados tales como placas  
de zinc o multimetálicas pueden recubrirse con la ayuda de  
15 un recubridor de cortina.

Quando se comparan con otras capas conocidas  
de trabajado en positivo, especialmente las que contienen  
naftoquinondiazidas, se consiguen mayores ventajas con la  
producción de capas relativamente gruesas, porque la foto-  
20 sensibilidad de las composiciones sensibles a la luz según  
la invención, depende menos del espesor de las capas. Es po-  
sible la exposición y tratamiento de capas que tienen un  
espesor de hasta 100  $\mu\text{m}$  y más.

En el caso de capas relativamente gruesas de  
25 más de 10  $\mu\text{m}$  de espesor, los materiales soporte preferidos  
son películas de plásticos, que sirven como soportes tempo-  
rales para capas de transferencia. Con este propósito y pa-  
ra películas de pruebas de colores, se prefieren películas  
de poliéster, por ejemplo tereftalato de polietileno. Tam-  
30 bién pueden utilizarse sin embargo películas de poliolefi-

1 nas, por ejemplo películas de polipropileno. En caso de que  
las capas tengan un espesor por debajo de 10  $\mu\text{m}$  se utilizan  
normalmente metales como soporte. Para la preparación de  
5 placas de impresión en offset, se pueden utilizar placas  
de aluminio hechas ásperas mecánica o electroquímicamente,  
las cuales pueden tratarse adicionalmente por un procedi-  
miento químico, por ejemplo, con ácido polivinilfosfónico,  
silicatos o fosfatos. También son adecuadas placas multime-  
tálicas que contengan capas de cobre y cromo o capas de la-  
10 tón y cromo. Para su uso como placas de impresión en relie-  
ve se pueden aplicar las capas según la presente invención  
a placas de zinc ó magnesio, a aleaciones microcristalinas  
de los mismos que pueden encontrarse en el comercio, ade-  
cuadas para grabado al agua fuerte sin empleo de energía, o  
15 a materiales plásticos corroibles tales como "Hostaform".  
Debido a su buena adherencia y a su resistencia al corroído  
sobre superficies de cobre o níquel las capas de derivado  
de ortoácidos carboxílicos según la invención son adecua-  
das para su empleo como placas de impresión de entallado  
20 (intaglio) y pantalla.

Finalmente, la capa puede aplicarse bien di-  
rectamente o por laminación de los soportes temporales a  
paneles de circuitos que constan de placas aislantes con  
una capa de cobre sobre una o las dos superficies de las  
25 mismas, o a materiales de vidrio o cerámica que pueden ser  
pre-tratados con un promotor de adherencia o a láminas de  
silicona que, en micro-electrónica, son adecuadas para ob-  
tener imágenes con haces electrónicos. Además de esto, es  
posible recubrir madera, textiles y superficies de muchos  
30 materiales, teniendo ventaja el recubrimiento de las super-

1 ficias con imágenes obtenidas por proyección y con la condi-  
ción de que los materiales sean resistentes al ataque de  
reveladores alcalinos.

5 Se pueden utilizar los aparatos y las condi-  
ciones convencionales para secar las capas recubiertas, las  
cuales resisten temperaturas alrededor de los 100°C e inclu-  
so una breve calefacción a 120°C sin deterioro de su foto-  
sensibilidad.

10 Las fuentes luminosas utilizadas normalmente  
para copias, como son las llamadas lámparas de tubo, focos  
de xenon pulsados, lámparas de vapor de mercurio o alta pre-  
sión alimentadas con haluro metálico, y lámparas de arco  
voltaico pueden utilizarse también para la exposición del  
material según la presente invención. Además de esto, las  
15 capas de derivados de ortoácidos carboxílicos fotosensibles  
pueden exponerse en aparatos convencionales de proyección y  
de ampliación a la luz de lámparas de filamento metálico o  
por exposición de contacto bajo bombillas incandescentes  
normales. Además se pueden emplear para exposición haces la-  
20 ser coherentes. Para los propósitos de la presente inven-  
ción se han encontrado adecuados lasers de onda corta de  
adecuada energía, por ejemplo, lasers de argon, lasers de  
kriptón, lasers de colorantes y lasers de helio-cadmio que  
emiten entre 300 y 600 nm.

25 El rayo laser es dirigido por una línea pro-  
gramada dada y/o movimiento de pantalla. Como otra posibili-  
dad, el material según la invención puede reproducir con ra-  
yos electrónicos. Las composiciones de copia, según la in-  
vención, así como otros numerosos materiales orgánicos se  
30 pueden descomponer enteramente y reticularse por haces elec

1 trónicos, de manera que se forme una imagen negativa des-  
pués de que las áreas no expuestas se hayan eliminado con  
un disolvente o por exposición sin un original, y revelado.  
En el caso de un haz de electrones de baja intensidad y/o  
5 elevada velocidad de operación, sin embargo, el haz de elec-  
tronos da lugar a una diferenciación hacia una solubilidad  
más alta, es decir, las áreas irradiadas de la capa pueden  
ser eliminadas por un revelador. Se ha visto que las capas  
que contienen derivados de ortoácidos carboxílicos según la  
10 invención, son considerablemente más sensibles a los rayos  
electrónicos que lo son normalmente las capas de naftoqui-  
nondiazida y que puede utilizarse un amplio intervalo de  
haces electrónicos de relativamente bajo rendimiento en  
energía como se ilustra en los ejemplos. Las condiciones  
15 más favorables se pueden descubrir fácilmente por ensayos  
preliminares.

Después que la exposición como imagen o irra-  
diación con haces electrónicos, la capa de derivado de orto  
ácido carboxílico según la invención puede ser eliminada  
20 por medio de los mismos reveladores que se utilizan para  
las capas de naftoquinon-diazida comerciales y capas resis-  
tentes, o las condiciones de copia de las nuevas capas pue-  
de adaptarse ventajosamente a conocidos auxiliares, tales  
como soluciones de reveladores y dispositivos de revelado  
25 por pulverización programados. Las soluciones acuosas de re-  
veladores utilizadas pueden contener fosfatos alcalinos, si-  
licatos alcalinos, o hidróxidos alcalinos y también agentes  
humectantes y disolventes orgánicos. En algunos casos se  
pueden utilizar mezclas de disolventes y agua para el reve-  
30 lado. El revelador más adecuado puede determinarse por en-

1 sayos de rutina con la capa en cuestión. Si es necesario  
los procesos de revelado pueden ayudarse de medios mecá-  
nicos.

5 Con objeto de incrementar su resistencia  
mecánica durante el proceso de impresión y su resistencia  
a las soluciones de lavado, agentes de corrección y tintas  
de imprimir endurecible a los rayos UV, las placas revela-  
das pueden calentarse brevemente a temperaturas relativa-  
mente altas, como es conocido en el caso de capas de dia-  
zocompuestos y está descrito, por ejemplo, en la Patente  
10 Británica Nº 1.154.749.

Además, se ha visto según la presente  
invención, que no solamente las composiciones de copia que  
contienen los derivados de ortoácidos carboxílicos de la  
15 invención, sino también ciertas composiciones de copia  
conocidas pueden utilizarse con especial ventaja para el  
registro de rayos electrónicos y otras radiaciones de al-  
ta energía.

20 Así, la presente invención proporciona  
un procedimiento para producir registros que se caracte-  
riza por el hecho de que un material de registro sensible  
a la radiación, compuesto de un soporte y una capa sensi-  
ble a la radiación que comprende como componentes esencia-  
les, un compuesto (1) que libera ácido durante la irradia-  
25 ción y un compuesto (2) que contiene al menos un grupo és-  
ter de orto-ácidocarboxílico o un grupo acetal de amida  
de ácido carboxílico, se irradia como imagen con radiación  
actínica, tanto tiempo que aumenta la solubilidad de las  
partes irradiadas de la capa, especialmente en agua y so-  
30 luciones acuosas, y porque las partes irradiadas de la ca-

1 pa se eliminan tratándolas con una solución de revelador.

Los compuestos aminaes y acetales antes mencionados se describen con detalle en German Offenlegungsschrift Nº 2.306.248.

5 Junto a los donadores de ácido fotolíticos conocidos sensibles a la luz dentro del intervalo visible y UV próximo, también pueden utilizarse tales compuestos como iniciadores para el proceso de registro de rayos electrónicos según la invención, teniendo sus intervalos de absorción dentro del intervalo de ondas cortas del espectro electromagnético y por eso son menos sensibles a la luz natural. Esto tiene la ventaja de que el material de registro de la invención no necesita ser manipulado en ausencia de luz y que puede mejorarse la conservación de los materiales en el almacenado.

15 Los siguientes compuestos se mencionan como ejemplos de tales iniciadores: tribromo-metil-fenil-sulfona, 2,2',4,4',6,6'-hexabromo-difenilamina, pentabromoetano, 2,3,4,5-tetracloroanilina, tetrabromuro de pentaeritrita, 20 "Clophenharz W", es decir, una resina de cloroterfenilo y parafinas cloradas.

A continuación se describen como ejemplos composiciones de copia según la invención. Primero se describe la preparación de una serie de nuevos ortoesteres y acetales de amidas de ácidos carboxílicos que han resultado adecuados para su empleo en las composiciones de copia según la invención como compuestos capaces de escindirse por ácidos. Los compuestos están numerados desde 1 a 103 y se hará referencia a estos números en los ejemplos. La relación entre partes en peso (p.e.p.) y partes en volumen

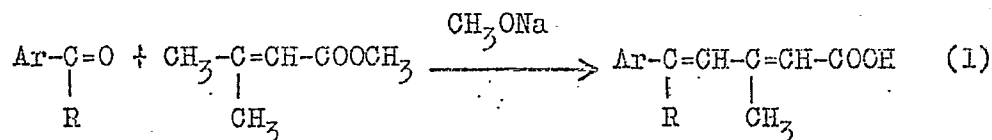
25

30

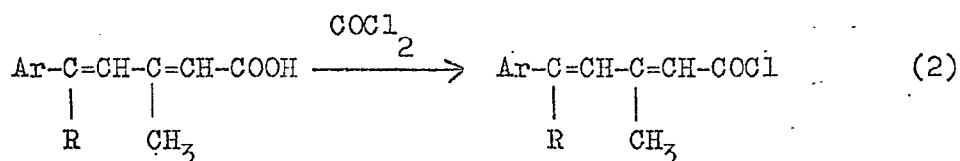
1 (p.e.v.) corresponden a la relación entre gramos y mililitros. Los porcentajes y las proporciones se refieren a unidades en peso a menos que se señale otra cosa.

5 Algunos de los compuestos que son capaces de escindirse y formar un ácido al ser irradiados son nuevos. Los compuestos en cuestión son ciertas 6-tricloro-metil-2-pironas sustituidas. Sustancialmente todos estos compuestos se preparan según el siguiente modelo de reacción en analogía a los compuestos conocidos:

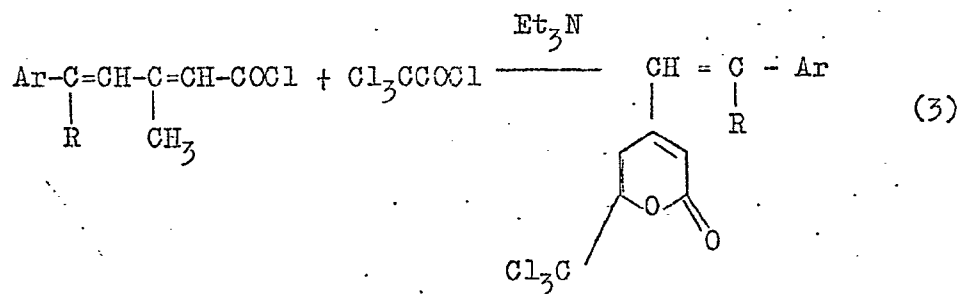
10



15



20



25

Los derivados de pirona así obtenidos pueden emplearse bien como tales o después de halogenación por reacción con cloruro de sulfurilo, cloro o bromo, no estando exactamente definida la posición en la que entra el átomo de halógeno en la molécula. Las pironas después de halogenadas pueden ser también utilizadas como iniciado-

30

1 res de cesión de ácido. En el ejemplo 30 se describen los  
detalles de la preparación de un compuesto así. Los otros  
compuestos se pueden preparar analogamente sin dificultades;  
5 si es necesario, los compuestos carbonilos aromáticos  
vinílogos pueden utilizarse como materiales de partida en  
la primera etapa.

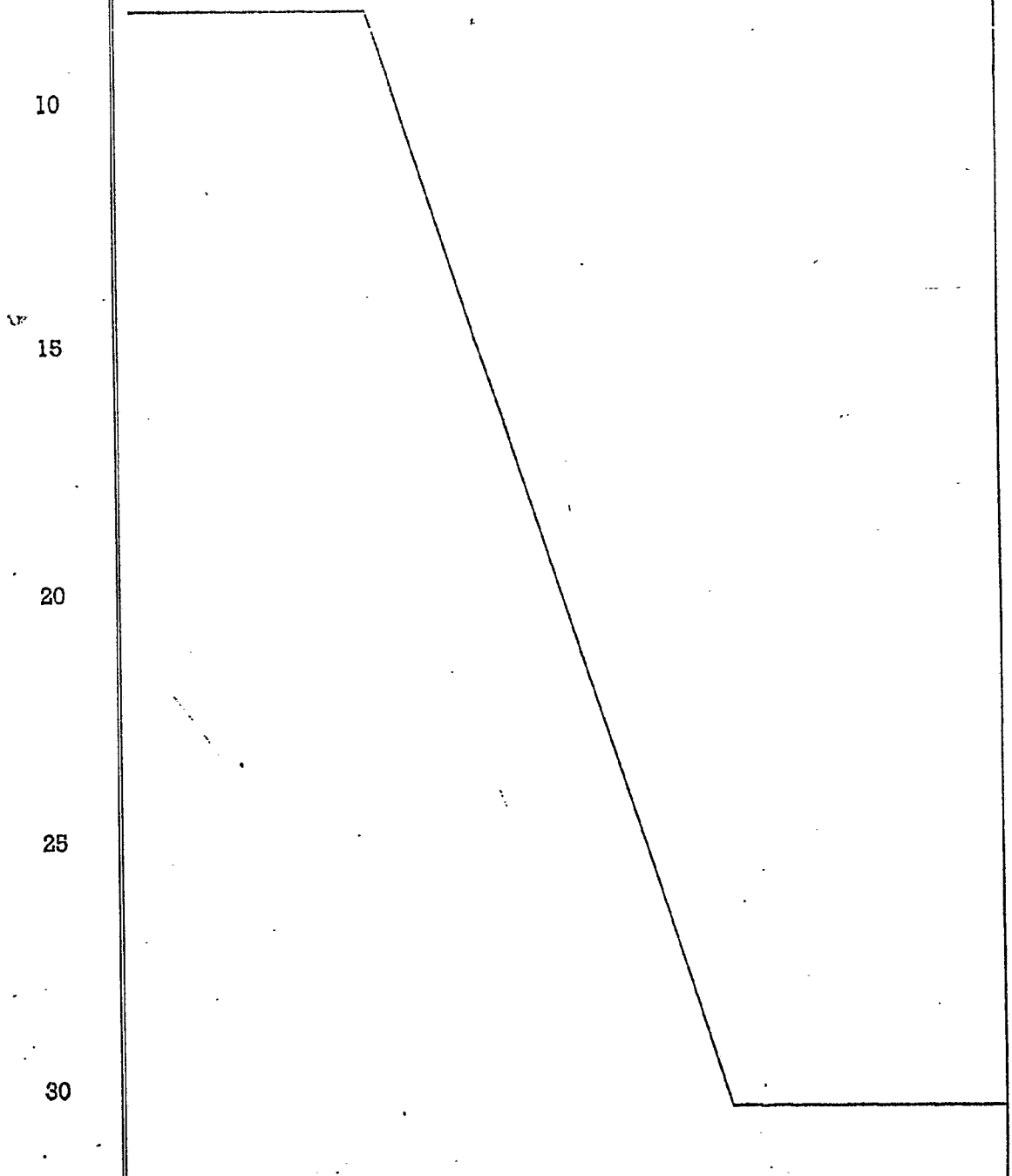
Procedimiento general para la preparación de los compuestos  
1 a 32, reunidos en las Tablas 1 a 4

10 Se mezclan gota a gota 10 g de difenoxi-cloro-  
metano disueltos en 50 ml de cloruro de metileno anhidro o  
una mezcla 1:1 de cloruro de metileno y dietileter, agitan-  
do al mismo tiempo, con 6,5 ml de trietilamina en 10 ml de  
cloruro de metileno anhidro a una temperatura entre 5 y  
15°C. En principio es también posible utilizar otros disol-  
15 vientes que no experimenten una reacción irreversible con  
los reactivos bajo las condiciones de la reacción, por ejem-  
plo, tetrahidrofurano, dioxano, acetona, acetato de etilo,  
1,2-dimetoxietano y 1,2-dicloroetano. Se añaden a la mez-  
cla 0,04 equivalentes molares del componente hidroxílico  
20 y se agita entonces la mezcla de 2 a 24 horas a la tempera-  
tura ambiente. También es posible añadir una solución de  
difenoxiclorometano gota a gota a una mezcla del componen-  
te hidroxílico y trietilamina.

25 Cuando la reacción se completa sustancialmen-  
te, lo que puede observarse por el procedimiento de cromatografía en capa fina, se lava la mezcla de reacción con  
50 ml de agua, se seca la fase orgánica sobre sulfato só-  
dico, y se evapora después a presión reducida. El producto  
bruto se recristaliza en un disolvente adecuado (Método a).

30 El método b de tratamiento comprende el lava-

1 do de la fase orgánica dos veces con 10 ml de solución de  
hidróxido sódico al 15 por ciento cada vez, lavado tres ve-  
ces con agua y entonces secado y evaporado. Según el Método  
c, el producto bruto se somete a un proceso cromatográfico  
5 en una columna sobre gel de sílice, utilizando cloruro de  
metileno como eluyente, y de acuerdo con el Método d, el  
producto bruto se reprecipita de metanol a  $-30^{\circ}\text{C}$ .



