



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A 1
21		474.173	
		FECHA DE PRESENTACION	
		13 OCT. 1978	

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

(CAS 3-11378/ZFO/+)

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
12577/77	14 Octubre 1977	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COD	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ACIDO 3- O 4-AZIDOFTALICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Vratislav KVita, Dr. Hans Zweifel y Prof. Dr. Gerd Greber.		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

DESCRIPCIÓN

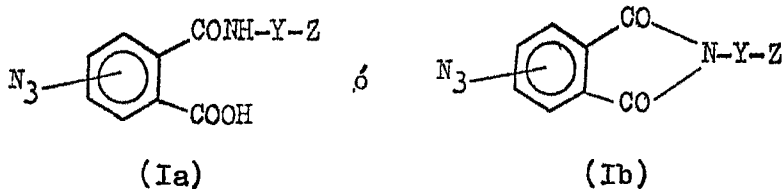
=====

5. Este invento se refiere a nuevos derivados de ácido 3- o 4-azidofáltico y al procedimiento para su síntesis. Los derivados de ácido 3- y 4-azidofáltico conformes a este invento son aptos para la producción de polímeros reticulables por acción de la luz.

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

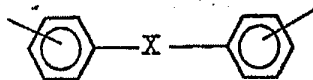
25. Misión del invento era pues la puesta en disposición de nuevas sustancias aptas para la producción de polímeros de fotosensibilidad elevada, las cuales absorbieran en el campo