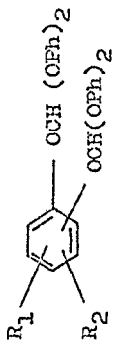


Tabla 1 Compuesto de fórmula general  
(Ph = fenilo)

Compuesto Nº	$R_1$	$R_2$	Posiciones del -OCH(OPh) <sub>2</sub>	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% del teórico)	Método
1	H	H	1,3	101 - 102,5	73	a
2	4-terc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	1,2	88 - 89	80	a
3	4-COOH <sub>3</sub>	H	1,3	Aceite	99	b
4	4-CO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	1,3	Aceite	99	b
5	4-COPh	H	1,3	Aceite	64	c
6	4-CCOOH <sub>3</sub>	H	1,3	Aceite	79	d
7	5-COO-i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	1,3	68 - 69	61	a
8	5-OCH(OPh) <sub>2</sub>	H	1,3	114,5 - 116	83	a
9	4-COPh	3-OCH(OPh) <sub>2</sub>	1,2	102 - 103	92	c, a
10	4-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	1,3	Aceite	99	b
11	4-COO-i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	1,3	Aceite	99	b
12	4-NO <sub>2</sub>	H	1,3	63 - 64	80	a

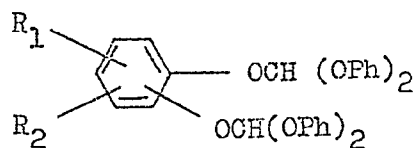
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Tabla 1 Compuesto de fórmula general  
(Ph = fenilo)

R<sub>1</sub>  
R<sub>2</sub>

Compuesto Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Posiciones del -OCH(OPh) <sub>2</sub>	Pun fus
1	H	H	1,3	101
2	4-terc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	1,2	88
3	4-COCH <sub>3</sub>	H	1,3	
4	4-CO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	1,3	
5	4-COPh	H	1,3	
6	4-CCOCH <sub>3</sub>	H	1,3	
7	5-COO-i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	1,3	68
8	5-OCH(OPh) <sub>2</sub>	H	1,3	114
9	4-COPh	3-OCH(OPh) <sub>2</sub>	1,2	102
10	4-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	1,3	
11	4-COO-i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	1,3	
12	4-NO <sub>2</sub>	H	1,3	63

fórmula general



R <sub>2</sub>	Posiciones del -OCH(OPh) <sub>2</sub>	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% del teórico)	Método
H	1,3	101 - 102,5	73	a
H	1,2	88 - 89	80	a
H	1,3	Aceite	99	b
H	1,3	Aceite	99	b
H	1,3	Aceite	64	c
H	1,3	Aceite	79	d
H	1,3	68 - 69	61	a
H	1,3	114,5 - 116	83	a
3-OCH(OPh) <sub>2</sub>	1,2	102 - 103	92	c, a
H	1,3	Aceite	99	b
H	1,3	Aceite	99	b
H	1,3	63 - 64	80	a

Tabla 2 Compuestos de fórmula general:  $(PhO)_2CHO - \text{OCH}(OPh)_2$



Compuesto No	Posiciones del -OCH(OPh) <sub>2</sub>	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% del teórico)	Método
13	1,4	119,5 - 120,5	56	a
14	1,5	183,5 - 184,5	85	a
15	1,6	122,5 - 123,5	66	a
16	1,7	93,5 - 95	76	a
17	1,8	84 - 85	51	a +)
18	2,3	121,5 - 123	70	a
19	2,6	179,5 - 182	81	a
20	2,7	97 - 98,5	78	a

+ ) En este caso, el tiempo de reacción es de 96 horas

1

5

10

15

20

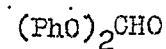
25

30

1

Tabla 2

Compuestos de fórmula general:



5

10

15

20

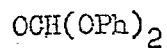
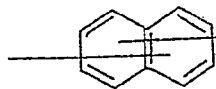
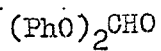
25

30

Compuesto Nº	Posiciones del -OCH(OPh) <sub>2</sub>	Punto de fusión (°C)
13	1,4	119,5 - 120,5
14	1,5	183,5 - 184,5
15	1,6	122,5 - 123,5
16	1,7	93,5 - 95
17	1,8	84 - 85
18	2,3	121,5 - 123
19	2,6	179,5 - 182
20	2,7	97 - 98,5

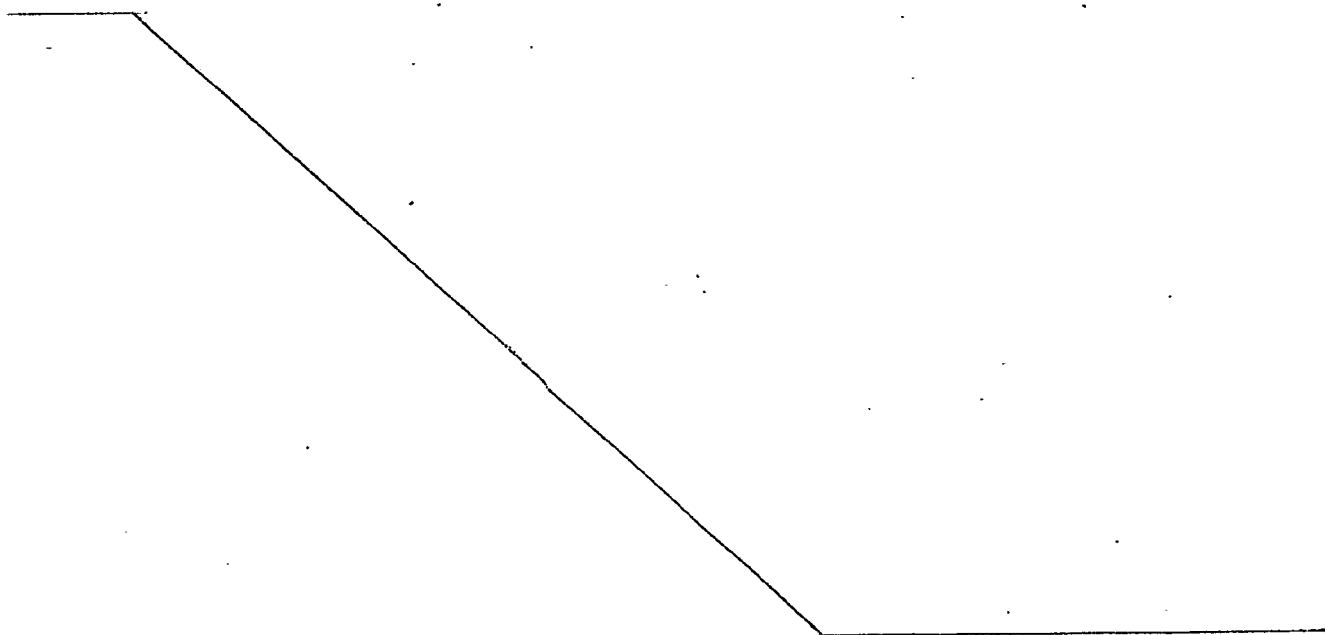
+) En este caso, el tiempo de reacción es de 96 horas

órmula general:



del-	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% del teórico)	Método
	119,5 - 120,5	56	a
	183,5 - 184,5	85	a
	122,5 - 123,5	66	a
	93,5 - 95	76	a
	84 - 85	51	a +)
	121,5 - 123	70	a
	179,5 - 182	81	a
	97 - 98,5	78	a

tiempo de reacción es de 96 horas



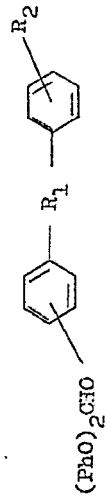


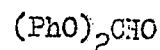
Tabla 3 Compuesto de fórmula general:

Compuesto No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Posición del -OCH(OPh) <sub>2</sub>	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% del teórico)	Método
21	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	4	78 - 79,5	80	a
22	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	95 - 96,5	91	a
23	-SO <sub>2</sub> -	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	108 - 109	94	a
24	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	139 - 141	91	a
25	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	143 - 144	91	†)
26	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -COOH   COOH(OPh) <sub>2</sub>	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	83,5 - 85,5	95	a
27	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-	3'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	3	Acetate	92	b

†) El Compuesto no 25 se prepara a partir del compuesto no 26 por calefacción de una solución del compuesto no 26 en etanol durante 15 horas a reflujo, eliminando el disolvente por destilación a presión reducida y recristalizando el compuesto resultante de acetato de etilo.

Tabla 3

Compuesto de fórmula general:

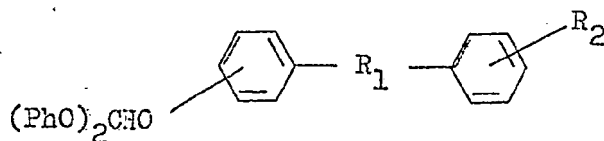


Compuesto Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Posición del -OCH(OPh) <sub>2</sub> -	Punt fusi
21	$\text{CH}_3-\overset{\overset{1}{ }}{\underset{\underset{3}{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	H	4	78
22	$\text{CH}_3-\overset{\overset{1}{ }}{\underset{\underset{3}{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	95
23	-SO <sub>2</sub> -	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	108
24	$\text{CH}_3-\overset{\overset{1}{ }}{\underset{\underset{3}{ }}{\text{C}}}-\text{(CH}_2\text{)}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	139
25	$\text{CH}_3-\overset{\overset{1}{ }}{\underset{\underset{3}{ }}{\text{C}}}-\text{(CH}_2\text{)}_2\text{COOH}$	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	143
26	$\text{CH}_3-\overset{\overset{1}{ }}{\underset{\underset{3}{ }}{\text{C}}}-\text{(CH}_2\text{)}_2-$   COOCH(OPh) <sub>2</sub>	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	83,
27	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-	3'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	3	Ac

+) El Compuesto nº 25 se prepara a partir del compuesto nº 26 p  
del compuesto nº 26 en etanol durante 15 horas a reflujo, el  
tilación a presión reducida y recristalizando el compuesto r

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

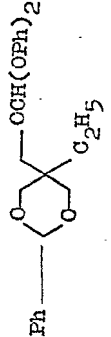
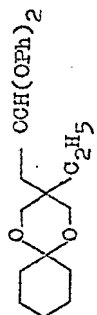
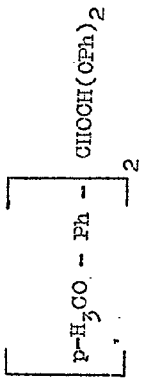
fórmula general:



	R <sub>2</sub>	Posición del -OCH(OPh) <sub>2</sub> -	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% del teórico)	Método
	H	4	78 - 79,5	80	a
	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	95 - 96,5	91	a
	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	108 - 109	94	a
25	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	139 - 141	91	a
I	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	143 - 144	91	†)
1)2	4'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	4	83,5 - 85,5	95	a
	3'-OCH(OPh) <sub>2</sub>	3	Aceite	92	b

prepara a partir del compuesto nº 26 por calefacción de una solución en etanol durante 15 horas a reflujo, eliminando el disolvente por desecación y recristalizando el compuesto resultante de acetato de etilo.

Tabla 4

Compuesto Mg	Compuesto	<sup>1</sup> H-NMR (-O)CH δ (ppm), CDCl <sub>3</sub> (TMS)	Rendimiento (% del teórico)	Método
28	(PhO) <sub>2</sub> CHO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	6,24	90	b
29	(PhO) <sub>2</sub> CHO(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> OCH(OPh) <sub>2</sub>	6,24	94	b
30		6,30	97	b
31		6,25	96	b
32		6,22	94	b

1

5

10

15

20

25

30

1

Tabla 4

5

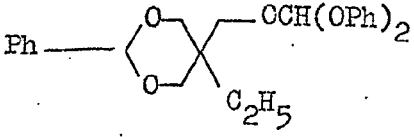
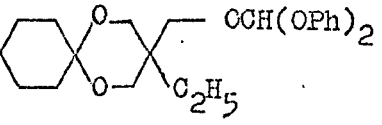
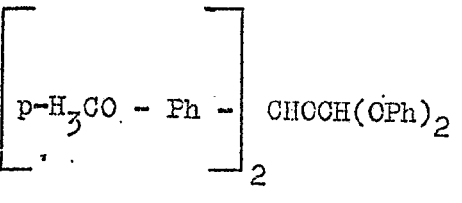
10

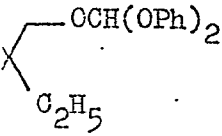
15

20

25

30

Compuesto No	Compuesto	1 <sub>H</sub> -NMR (-O) <sub>3</sub> CH δ (ppm), CDCl <sub>3</sub> (TMS)
28	$(\text{PhO})_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	6,24
29	$(\text{PhO})_2\text{CHO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OCH}(\text{OPh})_2$	6,24
30		6,30
31		6,25
32		6,22

Compuesto	$^1\text{H-NMR}$ $(-\text{O})_3\text{CH}$ $\delta$ (ppm), $\text{CDCl}_3$ (TMS)	Rendimiento (% del teórico)	Método
$\text{I}_2$ ) <sub>11</sub> $\text{CH}_3$	6,24	90	b
$\text{I}_2$ ) <sub>12</sub> $\text{OCH(OPh)}_2$	6,24	94	b
	6,30	97	b
$\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{OCH(OPh)}_2$	6,25	96	b
$\text{CHOCCH(OPh)}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5$	6,22	94	b

1 Compuesto Nº 33

Se disuelven 16 g de 2-naftol en 55 ml de una solución de etilato sódico en etanol 2 n. Se elimina el disolvente por destilación a presión reducida, se seca el residuo empleando alto vacío y después se suspende en 50 ml de 1,2-dimetoxi-etano, con atmósfera de nitrógeno sobre el líquido. Mientras se agita la suspensión, se añaden gota a gota 8,9 g de fenil-diclorometiléter (Rec. Trav. Chim. 90, 556, 1971) y la suspensión se calienta después durante 30 minutos a reflujo y el disolvente se elimina a presión reducida. Se somete el residuo a reparto entre agua y cloruro de metileno y se lava la fase orgánica con solución de hidróxido sódico al 15 por ciento y agua, se seca sobre sulfato sódico y se evapora a presión reducida. Se disuelve el residuo en 15 ml de éter y después se mezcla gota a gota con 45 ml de etanol. Se obtienen 10,74 g (55 por ciento de lo teórico) de dinaftoxi-fenoxi-metano (compuesto nº 33) en forma de cristales que funden a 88,5-90°C. Después de la recristalización desde una mezcla de éter/etanol, el compuesto tiene un punto de fusión de 90,5-91,5°C.

15 Compuesto Nº 34

Se mezclan gota a gota, en atmósfera de nitrógeno, 22,4 g de 4-(2-fenil-prop-2-ilo)fenolato sódico en 50 ml de dimetil formamida con 8,36 g de fenil-diclorometiléter, mientras se agita. Después de 3,5 horas a la temperatura ambiente se vierte la mezcla sobre 500 ml de hielo y agua y se absorbe dos veces en 200 ml de éter cada vez. Se filtra con succión la sustancia orgánica suspendida en la fase etérea y se recristaliza de una mezcla de cloruro de metileno/etanol. Se obtienen así 3,85 g (13 por ciento de

1 lo teórico) de tris-4-(2-fenil-prop-2-il)-fenoximetano (com  
puesto N<sup>o</sup> 34 A) con un punto de fusión de 166-167°C.

El filtrado etéreo se lava con solución de hi  
dróxido sódico al 15 por ciento y con agua, se seca sobre  
5 sulfato sódico y se evapora. El residuo se disuelve en clo  
ruro de metileno y se filtra sobre gel de sílice (0,05 -  
0,2 mm). La sustancia obtenida de las fracciones del medio  
(11,6 g, 70 por ciento de la cantidad original) se recrista  
liza en fracciones de una mezcla de éter y etanol. Se obtie  
10 nen así 5,1 g (20 por ciento del teórico) de fenoxi-bis-4-  
(2-fenil-prop-2-il)-fenoxi-metano (compuesto N<sup>o</sup> 34 B) que  
funde a 110-111°C,

Compuesto N<sup>o</sup> 35

Se calientan 52 g de n-decanol, 10,8 g de es  
15 ter trimetílico del ácido ortofórmico y 300 mg de ácido p-  
toluensulfónico durante 15 horas con agitación y se aumenta  
lentamente la temperatura del baño de calefacción de 100°C  
a 140°C durante este tiempo. Se recogen 8,8 g de un destila  
do que consiste en 91 por ciento de metanol. Se deja en-  
20 friar la mezcla de reacción y se mezcla entonces con 1,5 g  
de carbonato potásico anhidro y se filtra. El filtrado se  
destila en un aparato de bolas. A la temperatura de 185-  
205°C del baño de aire y a 0,002 mm de presión de Hg salen  
14,42 g de una fracción que consiste en ester tri-n-decili  
25 co de ácido ortofórmico (compuesto N<sup>o</sup> 35).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) : δ 5,15 ppm [(-O)<sub>3</sub>CH].

Compuesto N<sup>o</sup> 36

Se calientan 58 g de n-dodecanol, 10,8 g de  
30 ester trimetílico del ácido o-fórmico y 300 mg de ácido p-  
toluensulfónico durante 42 horas, con agitación, mientras

1 la temperatura del baño de calefacción se eleva lentamente  
de 115 a 160°C. Se recogen 6,5 g de un destilado que consis-  
te en 94 por ciento de metanol. Se deja enfriar la mezcla  
de reacción y se mezcla entonces con 0,5 g de carbonato po-  
5 tásico anhidro y se filtra. Se destila el filtrado en un  
aparato de bolas. Destila primero a una temperatura del ba-  
ño de aire de 240 a 250°C y a una presión de 0,007 mm de Hg  
una fracción de 17,8 g que consiste en ester tri-n-docecíli-  
co de ácido ortofórmico (Compuesto N° 36).

10  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) : \delta = 5,16 \text{ ppm } \text{[-}(-\text{O})_3\text{CH}_2\text{]}.$

Compuesto N° 37

Se calientan durante 5 horas, con agitación,  
160,3 g de 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 72 g de ester tri-  
15 metílico del ácido ortofórmico y 650 mg de ácido p-toluen  
sulfónico, mientras se eleva la temperatura del baño lenta-  
mente de 100°C a 165°C. Se destilan 60,2 g de metanol utili-  
zando una columna Vigreux de 20 cm. Después de enfriada la  
mezcla de reacción se mezcla con 100 ml de éter y 2,4 g de  
20 carbonato potásico anhidro, se filtra, y el filtrado se des-  
tila en un aparato de bolas. A una temperatura de baño de  
aire entre 180 y 200°C y una presión de 0,005 mm Hg, desti-  
la una fracción de 130 g que se destila otra vez. A una tem-  
peratura de baño de aire entre 180 y 185°C y una presión de  
25 0,005 mm de Hg, se obtienen 114,6 g de 1,3-di[2-(5-etil-5-  
butil-1,3-dioxi-ciclohexoxi)]-2-etil-2-butil-propano (Com-  
puesto N° 37).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}) = 5,26 \text{ ppm } \text{[-}(-\text{O})_3\text{CH}_2\text{]}.$

Compuesto N° 38

30 Se calientan 28 g de 2-etil-2-butil-1,3-propa

1 nodiol, 19,3 g de tri-etilester de ácido ortoacético y 150  
mg de ácido p-toluen sulfónico durante 7 horas mientras se  
agita y mientras se eleva gradualmente la temperatura del  
baño de 125°C a 160°C. Destilan 12,92 g de etanol. Después  
5 de enfriar, se añaden a la mezcla de reacción 300 mg de car  
bonato de potasio y 50 ml de éter, se filtra y se destila  
tres veces el filtrado en un aparato de bolas. La fracción  
que destila finalmente a una temperatura del baño de aire  
de 185°C y a una presión de 0,0005 de mm Hg consiste en 1,3-  
10 di- $\left[2-(5\text{-etil-5-butil-2-metil-1,3-dioxa-ciclohexoxi})\right]-2\text{-etil-2-butil-propano}$  (Compuesto Nº 38).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta = 3,17 - 4,02$  ppm,  
espectro-AB + S, ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ).

15 Preparación general de compuestos 39 a 49

Se añaden gota a gota 7,5 g de difenoxicloro-  
metano disueltos en 10 ml de cloruro de metileno a una solu  
ción de 15 milimoles de diol y 4,9 ml de trietilamina en 30  
ml de cloruro de metileno mientras se agita y se enfría. La  
mezcla de reacción se deja reposar toda la noche a la tempe  
20 ratura ambiente y se lava entonces, dos veces con 15 ml de  
agua, dos veces con 15 ml de solución de hidróxido sódico  
al 15 por ciento, y después cinco veces con 15 ml de agua.  
Subsiguientemente, se seca sobre sulfato de sodio y se libe  
25 ra de disolvente a presión reducida. Se analizan directamen  
te los productos brutos con la excepción del producto de  
reacción del etilenglicol que se cristaliza en éter al que  
se añade etanol. La señal  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los protones del  
difenoimetilo  $\left[(-\text{O})_3\text{CH}\right]$  se encuentra en todos los casos  
dentro de la relación de integración calculada en el inter-  
30

1  $\delta = 6,28 - 6,31$ . Los espectros IR no indican grupos hidroxilo.

Compuesto Nº 39

5 Etilenglicol-bis-difenoxi-metil-eter (punto de fusión 74,5 - 75,5°C). Rendimiento: 91 por ciento del teórico.

Compuesto Nº 40

Dietilenglicol-bis-difenoxi-metiléter. Rendimiento: 98 por ciento del teórico.

Compuesto Nº 41

10 Trietilen-glicol-bis-difenoxi-metiléter. Rendimiento: 94 por ciento del teórico.

Compuesto Nº 42

Tetraetilenglicol-bis-difenoxi-metiléter. Rendimiento: 99 por ciento del teórico.

15

Compuesto Nº 43

Pentaetilenglicol-bis-difenoxi-metiléter. Rendimiento: 99 por ciento del teórico.

Compuesto Nº 44

20

Eterificación de poliglicol 200 con difenoxi-clorometano.  
Cantidad utilizada: 3 g de poliglicol 200 con un índice de hidroxilo de 562.

Rendimiento: 8,74 g (99 por cien del teórico)

Compuesto Nº 45

25

Eterificación de poliglicol 300 con difenoxiclorometano.  
Cantidad utilizada: 4,5 g de poliglicol 300 con un índice de hidroxilo de 366.

Rendimiento: 10,25 g (97 por ciento del teórico)

Compuesto Nº 46

30

Eterificación de poliglicol 400 con difenoxiclorometano.

1 Cantidad utilizada: 6,3 g de poliglicol 400 con un índice de hidroxilo de 270

Rendimiento: 11,85 g (96 por ciento del teórico)

Compuesto Nº 47

5 Eterificación de poliglicol 500 con difenoxiclorometano.

Cantidad utilizada: 7,43 g de poliglicol 500 con un índice de hidroxilo de 227.

Rendimiento: 13,11 g (98 por ciento del teórico).

Compuesto Nº 48

10 Eterificación de poliglicol 600 con difenoxiclorometano.

Cantidad utilizada: 9,03 g de poliglicol 600 con un índice de hidroxilo de 186.

Rendimiento: 14,75 g (98,6 por ciento del teórico).

Compuesto Nº 49

15 Eterificación de poliglicol 1000 con difenoxiclorometano.

Cantidad utilizada: 15,45 g de poliglicol 1000 con un índice de hidroxilo de 107.

Rendimiento: 21,33 g (99,6 por ciento del teórico).

Compuesto Nº 50

20 Se añaden gota a gota, mientras se agita y enfría, 5 g de difenoxiclorometano disuelto en 5 ml de cloruro de metileno a 4,12 g de eter monobutílico de trietilenglicol y 3,3 ml de trietilamina en 35 ml de cloruro de metileno. Se deja reposar la mezcla de reacción durante toda la noche a la

25 temperatura ambiente y entonces se lava dos veces con 15 ml de agua cada vez, tres veces con 15 ml de solución de hidróxido sódico al 15 por ciento y tres veces con 15 ml de agua.

30 La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico y se libera entonces del disolvente a presión reducida. Se obtienen 7,76 g (96 por ciento de lo teórico) de trietilenglicol-bu

1 til-difenoximetiléter (Compuesto Nº 50) en forma de un resi-  
duo oleoso.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) :  $\delta = 6,46$  ppm  $(-\text{O})_3\text{CH}$ .

5 Compuesto Nº 51

Este compuesto se prepara análogamente al Com-  
puesto 50 utilizando 1,66 g de ácido tereftálico en lugar  
de trietilenglicolmonobutiléter para la reacción y trata-  
miento de la mezcla después de 6,5 horas. El producto bruto  
cristaliza de éter.

10

Rendimiento: 4,43 g (77 por ciento del teórico) de ester  
bis-difenoximetílico del ácido tereftálico  
con un punto de fusión de 96 - 97°C (Compues-  
to Nº 51).

15 Compuesto Nº 52

Este compuesto se prepara análogamente al Com-  
puesto 50 utilizando 2,7 g de metilamida del ácido benzoico  
en 20 ml de cloruro de metileno en lugar de éter monobutíli-  
co de trietilenglicol para la reacción y tratamiento de la  
mezcla después de tres días. El producto bruto se disuelve  
en cloruro de metileno y se libera de impurezas por filtra-  
ción sobre gel de sílice. Se obtienen 3,7 g (56 por ciento  
de lo teórico) de la amida del ácido N-metil-N-difenoxi-me-  
til-benzoico en forma oleosa (Compuesto Nº 52).

20

25 IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $1653$   $\text{cm}^{-1}$  (carbonilo de amida).

Compuesto Nº 53

El compuesto se prepara análogamente al Com-  
puesto Nº 50 utilizando 3,42 g de metilamida del ácido ben-  
zenosulfónico en lugar de trietilenglicolmonobutiletter y se  
trata la mezcla después de cuatro días. El producto bruto

30

1 se somete a un proceso cromatográfico en una columna de gel  
de sílice (0,05 a 0,2 mm) utilizando cloruro de metileno co  
mo eluyente. Las primeras fracciones que contienen solamen-  
te una parte importante del producto se reúnen y recristali-  
5 zan de éter.

Rendimiento : 2,85 g (39 por ciento del teórico)

N-metil-N-difenoxi metil-benceno sulfonamida con un punto  
de fusión de 96 - 97,5°C (Compuesto Nº 53).

Compuesto Nº 54

10 Se calientan 93 g de ester dietílico del áci-  
do tartárico, 65 g de ester trimetílico del ácido ortofórmi-  
co y 0,3 g de ácido p-toluensulfónico, agitando al mismo  
tiempo y elevando ligeramente la temperatura de reacción des-  
de 92°C a 141°C en 2,5 horas. Se separan 36,8 g de un des-  
15 tilado, la mayor parte metanol, por medio de una columna  
Vigreux de 20 cm. La mezcla de reacción se neutraliza por  
adición de 1,5 g de carbonato potásico y después se destila.  
Rendimiento: 96,3 g (86 por ciento del teórico) de 4,5-di-  
carboetoxi-2-metoxi-1,3-dioxolano con un punto de ebulli-  
20 ción de 99 - 102°C a una presión de 0,01 mm Hg. 30 g de es-  
te compuesto se agitan durante 11 horas y a una temperatura  
entre 70 y 125°C con 7,5 g de trietilenglicol y 100 mg de  
ácido p-toluensulfónico bajo vacío de trompa de agua. Se re-  
coge 2,7 g de un destilado, la mayor parte metanol, en una  
25 válvula refrigerante interpuesta. La mezcla de reacción se  
neutraliza por adición de 300 mg de carbonato potásico, se  
filtra y se destila en un aparato de bolas hasta que sola-  
mente pasan 230 mg de destilado en tres horas a una presión  
de 0,005 mm de Hg y una temperatura de baño de aire de 125°C.  
30 Según el espectro  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS), el residuo, (21,8 g

1 de un aceite) consiste predominantemente en trietilenglicol-  
bis-4,5-dicarbetoxi-1,3-dioxolan-2-ileter,  $\delta = 6,16$  ppm (2-  
H) (Compuesto Nº 54).

Compuesto Nº 55

5 Se agitan durante 6 horas 15 g de 2-metoxi-  
1,3-dioxolano, 12,3 g de una fracción de la destilación que  
se obtiene a partir de poliglicol 200, que tiene un conteni-  
do en hidroxilos de 13,85 por ciento y consiste en 84 por  
ciento de penta-etilenglicol, y 100 mg de ácido p-toluensul-  
fónico mientras se eleva lentamente la temperatura de 82°C  
10 a 128°C. De la destilación resultan 1,83 g de metanol.

Se añade a la mezcla de reacción 300 mg de  
carbonato potásico, se filtra y después se libera en un apa-  
rato de bolas de los componentes fácilmente volátiles hasta  
15 que, finalmente, solamente pasan 680 mg de destilado dentro  
de las dos horas a una temperatura de baño de aire de 150°C  
y a una presión de 0,01 mm Hg. Según el espectro  $^1\text{H-NMR}$   
( $\text{CDCl}_3$ , TMS) el residuo oleoso (16,5 g) consiste principal-  
mente en una mezcla de poliglicoles eterificados en ambos  
20 extremos con restos 1,3-dioxolan-2-ilo (Compuesto Nº 55)  
( $\delta = 5,89$  ppm, 2-H).

Compuesto Nº 56

Se calientan 32 g de 2-etil-2-butil-1,3-propa-  
nodiol, 45 g de trietilester del ácido ortopropiónico, y  
25 150 mg de ácido p-toluensulfónico por espacio de 3,5 horas  
de 80°C a 105°C bajo vacío de trompa de agua, después se  
mezcla con 450 mg de carbonato potásico, se filtra, y se  
destila sobre columna Vigreux de 20 cm. Así se obtienen 39 g  
(80% de lo teórico) de 2-etoxi-2,5-dietil-5-butil-1,3-dioxa-  
30 no con un punto de ebullición de 59 - 60°C a una presión de

1 0,002 mm de Hg (Compuesto Nº 56).

Compuesto Nº 57

5 Se hacen reaccionar 50 g de trietilester de ácido orto-benzoico analogamente al método utilizado para la preparación del Compuesto Nº 56. Así se obtienen 43,0 g (74 por ciento de lo teórico) de 2-etoxi-5-etil-5-butil-2-fenil-1,3-dioxano con un punto de ebullición de 81 - 83°C a una presión de 0,001 mm Hg (Compuesto Nº 57).

Compuesto Nº 58

10 Se calientan 10,3 g de trietilenglicolmonobutyleter, 14,0 g de 2-etoxi-2,5-dietil-5-butil-1,3-dioxano, y 40 mg de ácido p-toluensulfónico durante 3 horas bajo vacío de trompa de agua, mientras se eleva la temperatura de 70°C a 110°C, entonces se mezcla con 120 mg de carbonato potásico, se filtra, y se destila en un aparato de bolas. La fracción (16,7 g, 83 por ciento de lo teórico) que pasa a una temperatura de baño de aire de 148 - 158°C y a una presión de 0,001 mm Hg consiste en trietilenglicolbutil-(2,5-dietil-5-butil-1,3-dioxaciclohex-2-il)-eter (Compuesto Nº 58)

20 Compuesto Nº 59

25 Se calientan 6,0 g de trietilenglicolmonobutil eter, 7,3 g de 2-etoxi-5-etil-5-butil-2-fenil-1,3-dioxano, y 20 mg de ácido p-toluensulfónico a 112°C durante 4,5 horas bajo un vacío de trompa de agua, se mezcla entonces con 60 mg de carbonato de potasio, se filtra y destila en un aparato de bolas. La fracción que pasa a una temperatura de baño de aire de 175 - 190°C y a una presión de 0,003 mm Hg (8,74 g = 77 por ciento de lo teórico) consiste en trietilenglicolbutil-(5-etil-5-butil-2-fenil-1,3-dioxaciclohex-2-il)éter (Compuesto Nº 59).

30

1 Compuesto Nº 60

5 Se calientan 3 g de trietilenglicol, 10,8 g de 2-etoxi-2,5-dietil-5-butil-1,3-dioxano y 30 mg de ácido p-toluensulfónico durante 3 horas y 20 minutos a 100°C mientras se agita y bajo vacío de trompa de agua, después se mezcla primero con 90 mg de carbonato potásico y después con 25 ml de benceno, y se extrae dos veces con 10 ml de agua cada vez. Se seca la fase orgánica sobre sulfato de sodio, se libera de disolvente al vacío y se calienta en un aparato de bolas a una temperatura de baño de aire de 120°C y a una presión de 0,003 mm Hg. Durante 1 hora, se obtiene 900 mg de destilado. El residuo pesa 10,8 g (99 por cien de lo teórico) y consiste en trietilen-glicol-bis-(2,5-dietil-5-butil-1,3-dioxaciclohex-2-il)-éter (Compuesto Nº 60).

15 Compuesto Nº 61

20 Se hacen reaccionar 12,9 g de 2-etoxi-5-etil-5-butil-2-fenil-1,3-dioxano analogamente a la preparación del compuesto Nº 60. Se obtienen 12 g (98 por cien de lo teórico) de trietilenglicol-bis-(5-etil-5-butil-2-fenil-1,3-dioxaciclohex-2-il)eter (Compuesto Nº 61).

Compuesto Nº 62

25 Se calientan 5,4 g de trimetilester del ácido ortofórmico, 33 g de trietilenglicolmonobutyleter y 50 mg de ácido p-toluensulfónico a 142°C, primero durante 7 horas a la presión normal y después durante 2 horas bajo vacío con trompa de agua. Salen 2,48 g de metanol en la destilación. Se añade a la mezcla de reacción 150 mg de carbonato potásico, se filtra, y se destila en un aparato de bolas a una temperatura de baño de aire de 143 - 145°C y a una presión de 0,01 mm de Hg hasta que solamente se obtiene 0,1 g

30

1 de destilado durante 1 hora.

Un espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) del residuo oleoso (20 g = 62 por ciento de lo teórico) demuestra que no hay absorción OH y hay una banda ancha a aproximadamente 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Consiste principalmente en ester tris-3,6,9-trioxatri-  
5 dec-1-ílico de ácido ortofórmico (Compuesto N<sup>o</sup> 62).

Compuesto N<sup>o</sup> 63

Se agitan 10,6 g de 4-cumilfenol y 100 g de ester trietilico del ácido o-fórmico durante 17 horas mientras se eleva la temperatura desde 100°C a 135°C y destilan  
10 4,7 g de etanol. Se evapora el exceso de ester trietilico de ácido ortofórmico a presión reducida y se destila el residuo en un aparato de bolas.

A una temperatura del baño de aire de 150°C y una presión de 0,009 mm de Hg se obtienen 7,32 g (46 por  
15 ciento de lo teórico) de dietoximetil-4-cumil-fenil-éter (Compuesto N<sup>o</sup> 63) que según el espectro  $^1\text{H-NMR}$  [ $\sigma$  = 5,70 ppm;  $(-\text{O})_2\text{CH}$ ] contiene solamente muy pocas impurezas.

Compuesto N<sup>o</sup> 64

Se hacen reaccionar 11,4 g de bisfenol A con el ester trietilico del ácido ortofórmico analogamente a la preparación del Compuesto N<sup>o</sup> 63. El producto bruto liberado del exceso de trietilester del ácido o-fórmico a una temperatura de 50°C y una presión de 0,1 mm Hg consiste principalmente en bisdietoximetileter de bisfenol A y pesa 20,93  
25 g. El compuesto resultante N<sup>o</sup> 64 muestra solamente una absorción debida al OH muy débil a 3560  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) en comparación con el bisfenol A libre, pero bandas muy intensas a 1040  $\text{cm}^{-1}$  y 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

30

1 Compuesto Nº 65

Este compuesto se prepara analogamente al Com  
puesto Nº 51, pero en lugar de ácido tereftálico se hacen  
reaccionar 2,44 g de ácido benzoico y la mezcla de reacción  
5 se trata después de dos horas. El producto bruto se recris-  
taliza de pentano. Se obtienen 4,12 g (60 por ciento de lo  
teórico) del ester difenoximetílico del ácido benzoico (Com  
puesto Nº 65). Punto de fusión: 41,5 - 42,5°C.

Compuesto Nº 66

10 Por el método descrito para la preparación  
del Compuesto Nº 60, se hacen reaccionar 12,9 g de 5-etil-  
5-butil-2-ciclohexil-2-metoxi-1,3-dioxano (punto de ebulli-  
ción 102°C a 0,01 mm Hg) obtenido del 2-etil-2-butil-1,3-  
propanodiol y trimetilester del ácido ciclohexano orto-car  
15 boxílico con trietilenglicol. Se obtienen 14,2 g de un pro-  
ducto que consiste principalmente en trietilenglicol-bis-  
(5-etil-5-butil-2-ciclohexil-1,3-dioxan-2-il-éter (Compues-  
to Nº 66) y que no presenta absorción debido a OH y presen-  
ta una absorción debida al carbonilo muy débil en un espec-  
tro IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Compuesto Nº 67

Analogamente a la preparación del Compuesto  
Nº 60, se hacen reaccionar 25 g de 5-etil-5-butil-2-metoxi-  
1,3-dioxano (punto de ebullición 55 - 56°C a 0,002 mm Hg) ob  
25 tenido a partir de 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol y ester  
trimetílico del ácido ortofórmico con una fracción de la des-  
tilación de poliglicol 200 que tiene un contenido de hidro-  
xilos de 13,85 por ciento y consta de 84 por ciento de pen-  
ta-etilenglicol. El producto bruto se neutraliza por adi-  
30 ción de 300 mg de carbonato potásico y se calienta entonces

1 en un aparato de bolas hasta que solamente 100 mg de desti-  
lado pasan en el intervalo de una hora a una temperatura de  
baño de aire de 115°C y una presión de 0,0007 mm Hg. Se ob-  
tienen 30,4 g de un producto que consiste principalmente en  
5 éter bis-5-etil-5-butil-1,3-dioxan-2-ilico de pentaetilen-  
glicol (Compuesto Nº 67) y que no presenta absorciones debi-  
das a hidroxilo o carbonilo en un espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Compuesto Nº 68

10 Se hacen reaccionar 2,1 g de 2-metoxihidroqui-  
nona de forma análoga al método utilizado para la prepara-  
ción de los Compuestos Nº 39 a 49. El producto bruto se pu-  
rifica por disolución en cloruro de metileno y se filtra so-  
bre gel de sílice. Se obtiene 7,46 g (93 por ciento del va-  
lor teórico) de 1,4-bis-difenoxi-metoxi-2-metoxi-benceno en  
15 forma oleosa. El espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) del compuesto carece  
de absorciones debidas a hidroxilo y carbonilo (Compuesto  
Nº 68).

Compuesto Nº 69

20 Se hacen reaccionar 3,88 g de 9-hidroxi-antra-  
ceno y se tratan en forma análoga al método utilizado para  
preparación del Compuesto Nº 50. El tiempo de reacción es  
de 4 días. El producto bruto se disuelve en cloruro de me-  
tileno y se somete a un proceso de cromatografía sobre gel  
de sílice. Se obtienen 4,03 g (51 por ciento de lo teórico)  
25 de 9-difenoxi-metoxi-antraceno que tiene un punto de fusión  
de 90 a 92°C después de recristalización de eter (Compuesto  
Nº 69).

Compuesto Nº 70

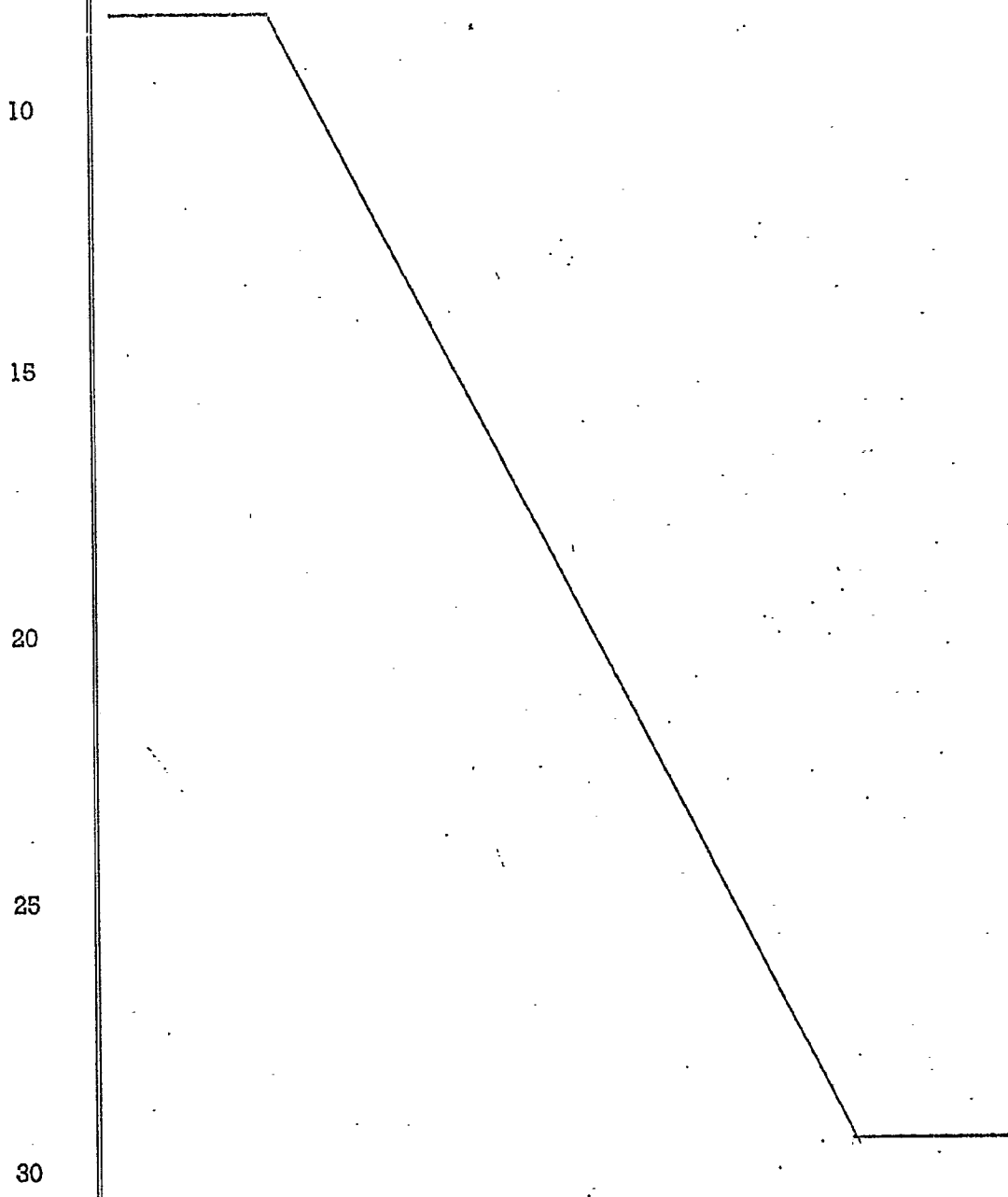
30 Se agita durante dos horas 20,4 g de 2,2,5,5-  
tetrametilol-ciclopentanona, 31,8 g de ester trimetílico de

1 ácido ortofórmico, y 150 mg de ácido p-toluensulfónico mien-  
tras se eleva lentamente la temperatura de 78°C a 122°C.  
Destilan 14,9 g de una mezcla de metanol y una pequeña can-  
tidad de ester trietílico de ácido o-fórmico utilizando una  
5 columna Vigreux de 20 cm. Después de neutralizar la mezcla  
con 0,5 g de carbonato potásico, dilución con cloruro de me-  
tileno, filtración y evaporación del filtrado bajo presión  
reducida, se obtiene 33,27 g de un aceite viscoso que se ca-  
lienta durante 2 horas a 200°C a una presión de 1,8 - 0,5  
10 mm Hg. Así se obtienen 24,8 g de una resina incolora quebradiza,  
que presenta una intensa banda de absorción debida al  
o-ester a 1080  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Compuesto  
No 70).

15 Instrucciones generales para la Preparación de Compuestos  
Núms. 71 a 84.


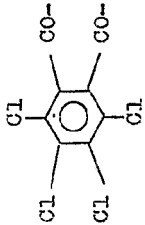
Se añaden gota a gota 5 g de difenoxiclorome-  
tano en 5 ml de cloruro de metileno anhidro, mientras se  
agita, a una solución de 0,02 moles de un compuesto de ni-  
trógeno secundario de fórmula general R-N-H y 3,3 ml de tri-  
20 tilamina en 25 ml de cloruro de metileno anhidro con elimi-  
nación de humedad. Durante la introducción de esta solución,  
la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura entre  
aproximadamente 5 y 15°C por enfriamiento y después se deja  
reposar a la temperatura ambiente hasta que la reacción se  
25 completa sustancialmente según las reglas de los procesos  
cromatográficos en capa fina (normalmente después de 2 a 24  
horas). Se agita la mezcla, primero con 20 ml de agua, des-  
pués con 20 ml de solución de hidróxido sódico al 15 por  
30 ciento, y después otra vez con 20 ml de agua, secando a con-  
tinuación sobre sulfato sódico y evaporando a presión redu-

1 cida. El producto bruto o bien se cristaliza directamente  
desde el disolvente usado (Método a) o, cuando es posible  
después de purificación previa por un proceso cromatográfi-  
co en columna de gel de sílice, utilizando cloruro de meti-  
5 leno y 1 por ciento de trietilamina como eluyente. Así se  
obtienen los derivados de N-difenoxi-metílicos reunidos en  
la Tabla 7.



1

Tabla 7 Compuestos de fórmula general:  $R-N-CH(OPh)_2$  (Ph = fenilo)

Compuesto Nº	R	Punto de fusión (°C)	Recristalizado del siguiente disolvente:	Rendimiento (% del teórico)	Método
71	$\begin{matrix} CH_3 \\   \\ -CH-CH_2-CO- \end{matrix}$	57 - 60	pentano	50	b
72	$-(CH_2)_3-CO-$	50 - 52,5	metanol / agua	57	b
73	$\begin{matrix} Ph \\   \\ -CH_2-CH-CH_2-CO- \end{matrix}$	92 - 94	metanol	72	a
74	$-(CH_2)_5-CO-$	86 - 88	metanol	71	a
75	$-(CH_2)_{11}-CO-$	69 - 72	metanol	50	b 1)
76	$-OC-(CH_2)_2-CO-$	78,5 - 80	eter	45	a
77	$-OC-CH=CH-CO-$	aceite	-----	16	b
78		137 - 139	acetato de etilo	89	a
79		172,5 - 175	etanol/acetato de etilo	47	a

5

10

15

20

25

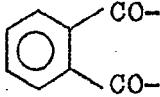
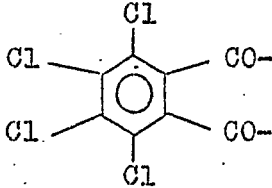
30

1

Tabla 7

Compuestos de fórmula general: R-N-CH(OPI)

5

Compuesto No	R	Punto de fusión (°C)	Recrist: siguien
71	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}- \end{matrix}$	57 - 60	pu
72	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-$	50 - 52,5	metanol
73	$\begin{matrix} \text{Ph} \\   \\ -\text{CH}_2-\overset{3}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}- \end{matrix}$	92 - 94	me
74	$-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	86 - 88	me
75	$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-$	69 - 72	me
76	$-\text{OC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$	78,5 - 80	
77	$-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$	aceite	
78		137 - 139	acetato
79		172,5 - 175	etanol

10

15

20


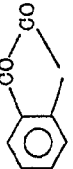
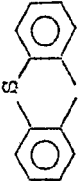

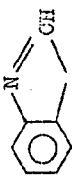
25

30

s de fórmula general:  $R \text{---} \text{N-CH(OPh)}_2$  (Ph = fenilo)

	Punto de fusión (°C)	Recristalizado del siguiente disolvente:	Rendimiento (% del teórico)	Método
	57 - 60.	pentano	50	b
	50 - 52,5	metanol / agua	57	b
CO-	92 - 94	metanol	72	a
	86 - 88	metanol	71	a
	69 - 72	metanol	50	b 1)
O-	78,5 - 80	eter	45	a
-	aceite	-----	16	b
	137 - 139	acetato de etilo	89	a
- CO-	172,5 - 175	etanol/acetato de etilo	47	a
- CO-				

Tabla 7 (continuación)

Compuesto Nº	R	Punto de fusión (°C)	Recristalizado del siguiente disolvente:	Rendimiento (% del teórico)	Método
80		110 - 111,5	eter	72	a
81		125 - 127	eter	13	a 2)
82		146 - 148,5	eter	63	a
83		97 - 98,5	eter / etanol	60	a 3)
84		120 - 122,5	eter	61	a

Tiempo de reacción: 1) 14 días  
2) 5 días  
3) 40 días

1

5

10

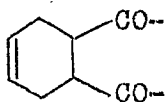
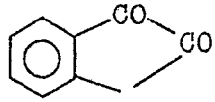
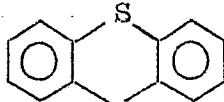
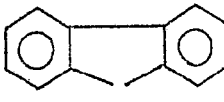
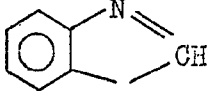
15

20

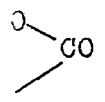
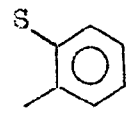
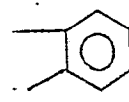
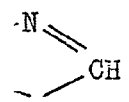
25

30

Tabla 7 (continuación)

Compuesto Nº	R	Punto de fusión (°C)	Recristaliza
80		110 - 111,5	
81		125 - 127	
82		146 - 148,5	
83		97 - 98,5	eter
84		120 - 122,5	

Tiempo de reacción: 1) 14 días  
 2) 5 días  
 3) 40 días

	Punto de fusión (°C)	Recristalizado del siguiente disolvente:	Rendimiento (% del teórico)	Método
$\text{-CO-}$ $\text{-CO-}$	110 - 111,5	eter	72	a
	125 - 127	eter	13	a 2)
	146 - 148,5	eter	63	a
	97 - 98,5	eter / etanol	60	a 3)
	120 - 122,5	eter	61	a

) 14 días

) 5 días

) 40 días

1 Compuesto Nº 85

5 Análogamente a la preparación de los Compuestos Núms. 71-84, se hacen reaccionar 3,93 g de la fenilhidrazona de benzaldehído con 5 g de difenoxiclorometano y se tratan después de 5 días según el Método a. Después de la recristalización del producto bruto en di-isopropileter, se obtienen 4,2 g (53% de lo teórico) de benzaldehído-N-difenoxi-metil-N-fenil-hidrazona con un punto de fusión de 126 - 128,5°C.

10 Compuestos Núms. 86 - 89

Los compuestos se preparan de manera análoga a los Compuestos Núms. 71 - 84 pero se hace reaccionar en cada caso en lugar del compuesto nitrogenado secundario, 0,02 moles de

- 15 a) ciclohexanonoxima  
b)  $\alpha$ -benzaldehídoxima  
c)  $\beta$ -benzaldehídoxima y  
d) benzofenonoxima

20 en cada caso con 5 g de difenoxiclorometano. Por un proceso cromatográfico en capa fina (placas de gel de sílice, mezcla de tolueno y acetona al 9:1 como eluyente) se obtienen productos brutos oleosos prácticamente uniformes, como por ejemplo los siguientes éteres difenoxi-metiloxima:

- 25 a) Compuesto Nº 86 (rendimiento: 77% del teórico), b) Compuesto Nº 87 (rendimiento: 92% del teórico), c) Compuesto Nº 88 (rendimiento: 86% del teórico) y d) la o-difenoxi-metil-benzofenonoxima designada como Compuesto Nº 89 (rendimiento: 76% del teórico) que se obtiene por recristalización del producto bruto desde éter y tiene un punto de fusión de 89 - 90°C.
- 30

1 Compuestos Núms. 90 - 94

5 Los difenoxi-metiléteres reunidos en la Tabla 8, que va a continuación, se preparan analogamente a los compuestos Nº 71 - 84 por reacción de 0,02 moles de compuesto monohidroxílico ó 0,01 mol de compuesto dihidroxílico con 5 g de difenoxicloro-metano.

Tabla 8

Compuesto Nº

10	90	3-difenoxi-metoxi-2-metil-ciclohexen-2-en-1-ona; punto de fusión: 56-58°C (de di-isopropileter); rendimiento: 67% del teórico.
15	91	(1)-ester 3,6,9-trioxa-n-tridecílico del ácido 4-difenoxi-metoxi-benzoico; aceite; rendimiento: 45% del teórico (después del proceso cromatográfico utilizando una columna de gel de sílice)
	92	1-difenoxi-metoxi-2,6-dimetil-benceno; aceite; rendimiento: 97% del teórico.
20	93	8-difenoxi-metoxi-quinolina; punto de fusión 80-82,5°C (de acetato de etilo); rendimiento: 83% del teórico.
25	94	tetracloro-1,4-bis-difenoxi-metoxi-benceno; punto de fusión 104-106°C (de eter/etanol); rendimiento: 84% del teórico.

30 El material de partida para el Compuesto Nº 91 (1)ester 3,6,9-trioxa-n-tridecílico del ácido 4-hidroxibenzoico se prepara por esterificación del ácido benzoico con trietilenglicolmonobutiléter.

1 Compuesto Nº 95

Se calientan durante 5 horas, con agitación, 25,4 g de 2-fenoxi-1,3-propanodiol [J. Amer. Chem. Soc. 70, 3522 (1948)]7, 11 g del ester trimetílico del ácido o-  
5 fórmico, y 100 mg de ácido p-toluensulfónico, elevándose gradualmente la temperatura del baño de 100°C a 160°C. Destilan 6,43 g de metanol a través de una columna Vigreux de una longitud de 20 cm. Después de enfriar la mezcla de reac-  
10 ción se mezcla con 50 ml de éter y 400 mg de carbonato potásico anhidro, se filtra, y el filtrado se libera después en un aparato de bolas de los componentes más fácilmente volátiles hasta que casi no pasa sustancia a una temperatura del baño de aire de 200°C y a una presión de 0,002 Torr.

El residuo es un aceite viscoso, casi incoloro (11,2 g) que consiste en 1,3-di-[2-(5-fenoxi-1,3-dioxaciclohexoxi)]7-2-fenoxi-propano (Compuesto Nº 95).

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS) : δ = 5,33 - 5,57 ppm [(-O)<sub>3</sub>CH]

15 Compuesto Nº 96

20 Se calientan durante una hora 7,2 g de bis-ortoester dispiro-3,11-dimetoxi-2,4,10,12-tetraoxa-[5,1,5,2]-pentadecan-7-ona con un punto de fusión de 132 - 133,5°C (preparado por reacción de 2,2,5,5-tetrahidroximetil-ciclopentanona con ester trimetílico de ácido o-fórmico en presencia de cantidades catalíticas de ácido p-toluensulfónico  
25 co seguido de cristalización fraccionada del producto bruto de metanol) 3,7 g de trietilenglicol y 30 mg de ácido p-toluensulfónico a una temperatura entre 105 y 115°C. Después que destilan 0,87 g de metanol, se forma una resina viscosa que se disuelve en 50 ml de cloruro de metileno, se mez  
30

1 cla con 0,5 g de carbonato potásico se filtra y se libera  
de disolvente a presión reducida. Después de secar a alto  
vacío a 50°C, se obtienen 10,59 g del Compuesto Nº 96. Por  
5 comparación espectroscópica, con luz infrarroja, se ve que  
65 a 70 por ciento de los grupos hidroxilo del trietilen-  
glicol utilizado se convierten en grupos o-ester ( $\nu_{\max} =$   
1080  $\text{cm}^{-1}$ ; en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Compuestos Núms. 97 a.99

10 Se añaden cuidadosamente y con agitación 2,5  
g de difenoxi-clorometano, en forma de una solución al 30  
por ciento en cloruro de metileno, a

- a) 4,2 g
- b) 6,25 g, y
- c) 9,0 g

15 de la novolaca utilizada en el Ejemplo 2 en 25 ml. de dioxo  
no anhidro y 1,7 ml de trietilamina. Se dejan reposar las  
mezclas resultantes durante 20 horas a 20 - 25°C, se decan-  
tan las soluciones sobrenadantes separándolas de los mate-  
20 riales no disueltos, se diluye en cada caso con 100 ml de  
acetato de etilo, se extrae después cinco veces con 50 ml.  
de agua cada vez, se seca sobre sulfato de potasio y final-  
mente se evapora a presión reducida. Las resinas resultan-  
tes, que contienen grupos difenoxi-metoxilos se obtienen  
en las siguientes cantidades:

- 25 a) 4,37 g de Compuesto Nº 97
- b) 7,05 g de Compuesto Nº 98, y
- c) 10,62 g de Compuesto Nº 99.

Compuestos Núms. 100 a 102

30 En forma análoga a la preparación de los Com-  
puestos Núms 97 - 99 se disuelven

- 1
- a) 9,0 g
  - b) 11,4 g
  - c) 15,7 g

5 de la novolaca utilizada en el Ejemplo 1 en 50 ml de aceta  
to de etilo anhidro, haciéndolo reaccionar con 2,5 g de di  
fenoxiclorometano en presencia de 1,7 ml. de trietilamina y  
los productos brutos resultantes se tratan como se ha des-  
crito para los Compuestos Núms. 97 - 99. Las resinas resul-  
tantes que contienen el grupo difenoxi-metoxilo se obtie-  
nen en las siguientes cantidades:

- 10
- a) 6,07 g del Compuesto Nº 100
  - b) 6,98 g del Compuesto Nº 101, y
  - c) 12,30 g del Compuesto Nº 102

Compuesto Nº 103

15 Se transforma 1-fenoxi-2,3-propanodiol en 2-  
metoxi-4-fenoxi-metil-1,3-dioxolano (punto de ebullición  
93 - 94°C a una presión de 0,02 Torr; (rendimiento 89 por  
ciento del teórico) en forma análoga a la preparación del  
dioxolano utilizado como material de partida para el Com-  
puesto Nº 54. Se agitan 10,5 g de este compuesto, 3,36 g de  
20 1-fenoxi-2,3-propano-diol y 50 mg de ácido p-toluensulfóni-  
co durante 2,5 horas mientras se calienta de 100 a 130°C y  
después se agita otras 2 horas a 130°C en un vacío con trom-  
pa de agua. Se recogen 1,45 g de un destilado que consiste  
25 principalmente en metanol mediante una válvula refrigeran-  
te conectada. Se trata el contenido del matraz con 50 ml  
de cloruro de metileno anhidro y 0,5 g de carbonato potási-  
co, se filtra entonces la mezcla, y se evapora el filtrado  
a presión reducida. Se calienta el residuo en un aparato de  
30 bolas hasta que no pasa mas destilado en el transcurso de

1 45 minutos a una temperatura de baño de aire de 130°C y a  
una presión de 0,001 Torr. Así se obtienen 10,07 g de 1-fe  
5 noxi-2,3-bis-(4-fenoximetil-1,3-dioxaciclopent-2-iloxi)-  
propano (Compuesto Nº 103, aceite viscoso, rendimiento 96  
por cien del teórico). El espectro infrarrojo (en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  
no presenta absorción debido a hidroxilos.

Ejemplo 1

10 Se prepara la siguiente solución de recubri-  
miento para la manufactura de un patrón de impresión off-  
set:

94,6 p.e.p. de metil-etil-cetona,

4,0 p.e.p. de novolaca fenolformaldehído ("Alnovol  
FN 429")

1,2 p.c.p. del Compuesto Nº 4 (Tabla 1),

15 0,2 p.e.p. de sulfocloruro de naftoquinona-(1,2)-  
diazida-(2)-4-

0,01 p.e.p. de violeta cristal.

20 Se recubre una hoja de aluminio, que ha sido  
lijado mecánicamente por cepillado en seco, con esta solu-  
ción sobre un dispositivo giratorio (150 revoluciones por  
minuto) obteniéndose una capa que pesa aproximadamente 1,5  
a 2,0 g por metro cuadrado. Después de que el material sen-  
sible a la luz se ha secado suficientemente, se expone du-  
rante 100 segundos a un original positivo de semitonos en  
líneas utilizando una lámpara de haluro metálico de 5 kW  
25 a una distancia de 140 cm, con lo que se hace visible un  
fuerte contraste verde-azulado. Se revela la imagen por pul-  
verizado con la siguiente solución de revelado:

5,5 por ciento de metasilicato sódico . 9 H<sub>2</sub>O,

3,4 por ciento de fosfato trisódico . 12 H<sub>2</sub>O,

30 0,4 por ciento de fosfato monosódico (anhidro), y

1 90,7 por ciento de agua destilada.

Se eliminan las áreas expuestas de la capa en 30 segundos y las áreas no expuestas coloreadas en azul permanecen como patrón de estarcido para imprimir. La placa de impresión offset obtenida de esta forma puede impregnarse entonces con tinta grasa y utilizarse para la impresión o puede envolverse con material protector comercial para su uso posterior.

Ejemplo 2

10 Se utiliza una solución de recubrimiento que consiste en

- 4,0 p.e.p. de novolaca de fenol formaldehido ("Alnovol PN 430"),
- 1,2 p.e.p. de Compuesto Nº 21 (Tabla 3)
- 15 0,2 p.e.p. de 4-(4-metoxi- $\alpha$ -metil-estireno)-6-tri-clorometil-2-pirona (punto de fusión: 140°C) y
- 0,01 p.e.p. de violeta cristal en
- 94,6 p.e.p. de metil-etil-cetona

para recubrir con rodillo un lado de una hoja de aluminio que ha sido lijada mecánicamente por cepillado húmedo, siendo el espesor de la capa tan ajustado que la capa seca pesa aproximadamente 2,0 g por metro cuadrado. Después de una exposición de 2 minutos en las condiciones mencionadas en el Ejemplo 1, se obtiene una imagen nitidamente visible que es rica en contrastes. Para la preparación de la placa de impresión en offset se eliminan las áreas expuestas por medio de la siguiente solución de revelado:

- 1,3 por ciento de metasilicato sódico . 9 H<sub>2</sub>O,
- 0,8 por ciento de fosfato trisódico . 12 H<sub>2</sub>O,
- 0,1 por ciento de fosfato monosódico (anhidro),
- 30 0,1 por ciento de azul de timol, y

1 97,7 por ciento de agua destilada.

Después de 10.000 copias incluso las pantallas de 60 líneas se reproducen satisfactoriamente; se detiene entonces la serie de estampación.

5 La tricolorometilpirona utilizada en la anterior formulación puede reemplazarse por la misma cantidad de 4-(4-metoxi-fenil)-6-tricolorometil-2-pirona (punto de fusión 143°C) ó de 4-(4-metoxi-estireno)-6-tricolorometil-2-pirona (punto de fusión 166°C).

10 Las diferencias en la preparación de estas placas de impresión son muy ligeras, debido a lo que se parecen uno a otro estos tres compuestos halogenados y a su eficacia en la escisión del orto-éster. Sus efectos pueden compararse a la confección de copias a través de una cuña de escalones de tono continuo. Diferencias más significativas en las técnicas de aplicación pueden originarse por variación en el contenido de novolaca. Si la capa tiene solamente un contenido pequeño en novolaca, es decir hasta llegar a la cantidad de orto-éster, se retrasa el revelado. Lo mismo ocurre cuando la proporción de novolaca es demasiado alta. Se ha encontrado que la relación más adecuada entre novolaca y orto-éster es la de 2:1 aproximadamente.

15 Ejemplo 3

25 Se combinan las siguientes sustancias para formar una solución de recubrimiento:

4,5 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ejemplo 2,

1,4 p.e.p. del Compuesto Nº 3 (Tabla 1)

0,3 p.e.p. de 4-(4-fenil-butadieno-1-il)-6-tricolorometil-2-pirona (punto de fusión 184°C),

30 0,01 p.e.p. de violeta cristal, y

1 93,8 p.e.p. de metilisobutilcetona.

Con esta solución se recubre una hoja de aluminio lijada que ha sido tratada previamente con ácido polivinilfosfónico por el método descrito en la Patente Alemana Nº 1.134.093. Después de exposición bajo un patrón positivo se obtiene una imagen claramente visible de buen contraste. Para la preparación de la matriz de impresión se revela la placa expuesta de la forma conocida con la solución de revelador de la composición dada a continuación, eliminando las áreas expuestas de la capa y reteniéndose las áreas azul oscuro no expuestas de la capa como un patrón de estarcido de impresión en offset.

0,6 por ciento de hidróxido sódico

0,5 por ciento de metasilicato sódico . 5 H<sub>2</sub>O

1,0 por ciento de n-butanol

97,9 por ciento de agua destilada.

Alternativamente, la anteriormente mencionada triclorometilpirona puede reemplazarse por la misma cantidad de 4-(4-metoxi- $\alpha$ -metil-estireno)-6-triclorometil-2-pirona ó 4-(4-nitro-estireno)-6-triclorometil-2-pirona (punto de fusión 207°C).

La sensibilidad a la luz de las placas de impresión offset pre-sensibilizadas según este Ejemplo corresponde a la de los materiales según el Ejemplo 2, excepto en que la placa que contiene la ultimamente mencionada triclorometilpirona es algo menos sensible. La calidad de las copias impresas es aún buena después de una serie de 10.000 copias.

Ejemplo 4

Se aplica una capa de copia de la siguiente

composición:

- 25 por ciento del Compuesto Nº 5 (Tabla 1),
- 4 por ciento de 2,4-bis-(triclorometil)-6-p-metoxi  
estireno-s-triazina,
- 70 por ciento de la novolaca utilizada en el Ej. 1, y
- 1 por ciento de violeta cristal

en un espesor correspondiente a aproximadamente 2 g por me-  
tro cuadrado a una base de aluminio que ha sido hecha áspe-  
ra por cepillado con cepillo de alambre y el material re-  
sultante se utiliza para placas de impresión offset. Des-  
pués de la exposición a manantiales convencionales de luz,  
la capa expuesta es eliminada en 1 minuto por medio del re-  
velador utilizado en el Ejemplo 3 y la placa se enjuaga des-  
pués con agua y se impregna con tinta grasa o se envuelve  
con material protector.

La conservación en almacenado de una placa de  
impresión offset presensibilizada de esta manera se estudia  
mediante ensayos prácticos. Solamente se descubren ligeras  
diferencias de los valores iniciales después de 100 días de  
almacenado en condiciones severas de almacenado en una cá-  
mara de calefacción a 42°C. El tiempo necesario para el re-  
velado se incrementa a 1 1/2 minutos, pero en el mismo tiem-  
po la resistencia al revelador, es decir, el tiempo de reac-  
ción hasta que comienza la corrosión de la imagen se extien-  
de a 10 minutos. Esto significa que la conservación en el  
almacenado de estas capas positivas a temperaturas normales  
es al menos de un año

#### Ejemplo 5

Se ensayan las siguientes combinaciones como  
capas de copias offset:

1 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,  
1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 22 (Tabla 3),  
0,01 p.e.p. de violeta cristal y  
0,2 p.e.p. de 5-sulfocloruro de naftoquinona-(1,2)-  
5 diazida-(2), disuelta en metiletilcetona (94,59  
p.e.p.),

se recubre con ellas el aluminio hecho áspero mecánicamente. Después de una exposición de 6 minutos a un patrón positivo, utilizando el aparato "Printaphot" de exposición de  
10 tubos, y una inmersión de 1 minuto y un restregado con el revelador utilizado en el Ejemplo 1, se obtiene una copia azul del patrón sobre una superficie de aluminio limpia, sin espuma. Resultados similares se producen cuando se utiliza una de las siguientes sales de diazonio en una cantidad igual a la del componente que desprende el ácido:

15 tetrafluoroborato de 4-(di-n-propil-amino)-benceno-diazonio,  
tetrafluoroborato de 4-morfolino-2,5-dietoxi-benceno diazonio,  
20 tetraclorozincato de 2-dimetilamino-4,5-dimetil-benceno-diazonio,  
sulfato de difenilamina-4-diazonio, y  
hexafluorofosfato de 4-heptamitilen-imino-benceno-diazonio.

Si resulta difícil conseguir un revelado limpio -lo que depende, entre otras cosas del grado de secado de la capa- el método de tratamiento puede adaptarse a la  
25 capa particular por variación de la concentración del revelador o por adición de un disolvente, o por empleo de 50 por ciento de etanol como agente de revelado.

Ejemplo 6

30 Se prepara una placa de re-ampliación por diso

1 solución de

4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ejemplo 1,

1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 37,

5

0,2 p.e.p. de 4-(4-fenil-butadien-1-il)-6-triclorome-  
til-2-pirona, y

0,01 p.e.p. de violeta cristal en

94,6 p.e.p. de metil etilcetona

y se recubre en el aparato giratorio una placa de aluminio con la solución resultante.

10

La placa se expone durante 3 minutos bajo una transparencia positiva utilizando un proyector del tipo "Leitz Prado" (1:2,5, f = 85 mm) que contiene una lámpara de 150 vatios a una distancia de 160 cm. Por inmersión en el revelador utilizado en el Ejemplo 1, se obtiene una copia ampliada de la copia de trazos blancos y negros sobre la transparencia a los 30 segundos, que puede ser reproducida por impresión en una pequeña imprenta offset.

15

Resultados similares se obtienen cuando se utiliza la misma cantidad del Compuesto Nº 70 que con el ortoster.

20

#### Ejemplo 7

Para la preparación de una capa soporte positiva seca se disuelve,

30 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ejemplo 1,

25

8 p.e.p. del Compuesto Nº 6 (Tabla 1), y

2 p.e.p. de 4-sulfocloruro de naftoquinona-(1,2)-  
diazida-(2)

en una mezcla de

46 p.e.p. de metil etil cetona y

30

14 p.e.p. de dioxano.

1 Si se desea, la solución puede colorearse por  
adición de un colorante soluble o un pigmento colorante fi-  
namente distribuido.

5 Se recubre una película de poliéster de aproxi-  
madamente 25  $\mu\text{m}$  de espesor que ha sido pretratada según el  
Ejemplo 1 de German Offenlegungsschrift No 2.236.941, con  
esta solución para producir una gruesa capa de aproximada-  
mente 40 - 50  $\mu\text{m}$  y se seca después. Con objeto de proteger-  
la contra polvo y rasguños, la capa puede ser laminada con  
10 un recubrimiento de polietileno por encima. Para la prepara-  
ción de un panel de circuito, el soporte seco así obtenido  
puede liberarse del recubrimiento de encima y laminarse des-  
pués en un laminador, que puede encontrarse en el comercio,  
a una base limpia calentada previamente de material aislan-  
te que lleva una capa de cobre de 35  $\mu\text{m}$  de espesor sobre  
15 una o las dos superficies. Después de la separación de la  
película de poliéster, posible secado subsiguiente, exposi-  
ción a un patrón a una lámpara de haluro metálico de 5 kW  
(distancia 140 cm, tiempo de exposición aproximadamente 100  
20 seg.) y un revelado por pulverización de aproximadamente 5  
a 7 minutos con el revelador utilizado en el Ejemplo 1 que  
puede contener pequeñas cantidades de un disolvente tal co-  
mo n-butanol, se obtiene una excelente capa resistente en  
la forma de una imagen. No sólo es resistente en las condi-  
25 ciones de procesos de corroído, por ejemplo con  $\text{FeCl}_3$ , sino  
también a baños de electrorecubrimiento metálico utilizados  
en la preparación de circuitos estampados con perforación  
de parte a parte, especialmente a los que siguen al electro-  
depósito de capas de cobre y níquel.

30 A pesar del espesor de la capa, son posibles

1 tiempos de exposición relativamente cortos que no pueden alcanzarse con capas positivas del mismo espesor basadas sobre naftoquinondiazidas.

Ejemplo 8

5 Para un proceso de obtención de imagen utilizando rayos electrónicos, se recubre, en el aparato giratorio, aluminio anodizado con la siguiente solución:

4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ejemplo 2,

1,2 p.e.p. del Compuesto No 44,

10 0,2 p.e.p. de 4-[2-furil-(2)-vinil]-6-triclorometil-2-pirona (punto de fusión 171°C), y

0,01 p.e.p. de violeta cristal en

94,6 p.e.p. de metiletilcetona.

15 Por medio de un haz electrónico y aplicando una presión de  $10^{-5}$  mm de Hg se produce una traza sobre el material que se distingue nitidamente a simple vista. Por variación de las condiciones de irradiación se determinan los siguientes intervalos de energía en los cuales la capa se trabaja en positivo, es decir, se disuelve en las áreas expuestas por un tratamiento de 10 segundos a 3 minutos con el revelador utilizado en el Ejemplo 1. Se produce una imagen positiva con la capa presente, por irradiación con una energía de aproximadamente 1 a  $100 \cdot 10^{-2}$  julios/cm<sup>2</sup> mientras se aplica un voltaje de 11 kV.

20

25 En el caso de una placa de impresión planográfica de trabajo en positivo, disponible en el comercio, a base de naftoquinondiazida, que también se irradia con el propósito de comparar, se requiere una energía de 275 a  $550 \cdot 10^{-2}$  julios/cm<sup>2</sup>.

1 Ejemplo 9

La siguiente solución se emplea para la preparación de una película de prueba de color de trabajado en positivo:

5           2,0    p.e.p. de la novolaca empleada en el Ej. 1,  
          0,6    p.e.p. del Compuesto Nº 20 (Tabla 2),  
          0,1    p.e.p. de sulfato de difenilamina-4-diazonio, y  
          0,005 p.e.p. de violeta cristal disuelta en  
          97,3   p.e.p. de metil etil cetona.

10           Se recubre un tejido de película de poliéster de 100 µm de espesor con la solución resultante y después se seca y arrolla. Después de exposición bajo un patrón positivo (100 segundos, utilizando una lámpara de haluro metálico de 5 kW), revelado por humectación y frotado con el revelador utilizado en el Ejemplo 3, lavado con agua y secado, el material positivo presensibilizado de esta forma conduce a una copia azul del patrón. Puede utilizarse como  
15           guía de registro para el trazado.

20           Similares resultados se obtienen cuando se emplea el Compuesto Nº 34B como orto-ester que se divide y se expone durante 200 segundos. También son adecuados los siguientes orto-esteres:

                  Compuesto Nº 13 (Tabla 2)  
                  Compuesto Nº 15 (Tabla 2)  
25                Compuesto Nº 16 (Tabla 2)  
                  Compuesto Nº 17 (Tabla 2)  
                  Compuesto Nº 18 (Tabla 2)  
                  Compuesto Nº 33

30           Los Compuestos Núms, 14 y 19 (Tabla 2) son menos adecuados a causa de su baja solubilidad.

1 Ejemplo 10

Se recubre aluminio anodizado en el aparato g  
ratorio con una solución que consta de

- 5 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,  
1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 23 (Tabla 3),  
0,2 p.e.p. de 4-(2,4-dimetoxi-estireno)-6-triclorome  
til-2-pirona (punto de fusión 180°C), y  
0,01 p.e.p. de violeta cristal, en  
94,6 p.e.p. de metil etil cetona,

10 de manera que se obtiene una capa de un espesor de 2 a 2,5  
µm y se seca. Después de una exposición de 3 minutos bajo  
un patrón positivo, utilizando una lámpara de impulsos de  
xenon de 3 kW a una distancia de 120 cm, se eliminan las  
áreas expuestas de la capa en 15 - 30 segundos sin espuma por  
15 empleo del siguiente revelador:

- 7 por ciento de fosfato trisódico . 12 H<sub>2</sub>O  
3 por ciento de metasilicato sódico . 9 H<sub>2</sub>O  
90 por ciento de agua destilada.

20 Cuando la placa de imprimir se entinta con tin  
ta grasa de la forma usual, las áreas de imagen aceptan la  
tinta negra.

Solamente son necesarios ligeros cambios en  
las condiciones de revelado cuando la mitad de la cantidad  
del Compuesto Nº 23 se reemplaza por el Compuesto Nº 24.

25 Ejemplo 11

Se ensaya la influencia del compuesto halogena  
do en la siguiente solución de recubrimiento:

- 30 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 29 (Tabla 4),  
0,1 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ejemplo 4

1                    como indicador, y

0,01 p.e.p. de violeta cristal, en

94,7 p.e.p. de metil etil cetona.

5                    Se aplica la solución en forma de capa de aproximadamente 2  $\mu$ m de espesor sobre hoja de aluminio hecha áspera mecánicamente. Después de una exposición de 20 segundos bajo una lámpara de haluro metálico de 5 kW a través de un patrón positivo, se obtiene una imagen claramente visible de buen contraste. Para la preparación del molde de imprimir, se revela la placa expuesta en la forma conocida con una solución de metasilicato sódico al 5 por ciento en agua destilada, eliminándose las áreas expuestas de la capa y reteniéndose las áreas no expuestas coloreadas en azul obscuro como patrón de estarcido para impresión.

10                   El orto-ester utilizado antes puede ser reemplazado por una cantidad igual del Compuesto Nº 28 (Tabla 4).

15                   La placa de imprenta que contiene el mono-orto-ester es notoriamente más fotosensible que la que contiene el bis-orto-ester como compuesto que desprende el ácido.

20                   Si la proporción de compuesto halogenado que desprende el ácido se aumenta a diez veces la anterior cantidad se hacen necesarios tiempos más largos de revelado.

Ejemplo 12

25                   Se aplica una solución de recubrimiento compuesta de

4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,

1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 27 (Tabla 3),

0,2 p.e.p. de 4-(3,4-metilendioxi-estireno)-6-triclorometil-2-pirona (punto de fusión 182°C), y

30                   0,01 p.e.p. de violeta cristal en

1           94,6 p.e.p. de metil etil cetona  
por recubrimiento en el aparato giratorio, a una base que  
consiste en una hoja de aluminio con una capa delgada de  
cromo. Después de una exposición de 20 segundos, se sumer-  
5           ge la hoja en solución de metasilicato de sodio al 5 por  
ciento y las áreas expuestas de la capa se separan con lim-  
pieza de la superficie de cromo en 1 minuto. La placa pue-  
de entonces ser usada para impresión en una máquina offset.

Ejemplo 13

10                   La solución siguiente se utiliza para la prepa-  
ración de un soporte de fotografía:

- 8,0 p.e.p. de la novolaca empleada en el Ej. 2,
- 1,5 p.e.p. del Compuesto Nº 4 (Tabla 1),
- 1,0 p.e.p. del Compuesto Nº 25 (Tabla 3),
- 15           0,5 p.e.p. de la tricloro metil-pirona utilizada en  
el Ejemplo 12, y
- 0,01 p.e.p. de violeta cristal disuelto en
- 60,0 p.e.p. de metil etil cetona y
- 29,0 p.e.p. de acetonitrilo.

20                   Con esta solución se recubren placas compues-  
tas que consisten en una hoja de cobre de 35  $\mu$ m de espesor  
y un material aislante con objeto de preparar cuadros de  
circuitos impresos. Después de secar la capa de aproximada-  
25           mente 3  $\mu$ m de espesor y exponerla durante 4 minutos en un  
aparato de exposición tubular tipo "Printaphot" bajo un pa-  
trón positivo que presenta un circuito, se desnuda el co-  
bre en las áreas expuestas por inmersión o pulverización  
con el revelador indicado en el Ejemplo 10.

30                   Se corroen entonces las placas con una solu-  
ción de corroido de cobre convencional, por ejemplo, una so

1 lución de cloruro férrico, siendo retenidas las áreas de  
la hoja de cobre cubiertas con la capa resistente no expues-  
ta. Incluso si el proceso de corroido se prolonga hasta  
5 tres veces el tiempo requerido para eliminación de la capa  
de cobre desnuda, los bordes del material resistente del  
patrón de estarcido -que entonces están socavados- son li-  
sos y sin arañazos. La capa aún fotosensible puede elimi-  
narse después de corroida por una post-exposición sin ori-  
10 ginal seguida de un segundo tratamiento con la solución de  
revelador o por eliminación del recubrimiento con solucio-  
nes fuertemente alcalinas, por ejemplo, una solución de  
NaOH al 5 por ciento o disolventes polares, por ejemplo ace-  
15 tona. Después de proveer el cuadro de circuito estampado  
con los elementos electrónicos estructurales, el trazo con-  
ductor puede protegerse de la forma normal por estañado y  
soldado.

Incluso después de un almacenamiento de tres  
semanas a la temperatura ambiente la capa fotoresistente  
descrita antes da resultados practicables; el revelado por  
20 pulverización lleva 2 minutos en lugar de 1,5, sin embargo.

Se producen similares resultados cuando el Com-  
puesto N<sup>o</sup> 4 se reemplaza por el Compuesto N<sup>o</sup> 12 en la mis-  
ma cantidad.

Ejemplo 14

25 Se recubre aluminio desbastado electrolítica-  
mente y anodizado con la siguiente solución de recubrimien-  
to:

4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,  
1,2 p.e.p. del Compuesto N<sup>o</sup> 26 (Tabla 3),  
30 0,2 p.e.p. de tris-tribromo-metil-s-triazina, y

1           0,01 p.e.p. de violeta cristal, en  
          94,6 p.e.p. de metil etil cetona.

5           Se prepara otra solución en la cual la triazi-  
na se reemplaza por la misma cantidad de 4-metil-6-tricloro  
metil-2-pirona.

10           Además, se mezclan porciones de las dos solu-  
ciones, cada una, con 0,08 por ciento del sensibilizador  
N-fenil-acridona, y las soluciones resultantes se emplean  
también para recubrimiento de las placas. Mientras las ca-  
pas que no contienen sensibilizador dan resultados satis-  
factorios dentro de los periodos normales de irradiación ba-  
jo la luz sin filtrar de una lámpara de mercurio de alta  
presión solamente, basta una exposición de 200 segundos con  
una lámpara de haluro metálico de 5 kW e inmersión y frota-  
do con el revelador utilizado en el Ejemplo 1 en el caso  
15           de capas sensibilizadas, para producir una placa de impre-  
sión offset que sólo presenta defectos en los puntos de luz  
de la pantalla de 60 líneas después de 20.000 copias.

Ejemplo 15

20           6,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
          1,8 p.e.p. del Compuesto Nº 32 (Tabla 2),  
          0,3 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4, y  
          0,02 p.e.p. de violeta cristal, se disuelven en  
          91,9 p.e.p. de metil etil cetona

25           se aplican sobre una hoja de aluminio tratada con cepillo  
de alambre. Después de una exposición de solamente 5 segun-  
dos (aproximadamente) bajo una lámpara de haluro metálico  
de 5 kW y de sumergirse en el revelador utilizado en el  
Ejemplo 3, se obtiene una copia positiva del original em-  
pleado. La copia puede ser utilizada para imprimir.  
30

1 Ejemplo 16

- 4,0 p.e.p. de la novolaca usada en el Ej. 1,  
2,0 p.e.p. de una novolaca tipo "Alnovol PN 320",  
1,6 p.e.p. de Compuesto N<sup>o</sup> 9 (Tabla 1),  
5 0,4 p.e.p. de 4-(4-metoxi- $\alpha$ -estireno)-6-triclorome-  
til-2-pirona, y  
0,01 p.e.p. de violeta cristal, se disuelven en  
60,0 p.e.p. de metil etil cetona y  
32,0 p.e.p. de acetonitrilo,

10 y la solución resultante se aplica en el aparato giratorio  
sobre una placa de aluminio hecha áspera mecánicamente y  
se seca. Para preparar una placa de impresión offset, la  
placa se expone entonces como imagen durante 150 segundos  
bajo una lámpara de haluro metálico de 5 kW, se revela con  
15 pulverizador durante aproximadamente 0,5 a 1 minuto con el  
revelador utilizado en el Ejemplo 3, se enjuaga y finalmen-  
te se entinta.

Ejemplo 17

Se prepara una solución de recubrimiento de:

- 20 8,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
2,4 p.e.p. del Compuesto N<sup>o</sup> 1,  
0,4 p.e.p. de la 4-(4-metoxi-estiril)-6-triclorome-  
til-2-pirona, y  
0,02 p.e.p. de violeta cristal en  
25 89,2 p.e.p. de metil etil cetona.

La solución puede diluirse con hasta 4 p.e.p.  
de tricloroetileno.

30 Se recubre un cilindro de níquel, provisto de  
la capa que separa la conducción eléctrica acostumbrada,  
con la solución resultante de tal manera que la capa resul-

1 tante tiene un espesor de al menos 20  $\mu\text{m}$ . La superficie  
curvada se expone entonces a una línea original o a un se-  
mitono positivo original y se revela por medio del revela-  
dor utilizado en el Ejemplo 3. La matriz de imprenta se ob-  
5 tiene por recubrimiento electrolítico, es decir, durante  
el proceso de recubrimiento de níquel que sigue se forma  
una capa de níquel creciente sobre la delgada capa de sepa-  
ración alrededor de los restos de capa no expuesta en for-  
ma de puntos o líneas aún presentes. Cuando la capa de ní-  
10 quel ha alcanzado un espesor que es el más favorable con  
respecto al espesor del material resistente y a sus propie-  
dades mecánicas, el patrón de estarcido así obtenido se re-  
tira axialmente del cilindro con ayuda de la capa de sepa-  
ración y se libera de las trazas de la capa de copia y de  
15 la capa de separación utilizando acetona, por ejemplo. Los  
orificios o líneas abiertos en la superficie cilíndrica  
del níquel, que forman la imagen y cuyas medidas varían de  
acuerdo con los valores del tono, permiten la penetración  
de la tinta de imprenta durante la impresión con pantalla  
20 rotatoria.

La composición de recubrimiento utilizada en  
este Ejemplo presenta una buena adherencia a la capa de se-  
paración, seca rápidamente, y produce una copia limpia, es  
decir, a pesar del hecho que la relación entre altura y an-  
25 chura sea desfavorable, especialmente en el caso de peque-  
ños puntos, los puntos de la capa individual que forman  
las áreas de imagen se adhieren firmemente a la capa de se-  
paración, donde las áreas expuestas pueden revelarse sin  
producción de espuma.

1 Ejemplo 18

Se prepara una placa de imprenta satisfactoria como sigue:

- 5 4,0 p.c.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,  
1,2 p.e.p. del Compuesto N<sup>o</sup> 30 (Tabla 4),  
0,2 p.e.p. de 2-metoxi-4,6-bis-tribromometil-s-triazina,  
0,08 p.e.p. de N-fenil-acridona, y  
0,01 p.e.p. de violeta cristal

10 se disuelven en

94,5 p.e.p. de metil etil cetona

15 y con la solución resultante se recubre una hoja de aluminio puesta áspera mecánicamente. Análogamente se prepara una solución similar de recubrimiento que contiene la misma cantidad de cetona Michler's en lugar de N-fenil-acridona y una solución de comparación que no contiene ninguno de estos sensibilizadores.

20 Cuando la primera de estas placas se expone durante 200 segundos a una lámpara de haluro metálico de 5 kW revelada con el revelador utilizado en el Ejemplo 10, produce una limpia placa de imprenta en 20 segundos.

25 Para conseguir resultados similares con la segunda placa, se requiere un tiempo de exposición de 300 segundos, y en el caso de la tercera placa (que no contiene sensibilizador) el tiempo de exposición es aún más largo.

Ejemplo 19

Se recubre una película de poliéster que tiene un espesor de 180  $\mu$ m con la siguiente solución:

- 30 5,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,  
1,0 p.e.p. de polivinilpirrolidona ("Luviskol K 90, BASF),



1       hierro, cobre y cromo, como puede ser el caso. Antes del re-  
cubrimiento, la superficie de cromo hidrófila producida so-  
bre estas placas según procesos específicos debe librarse  
de su recubrimiento protector por enjuagado con agua.

5                       Después de la aplicación de la solución de re-  
cubrimiento por un conocido método y secado de la capa en  
un horno de calefacción continua, se obtiene una brillante  
plancha de impresión offset presensibilizada de trabajado  
en negativo de elevada calidad y buena conservación en el  
10       almacenado. Si la capa sobre la plancha tiene un espesor de  
aproximadamente 3  $\mu$ m, se expone la plancha durante 5 segun-  
dos bajo lámpara de haluro metálico de 5 kW desde una dis-  
tancia de 140 cm. A los dos minutos las áreas expuestas de  
la capa se eliminan por inmersión o pulverización o frotado  
15       con el revelador utilizado en el Ejemplo 1 al que se puede  
añadir, si se desea, un agente alcalino de humectación, por  
ejemplo sulfonato de fenilo. La capa de cromo desnudado de  
esta manera se va entonces grabando hacia la capa de latón  
o cobre de abajo, utilizando un grabador de cromo que puede  
20       encontrarse en el comercio. Subsiguientemente, se elimina  
la capa no expuesta por medio de una solución apropiada de  
eliminación del recubrimiento (alcalina) o un disolvente  
polar, dando por resultado una plancha que consta de áreas  
hidrófilas de cromo y latón oleófilo o áreas de cobre con  
25       imagen y que puede ser entonces tratada con un protector o  
entintada para imprimir.

Ejemplo 21

- .10,0   p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,
- 3,0   p.e.p. de difenoximetil-naftil-(2)-eter,



1            0,5 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ejem.4, y  
             0,3 p.e.p. de Violeta Rápido Zapon BE (C.I. 12196)  
se disuelve en

             86,2 p.e.p. de etilenglicolmonoetileter.

5            Se recubre una plancha de zinc, limpia, con  
esta solución y se seca. La plancha resultante de grabado  
fotosensible de trabajado en positivo se expone durante 5  
minutos bajo un original positivo, utilizando una lámpara  
de xenon pulsada de 3 kW a una distancia de 120 cm. Después  
10 de la separación de las áreas expuestas de la capa por in-  
mersión y frotado con el revelador utilizado en el Ejemplo  
3, se obtiene una imagen que se convierte en una plancha  
de grabado en relieve o de estampado en relieve por graba-  
do con una solución de ácido nítrico al 3 - 5 por ciento al  
15 que puede añadirse un aditivo para un grabado sin polvo, si  
se desea. Con objeto de mejorar la adherencia o anclaje de  
la capa durante el proceso de grabado sin polvo y durante  
el proceso manual después del tratamiento para la correc-  
ción de tonos, se puede calentar la plancha durante 5 a 15  
20 minutos a temperaturas entre 100 y 200°C después de revela-  
do pero antes del grabado.

Resultados similares se obtienen por reempla-  
zamiento del Compuesto Nº 2 por el Compuesto Nº 10 (Tabla  
1) o Compuesto Nº 68.

25            Ejemplo 23

Una solución que consta de

             4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
             1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 8 (Tabla 1),  
             0,2 p.e.p. de hexafluorofosfato de 2,5-dietoxi-4-  
30            (p-tolil-mercapto)-benceno diazonio, y

1            0,1 p.e.p. de violeta cristal disuelto en  
             94,6 p.e.p. de metil etil cetona

5 se aplica con aparato giratorio sobre aluminio hecho rugoso  
mecanicamente y secado. Por exposición de 60 segundos a un  
original positivo utilizando una lámpara de haluro metálico  
de 5 kW se produce una imagen y se obtiene una copia limpia  
del original por inmersión de la imagen durante 1 minuto en  
el revelador utilizado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 24

10            Se provee una hoja de papel con un recubrimien  
to de un aglutinante coloidal hidrófilo con un pigmento  
inorgánico finamente dividido según la Patente Estadouniden  
se Nº 2.534.588 y se adecua al empleo como plancha de impre  
sión recubriéndola con la siguiente solución:

15            4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
             1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 37  
             0,2 p.e.p. de la pirona utilizada en el Ej. 8, y  
             0,01 p.e.p. de violeta cristal, disuelto en  
             94,6 p.e.p. de metil etil cetona

20 con objeto de prepararlo para obtención de imagen con rayos  
laser. La hoja se ilumina entonces como imagen sobre todas  
las líneas del espectro utilizando un laser de iones de ar  
gon con una intensidad de corriente de rayo de 32 Amp. y  
una potencia de luz de 3 vatios. Enfocándolos con disposi  
25 tivo óptico, los puntos iluminados se ajustan a un diámetro  
de aproximadamente 10  $\mu$ m. La intensidad de la corriente del  
rayo se hace variar entre 17 y 32 Amp y la velocidad de im  
presión del rayo laser varía entre 60 y 30 mm/seg. Después  
de iluminar en este intervalo de energía la traza se hace  
30 ya visible. Se revela nitidamente por revelado de 10 a 20

1 segundos con el revelador utilizado en el Ejemplo 1, y se  
hace conspicua por entintado de las áreas iluminadas con  
tinta grasa, según lo acostumbrado para las planchas de im-  
presión offset.

5 Ejemplo 25

Se utiliza una capa de copia de la siguiente  
composición para la producción de un cilindro de grabado  
adecuado para imprimir papel y película por grabado de semi-  
tonos:

- 10           73,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
          12,0 p.e.p. del Compuesto Nº 41,  
          10,0 p.e.p. del Compuesto Nº 50,  
          3,5 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4, y  
          1,5 p.e.p. de violeta cristal.

15           Una solución de estas sustancias -que puede va-  
riar dentro de amplios límites tanto en lo que se refiere  
al disolvente como al contenido en sólidos seleccionado, se-  
gún el espesor de capa deseado y las condiciones de secado  
y tratamiento- se aplica uniformemente por medio de una pig-  
20           tola de pulverización a un cilindro rotatorio de cobre re-  
cintamente pulimentado y se seca. El cilindro se expone en-  
tonces en exposición panorámica bajo un original negativo  
de semitonos, empleando un manantial de luz que es el acos-  
tumbrado en las instalaciones de impresión por grabado. Pa-  
25           ra el revelado se vierte un 5 por ciento de solución de me-  
tasilicato sódico sobre el cilindro que gira lentamente y  
se lava después con agua. Después de secar, se puede cubrir  
las áreas sin imagen del cilindro con barniz asfáltico si  
se desea. Las cavidades requeridas para la impresión por  
30           grabado son entonces grabadas en la forma normal con una

1 solución de ferricloruro, se eliminan la capa de copia y la cubierta de barniz y el cilindro de grabado que queda ya listo para la impresión, se somete a cromado finalmente, si se desea.

5 Se obtienen resultados similares cuando se emplean los Compuestos Nº 43 ó Nº 50 en lugar del Compuesto Nº 41 como orto-ester.

Ejemplo 26

10 Las capas de composición que se dan a continuación pueden utilizarse para obtención de imágenes por medio de rayos laser. Las capas se aplican sobre aluminio hecho rugoso mecánicamente en un espesor de aproximadamente 2  $\mu$ m, se seca, ilumina, revela, y finalmente se impregna de tinta grasa.

15 74,0 % de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
22,0 % del orto-ester,  
3,8 % del iniciador, y  
0,2 % de un colorante.

20 Si las condiciones mencionadas en la siguiente tabla se mantienen, las capas irradiadas con haces electrónicos se trabajan en positivo

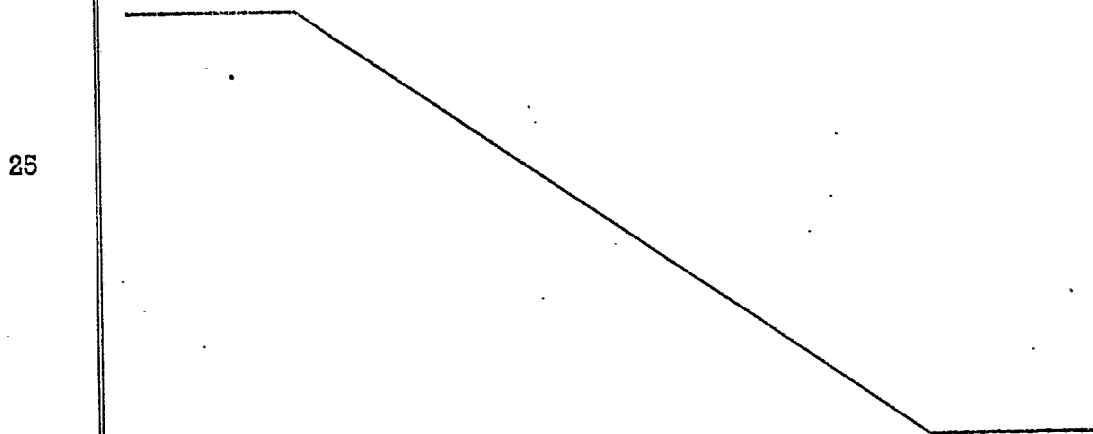


Tabla 5

Compuesto orto-ester No	Iniciador	Voltaje	Energía irradiada (julios/cm <sup>2</sup> )	Revelador utilizado en Ej.	Tiempo de revelado (segundos)
21	sal de diazonio utilizada en el Ej. 23 triazina utilizada en el Ej. 4 C <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> H tribrometilfenilsulfona	11 kV	1-30 . 10 <sup>-2</sup>	3	30
26	sal de diazonio utilizada en el Ej. 23	11 kV	10-60 . 10 <sup>-2</sup>	3	45
4	tetracloro zincato de 2,5-dietoxi-4-benzoil-amino-benceno-diazonio	11 kV	10-300 . 10 <sup>-2</sup>	3	30
44	sal de diazonio utilizada en el Ej. 23 C <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> H tris-tribromometil-trigzina triazina utilizada en el Ej. 4 2-tribromo-metil-quinoleina C <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> H 2,2',4,4',6,6'-hexabromodifenilamina	11 kV	100-500 . 10 <sup>-2</sup>	3	15
		11 kV	10-150 . 10 <sup>-2</sup>	3	30
		11 kV	20-60 . 10 <sup>-2</sup>	3	30
		11 kV	10-100 . 10 <sup>-2</sup>	1	45
		11 kV	40-600 . 10 <sup>-2</sup>	1	60
		11 kV	10-60 . 10 <sup>-2</sup>	1	10
		11 kV	1-30 . 10 <sup>-2</sup>	1	30
		11 kV	10-60 . 10 <sup>-2</sup>	1	10
		11 kV	1-100 . 10 <sup>-2</sup>	1	20
		11 kV	20-100 . 10 <sup>-2</sup>	1	60

1

5

10

15

20

25

30

1

Tabla 5

5

10

15

20

25

30

Compuesto orto-ester Nº	Iniciador	Voltaje	Energía (julios)
21	sal de diazonio utilizada en el Ej. 23	11 kV	1-30
	triazina utilizada en el Ej. 4	11 kV	10-60
	$C_2Br_5H$	11 kV	10-30
26	tribrometilfenilsulfona	11 kV	100-500
	sal de diazonio utilizada en el Ej. 23	11 kV	10-15
4	tetracloro zincato de 2,5-dietoxi-4-benzoil-amino-benceno-diazonio	11 kV	20-60
	sal de diazonio utilizada en el Ej. 23	11 kV	10-100
44	$C_2Br_5H$	11 kV	40-60
	tris-tribromometil-triazina	11 kV	10-60
44	triazina utilizada en el Ej. 4	11 kV	1-30
	2-tribromo-metil-quinoleina	11 kV	10-60
	$C_2Br_5H$	11 kV	1-10
	2,2',4,4',6,6'-hexabromodifenilamina	11 kV	20-100

Revelador	Voltaje	Energía irradiada (julios/cm <sup>2</sup> )	Revelador utilizado en Ej.	Tiempo de re- velado (segun dos)
no utiliza- 23	11 kV	1-30 . 10 <sup>-2</sup>	3	30
lizada en	11 kV	10-60 . 10 <sup>-2</sup>	3	45
	11 kV	10-300. 10 <sup>-2</sup>	3	30
enilsulfona	11 kV	100-500. 10 <sup>-2</sup>	3	15
no utiliza- 23	11 kV	10-150. 10 <sup>-2</sup>	3	30
incato de 4-benzoil- o-diazonio	11 kV	20-60 . 10 <sup>-2</sup>	3	30
no utiliza- 23	11 kV	10-100. 10 <sup>-2</sup>	1	45
	11 kV	40-600. 10 <sup>-2</sup>	1	60
ometil-tria	11 kV	10-60 . 10 <sup>-2</sup>	1	10
lizada en el	11 kV	1-30 . 10 <sup>-2</sup>	1	30
etil-quino	11 kV	10-60 . 10 <sup>-2</sup>	1	10
	11 kV	1-100. 10 <sup>-2</sup>	1	20
6'-hexabro- na	11 kV	20-100. 10 <sup>-2</sup>	1	60

1 El empleo de donadores de ácido que absorben  
en el intervalo de ondas más cortas, es decir fuera del in-  
tervalo de luz visible y fuera del intervalo de emisión óp-  
tima de los manantiales de luz convencionales, pero son muy  
5 adecuados para irradiación con haces electrónicos, tales co-  
mo pentabromoetano y tris-tribromo-metil-triazina, tiene la  
ventaja particular de que las capas que contienen tales ini-  
ciadores pueden ser manipulados a la luz normal. Si las ca-  
pas que contienen estos dos iniciadores se exponen durante  
10 3 minutos a la luz de una lámpara de haluro metálico de 5  
kW y se revela con el revelador utilizado en el Ejemplo 3,  
aún después de cinco minutos no se obtiene ninguna imagen.

Ejemplo 27

15 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 53,  
0,2 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4, y  
0,4 p.e.p. de Rodamina G extra,  
se disuelven en

94,2 p.e.p. de metil etil cetona.

20 Cuando ha de producirse la correspondiente pe-  
lícula coloreada en azul, el colorante rojo utilizado antes  
puede reemplazarse por Azul Puro Victoria FGA (C.I. Basic  
Blue 81).

25 Se recubren películas de poliéster de 180  $\mu$ m  
de grueso con estas soluciones y después se secan de manera  
tal que las capas resultantes tengan un espesor de 1  $\mu$ m co-  
mo máximo. Por exposición de las capas bajo lámpara de halu-  
ros metálicos a originales positivos que pueden ser las co-  
rrespondientes separaciones de color de un impreso multi-  
30 color, y revelarlos con un revelador alcali-acuoso, por

1 ejemplo el revelador utilizado en el Ejemplo 1, se obtienen  
copias coloreadas del original utilizado. La claridad y ad-  
herencia de estas capas a las superficies no tratadas de  
películas de poliéster, que son debidas a una buena compa-  
5 tibilidad de los o-esteres con los otros componentes de la  
capa, son particularmente favorables y sorprendentes.

Se obtienen igualmente buenos resultados cuan-  
do el Compuesto Nº 53 es reemplazado por el compuesto ace-  
tal de amida Nº 52.

10 Ejemplo 28

Se utiliza una mezcla de o-esteres para la ma-  
nufactura de películas coloreadas para su empleo en copias  
offset.

15 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,  
0,8 p.e.p. del Compuesto Nº 4 (Tabla 1),  
0,4 p.e.p. del Compuesto Nº 7 (Tabla 1),  
0,2 p.e.p. de la pirona utilizada en el Ej. 12, y  
2,0 p.e.p. de Amarillo Rápido Grasol

se disuelven en

20 92,6 p.e.p. de metil etil cetona.

Si han de obtenerse las correspondientes pel-  
culas de prueba al color rojo, el colorante amarillo utili-  
zado antes puede reemplazarse por Rubín Rápido Grasol 2 BL  
(C.I. Solvent Red 128).

25 Se recubren películas de poliéster de 100 µm  
de grueso con estas soluciones de forma tal que las capas  
resultantes tengan un espesor máximo de 1 µm y después se  
secan. Después de exposición bajo originales positivos que  
pueden ser las correspondientes separaciones de color de  
30 un impreso multicolor, y revelado con solución de hidróxido

1 sódico al 3 por ciento, se obtienen copias coloreadas de los originales utilizados.

El Compuesto Nº 7 puede reemplazarse por el Compuesto Nº 11 ó Compuesto Nº 24.

5 Ejemplo 29

4,0 p.e.p. de novolaca utilizada en el Ej. 2,  
1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 51,  
0,2 p.e.p. del producto de condensación de la sal  
de diazonio según el Ejemplo 4 de la German  
10 Offenlegungsschrift Nº 2.041.395, y

0,01 p.e.p. de Violeta Cristal

se disuelven en

94,6 p.e.p. de una mezcla 8:2 de metil etil cetona y metanol

15 y la solución resultante se aplica entonces al aluminio cepillado con alambre y se seca. Después de una exposición de 100 segundos a una lámpara de haluro metálico, se hace visible una imagen que tiene muy buen contraste y que puede revelarse en aproximadamente 20 segundos por inmersión en el revelador utilizado en el Ejemplo 1.

20 Una copia similar sobre base de aluminio que también puede utilizarse para impresión, se obtiene por utilización de cloruro de 2,5-dietoxi-4-benzoilaminobenceno-diazonio, en forma de la sal doble cloruro de zinc, como donador de ácido. Como el diazo-compuesto se disuelve más fácilmente, se pueden añadir al disolvente alcoholes tales como etilenglicol-monometileter o metanol.

25 Ejemplo 30

30 Se aplica con el aparato giratorio una solución de recubrimiento que consiste en

- 1            6,0 p.e.p. de un copolímero estireno/anhidrido maleico con índice ácido de 300 y un peso molecular de aproximadamente 1500,
- 1,6 p.e.p. del Compuesto Nº 41,
- 5            0,3 p.e.p. de la pirona utilizada en el Ej. 8, y
- 0,01 p.e.p. de violeta cristal, disuelto en
- 92,1 p.e.p. de metil-etil-cetona

10           sobre aluminio cepillado en húmedo y después se seca. Después de una exposición de 70 segundos a la lámpara de haluro metálico de 5 kW, se eliminan las áreas expuestas de la capa por inmersión y se frotan con una solución de trietanolamina al 5 por ciento. La copia positiva del original resultante puede revelarse por un breve lavado con isopropanol.

15           Resultados similares se obtienen cuando se emplea la misma cantidad de un compuesto como iniciador que se obtiene por cloración de 4-(4-metoxi-estiril)-6-triclorometil-2-pirona como sigue:

20           Se añade 1 ml de dimetilformamida a una suspensión de 57,5 g de ácido 4-(4-metoxi-fenil)-2-metil-butadien-2-carboxílico en 200 ml de benceno y se introducen 75 g de cloruro de carbonilo a 50°C a lo largo de un periodo de 2 horas. Entonces se destila el disolvente a presión reducida y se disuelve el residuo, junto con 95 g de cloruro de tricloroacetilo, en 400 ml de cloruro de metileno. Se

25           añade a la solución una mezcla de 58 g de trietilamina y 70 ml de cloruro de metileno a 5 a 10°C mientras se agita y la mezcla se sigue agitando después durante 24 horas a esta temperatura y después durante otras 24 horas a temperatura ambiente, luego se lava dos veces con agua y dos ve

30

1 ces con una solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$ , se seca con sulfato  
sódico, y se libera del disolvente por destilación a pre-  
5 sión reducida. El residuo pesa 92 g y tiene un punto de fu-  
sión de  $160^\circ\text{C}$ . Por recristalización de acetonitrilo, el pun-  
to de fusión se eleva a  $166^\circ\text{C}$ .

Se disuelven 6,9 g de pirona en 30 ml de cloro-  
formo y la solución se calienta durante 30 minutos con 2,9  
g de cloruro de sulfurilo a reflujo. A continuación se lava  
la solución cuatro veces con agua, se seca con sulfato só-  
10 dico y se evapora a presión reducida. Se tritura el residuo  
con metanol, se filtra con succión y se seca. Rendimiento:  
3,5 g, punto de fusión  $160^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 31

15 Con objeto de llevar a cabo ensayos de sensi-  
bilidad a la luz entre capas de o-ester y capas de acetal,  
se disuelven

4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
0,2 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4,  
0,01 p.e.p. de violeta cristal, y  
20 1,2 p.e.p. de bis-tetra-hidropirano-2-il-eter de  
4,4'-isopropiliden-difenol, en  
94,6 p.e.p. de metil-etil-cetona.

Se preparan otras dos soluciones de recubri-  
miento reemplazando el compuesto acetal por las mismas can-  
25 tidades del Compuesto N<sup>o</sup> 40 y Compuesto N<sup>o</sup> 3, respectiva-  
mente. Las soluciones se aplican a aluminio hecho rugoso  
mecanicamente, se secan, se exponen y revelan con el reve-  
lador utilizado en el Ejemplo 1.

30 Para poder revelar estas tres capas en aproxi-  
madamente 1 1/2 minutos, se requieren los siguientes tiem-

1 pos mínimos de exposición a una lámpara de haluro metálico  
de 5 kW:

Acetal: 100 segundos aproximadamente,

Compuesto Nº 40: 1 - 3 segundos,

5 Compuesto Nº 3: 10 - 20 segundos.

Los homólogos que contienen de 1 a 30 unidades  
aproximadamente de óxido de etileno se parecen al Compuesto  
Nº 40 en su foto-sensibilidad. Con la longitud creciente  
de sus cadenas, los compuestos obtenidos de poliglicol 600  
10 (con una media de 13 unidades) a poliglicol 1000 (con una  
media de aproximadamente 23 unidades de óxido de etileno)  
dán lugar a un retardo en el revelado, que, sin embargo,  
puede ser compensado por empleo de Alnovol PN 430 en lugar  
de Alnovol PN 429.

15 Ejemplo 32

Se disuelven

6,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,

1,8 p.e.p. del Compuesto Nº 21 (Tabla 3),

0,3 p.e.p. de la 2,4-bis-(triclorometil)-6-p-dime

20 til-aminoestiril-s-triazina, y

0,02 p.e.p. de violeta cristal

se disuelven en

91,9 p.e.p. de metil etil cetona,

25 y la solución resultante se aplica sobre aluminio cepillado  
con alambre y se seca. Se utiliza un laser de ión de argon  
de 3 vatios con una intensidad de corriente de 32 A para el  
trazado sobre la plancha con una velocidad de 10 a 30 mm  
por segundo. Se elimina la capa sobre la traza producida  
por el laser por inmersión durante 30 segundos en el revela  
30 dor empleado en el Ejemplo 1 o por enjuagado con el mismo.

1 Las áreas no expuestas de la capa pueden impregnarse con tinta grasa y emplearse para impresión en una máquina de imprenta offset.

Ejemplo 33

5 Se recubren placas de aluminio cepillado por inmersión en soluciones de:

10,64 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,

3,20 p.e.p. de un o-éster, y

10 0,16 p.e.p. de 2,4-bis-triclorometil-6-p-metoxi-estiril-s-triazina en

86,0 p.e.p. de metil etil cetona.

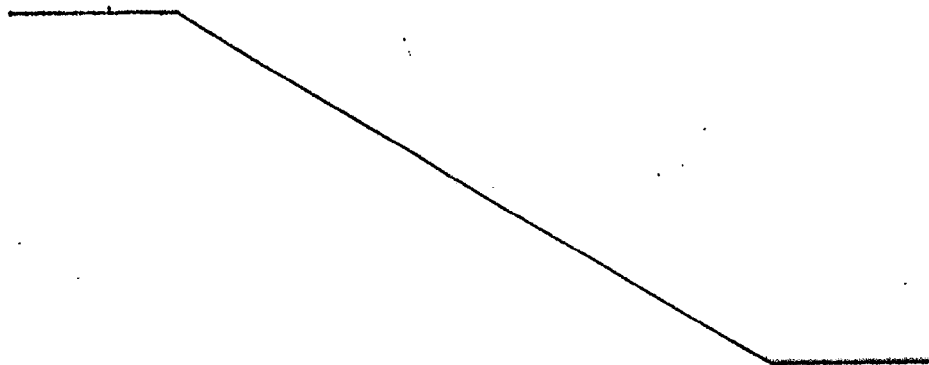
15 Después de separación de la solución y evaporación del disolvente, se secan las placas durante 20 segundos en una corriente de aire caliente y se expone a través de un original de líneas cubierto por una placa de vidrio de 1 mm de espesor. El dispositivo de exposición contiene 4 tubos luminiscentes (tipo TLAK 40 W/05, fabricado por Philips) colocados a una distancia de 4 cm uno de otro. La distancia entre las periferias de los tubos y la superficie de las placas es aproximadamente 5 cm.

20

Los tiempos de exposición requeridos por los orto-ésteres individuales son los siguientes:

25

30



	<u>Compuesto</u>	<u>Tiempo de exposición (segs.)</u>
1	65	20
	55	30
	54	30
	36	0,5
5	35	0,5
	38	0,5
	59	1,5
	61	1,5
	63	1,5
	62	1,5
	64	1,5
10	66	1,5
	67	2,5
	60	3,0

Después de revelado con el revelador del Ej. 1 se obtiene una imagen positiva del original en cada caso.

Ejemplo 34

Se utilizan las siguientes soluciones de recubrimiento en las cuales se contienen los acetales como compuestos que separan el ácido para preparación de capas para placas de impresión offset sensibles a rayos electrónicos.

Con este propósito se disuelven

4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,

1,2 p.e.p. del acetal utilizado en el Ej. 31,

0,2 p.e.p. del iniciador, y

0,02 p.e.p. de violeta cristal

se disuelven en

94,6 p.e.p. de metil etil cetona

y se aplica la solución sobre aluminio lijado mecánicamente (Solución A de reserva). La solución B de reserva se obtiene porreemplazado del anterior acetal por el bis-tetrahi

1 dropiraniol eter de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona.

Tabla 6

		kV	Julios/cm <sup>2</sup>	Segundos
5	A. Sal de diazonio utilizada en el Ej. 23	11	2-100 . 10 <sup>-2</sup>	45
	C <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> H	11	1-100 . 10 <sup>-2</sup>	35
	Triazina utilizada en el Ej. 4	11	1- 30 . 10 <sup>-2</sup>	50
10	B. Tris-tribromo-metil-triazina	11	10-300 . 10 <sup>-2</sup>	30
	Triazina utilizada en el Ej. 4	11	10-100 . 10 <sup>-2</sup>	30
15	4-(2,4,6-trimetoxi-estiril)-6-tricloro-metil-2-pirona (punto de fusión 170°C)	11	10-150 . 10 <sup>-2</sup>	45

Después de exposición bajo las condiciones de irradiación descritas antes, se separa la capa en las áreas irradiadas análogamente al Ejemplo 26, utilizando el revelador del Ejemplo 1. Si se utilizan iniciadores que absorben luz en el intervalo de onda corta solamente, las capas resultantes son escasamente sensibles a la luz, pero poseen sensibilidad normal a rayos electrónicos.

Ejemplo 35

25 Se recubre una hoja de aluminio cepillada con alambre, sobre un aparato de remolino, con una solución de:

- 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 2,
- 1,2 p.e.p. del Compuesto N<sup>o</sup> 76,
- 0,2 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4, y
- 0,1 p.e.p. de violeta cristal, en
- 30 94,5 p.e.p. de butan-2-ona.

1                    La hoja se expone durante 20 segundos a una  
imagen a la luz de una lámpara de un haluro metálico y en-  
tonces se revela por inmersión en el revelador utilizado  
en el Ejemplo 1. De esta manera, las áreas expuestas del re-  
5                    cubrimiento se separan y se obtiene una imagen positiva del  
original.

Resultados similares se obtienen cuando el Com-  
puesto Nº 76 se reemplaza por el Compuesto Nº 77 o el Com-  
puesto Nº 84, requiriendo el último compuesto el empleo del  
10                    revelador mencionado en el Ejemplo 3.

Ejemplo 36

Se repite el Ejemplo 35, pero la triazina se  
reemplaza por la misma cantidad de hexafluorofosfato de  
2,5-dietoxi-4-(p-etoxifenil)-benceno-diazonio y, en lugar  
15                    del Compuesto Nº 76 se emplea la misma cantidad del Compues-  
to Nº 78, Compuesto Nº 80, o Compuesto Nº 91, o la mitad  
de la cantidad del Compuesto Nº 93, como derivado de ácido  
orto-carboxílico. El material se revela con el revelador  
utilizado en el Ejemplo 3. En cada caso se obtiene una co-  
20                    pia positiva del original.

Ejemplo 37

También pueden utilizarse capas en las cuales  
el orto-ester, una resina, o un disolvente residual son ca-  
paces de actuar simultáneamente como un iniciador para obte-  
25                    ner imágenes por medio de rayos electrónicos. Con este pro-  
pósito se aplican capas de 2 a 3  $\mu$  de espesor sobre alumi-  
nio hecho áspero mecánicamente, utilizando una de las cua-  
tro siguientes soluciones de recubrimiento:

- 1 a) 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el  
Ej. 1,  
0,02 p.e.p. de violeta cristal,  
1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 94, y  
5 94,8 p.e.p. de butanona.
- b) 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el  
Ej. 1,  
0,02 p.e.p. de violeta cristal,  
10 1,2 p.e.p. de Compuesto Nº 79, y  
94,8 p.e.p. de butanona.
- c) 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el  
Ej. 1, ,  
0,02 p.e.p. de violeta cristal,  
15 1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 37,  
0,2 p.e.p. de una clorodifenilresina ("Clop-  
henharz W", un producto de Bayer Leverku-  
sen), y  
94,6 p.e.p. de butanona
- 20 d) 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el  
Ej. 1,  
0,02 p.e.p. de violeta cristal,  
1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 37  
25 38,0 p.e.p. de dicloroetileno, y  
56,8 p.e.p. de butanona.

En la composición c) la clorodifenilresina puede reemplazarse por la misma cantidad de una resina de cloroparafina.

1	Capa.	Voltaje (kV)	Energía irradiada (julios/cm <sup>2</sup> )	Revelador utilizado en el Ej.	Tiempos de revelado
	a	11	50-300 . 10 <sup>-2</sup>	1	2 min.
	b	11	100-600 . 10 <sup>-2</sup>	3	3 min.
5	c	11	10- 80 . 10 <sup>-2</sup>	1	30 seg.
	d	11	10- 80. 10 <sup>-2</sup>	1	20 seg.

10 Después de la irradiación de las capas bajo las condiciones establecidas arriba, se separa la capa en las áreas irradiadas análogamente al Ejemplo 26. Estas capas son sensibles a los rayos electrónicos solamente y pueden manipularse bajo condiciones de iluminación normales.

Ejemplo 38

15 Se pueden también utilizar para obtener imágenes con los rayos electrónicos las capas de las siguientes composiciones:

- a) 70,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,
- 20 25,0 p.e.p. de N-(2-tetrahidropiranyl)-N-( $\alpha$ -naphthyl)-N-fenilamina
- 4,7 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4, y
- 0,3 p.e.p. de violeta cristal
- b) 70,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1
- 25 25,0 p.e.p. de N-(2-tetrahidropiranyl)fenotiazina,
- 4,7 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4, y
- 30 0,3 p.e.p. de violeta cristal.

1 Capas de copia de 2  $\mu$  de espesor obtenidas  
por aplicación de soluciones de las anteriores composicio-  
nes en butanona sobre aluminio hecho áspero y secado, se  
irradian en las condiciones establecidas en el Ejemplo 8.  
5 Por irradiación con una energía de 20-100  $\cdot 10^{-2}$  julios/cm<sup>2</sup>  
en el caso a) y 1-30  $\cdot 10^{-2}$  julios/cm<sup>2</sup> en el caso b), se-  
guido de tratamiento con el revelador utilizado en el Ejem-  
plo 1, se obtiene una imagen positiva en 3 minutos, en el  
caso de la composición a) y en 1 minuto en el caso de la  
10 composición b).

Ejemplo 39

Una solución que consiste en

- 4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,
- 1,2 p.e.p. del Compuesto Nº 74,
- 15 0,2 p.e.p. de hexafluorofosfato de 2,5-dietoxi-4-p-  
tolilmercapto-benceno-diazonio, y
- 0,1 p.e.p. de violeta cristal, en
- 94,5 p.e.p. de butanona,

se aplica en el aparato giratorio sobre una hoja de alumi-  
20 nio hecho áspero electrolíticamente y anodizado de tal for-  
ma que la capa seca pesa 1,9 g/m<sup>2</sup>. Por una exposición de 10  
segundos a un original, utilizando una lámpara de haluro de  
5 kW, se obtiene una imagen de elevado contraste que puede  
revelarse en 45 segundos para dar una plancha de imprenta  
25 offset por medio del revelador utilizado en el Ejemplo 3,  
siendo así eliminadas las áreas expuestas.

En una serie de ensayos de impresiones en una  
máquina offset, esta plancha da más de 140.000 copias de ca-  
lidad satisfactoria. Resultados similares se obtienen si el  
30 Compuesto Nº 74 en la anterior composición se reemplaza por

1 la misma cantidad de uno de los Compuestos Núms. 3, 71, 72,  
73 ó 75, o del Compuesto oligómero N<sup>o</sup> 70, siendo reempla-  
do el donador de ácido sensible a la luz en el caso del úl-  
5 timo compuesto mencionado por 0,2 g de la triclorometilpiro-  
na mencionada en Ejemplo 10.

Ejemplo 40

Las soluciones que contienen 1,2 p.e.p de los  
Compuestos Núms. 81, 82, 87, 88 ó 89 junto con  
4,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,  
10 0,2 p.e.p. de la 2-(4-metoxiestiril)-4,6-bis-triclo-  
ro-metil-s-triazina, y  
0,05 de violeta cristal en  
94,55 p.e.p. de butanona  
se aplican en un aparato giratorio sobre aluminio cepillado  
15 con alambre y después se exponen durante 50 segundos en un  
original, utilizando una lámpara de haluro metálico. Por re-  
velado con el revelador utilizado en el Ejemplo 3, se obtie-  
ne una imagen positiva en cada caso en un minuto, cuanto  
más.

Resultados similares se obtienen por empleo de  
20 los Compuestos Núms. 83, 85, 86, 90 ó 92 como el derivado  
de ácido o-carboxílico en la anterior composición y elimi-  
nando las áreas expuestas por medio del revelador utilizado  
en el Ejemplo 1.

25 Ejemplo 41

Este ejemplo demuestra la adecuabilidad de las  
resinas que contienen grupos o-ester en sus cadenas latera-  
les como componentes capaces de ser escindidos por ácidos  
en composiciones de copia de trabajado en positivo.

30 Se aplican capas de 2  $\mu$  de espesor, de la com-

1 posición señalada a continuación, las cuales están coloreadas con violeta cristal y contienen butanona como disolvente, sobre aluminio hecho áspero mecánicamente y se seca de la forma normal:

5

Compuesto (Contenidos en %)	Resina (Contenidos en %)	Iniciador (Contenidos en %)	Tiempo de exposición (segundos)
97 (48,3)	del Ej. 2 (48,3)	3,4	50
98 (48,3)	del Ej. 2 (48,3)	3,4	50
99 (96,3)	-----	3,7	100
100 (22,2)	del Ej. 1 (74,1)	3,7	50
101 (22,2)	del Ej. 1 (74,1)	3,7	50
102 (96,3)	-----	3,7	100

10

Amplitud de imagen.

15

Después de exposición como imagen bajo una lámpara de haluro metálico, las capas pueden revelarse en 100 segundos por medio del revelador utilizado en el Ejemplo 3, eliminándose las áreas de las capas iluminadas.

20

El hexafluorofosfato de 2,5-dietoxi-4-p-tolilmercapto-bencenodiazonio es utilizado como iniciador, es decir donador de ácido sensible a la luz.

Ejemplo 42

25

Este ejemplo muestra que, semejantemente a las capas de o-naftoquinondiazida, las capas de o-ester pueden también convertirse en planchas de offset por tratamiento térmico después del revelado. Para este propósito, se prepara una composición de recubrimiento que consiste en:

30

- 6,0 p.e.p. de la novolaca utilizada en el Ej. 1,
- 2,0 p.e.p. del Compuesto No 95,
- 0,2 p.e.p. de la triazina utilizada en el Ej. 4,

1            0,01 p.e.p. de violeta cristal, en  
             91,8 p.e.p. de butanona.

5            Se preparan otras soluciones en los que el  
Compuesto Nº 95 se reemplaza por la misma cantidad de Com-  
puestos Núms. 96, 103, 37, 4 ó 72.

10           Las hojas de aluminio hechas ásperas mecanica-  
mente recubiertas con estas soluciones se exponen en la  
forma normal y se revelan con el revelador empleado en el  
Ejemplo 1.

15           Para incrementar la resistencia química y me-  
cánica de las capas, por ejemplo, a las soluciones de lava-  
do, a los agentes de corrección, a las tintas de imprimir  
endurecibles con UV y a las tensiones de la impresión en  
una máquina offset, se calientan las planchas con imagen  
a 240°C durante 10 minutos. Después de este tratamiento,  
se tratan otra vez las planchas durante tres minutos con  
el revelador con objeto de limpiar las áreas sin imagen.  
Las correcciones deberán hacerse antes del tratamiento tér-  
mico debido a que las capas son resistentes a la acción de  
20           los agentes de corrección durante algún tiempo después del  
tratamiento.

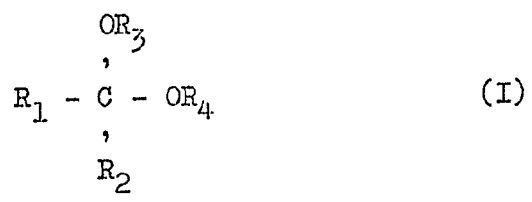
25           En resumen, la Patente de Invención que se so-  
licita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30           1. Perfeccionamientos introducidos en un pro-  
cedimiento para producir registros, caracterizados porque  
un material de registro sensible a la radiación, compuesto  
de un soporte y una capa sensible a las radiaciones, que  
comprende como componentes esenciales, un compuesto (1) que  
separa ácido durante la irradiación, y un compuesto (2) que

1 contiene al menos un grupo éster de orto-ácido carboxílico  
 o un grupo acetal de amida de ácido carboxílico, se irra-  
 dia como imagen con radiación actínica, tanto tiempo que  
 aumenta la solubilidad de las partes irradiadas de la capa,  
 5 especialmente en agua o soluciones acuosas, y porque las  
 partes irradiadas de la capa se eliminan tratándolas con  
 una solución reveladora.

2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1,  
 caracterizados porque se utiliza un material de registro  
 10 en el que el compuesto (2) corresponde a la siguiente fór-  
 mula general I



15 donde

R<sub>1</sub> significa H, un grupo alquilo eventualmente sus-  
 tituído,

un grupo fenilo evencualmente sustituído o un gru-  
 po cicloalquilo eventualmente sustituído,

R<sub>2</sub> significa R<sub>5</sub>O, R<sub>6</sub>(R<sub>7</sub>)N, ó R<sub>8</sub>N,

a) R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son iguales o diferentes y cada uno represen-  
 ta un radical alquilo, alquenilo, cicloalquilo,  
 cicloalquenilo o arilo eventualmente sustituído, y

25 R<sub>5</sub> significa un radical del significado establecido  
 para R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, un grupo acilo o, cuando R<sub>1</sub> = H y  
 R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = fenilo, un radical metilen-amino even-  
 tualmente sustituído, o

b) de R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, dos pertenecen a un anillo común even-  
 tualmente sustituído,

1

R<sub>6</sub> significa un radical acilo o sulfonilo o un grupo metilnamino eventualmente sustituido,

R<sub>7</sub> significa un radical alquilo o fenilo, y

5

R<sub>8</sub> junto con el átomo de nitrógeno forma un anillo heterocíclico de 4 a 13 eslabones, eventualmente sustituido, eventualmente con N, O ó S como heteroátomos adicionales y al que pueden ir condensados 1 ó 2 anillos aromáticos eventualmente sustituidos o un anillo cicloalifático,

10

y donde los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tomados juntos, contienen por lo menos 10 átomos de carbono.

15

15

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR REGISTROS.

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

20

Madrid, 26 marzo 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25



30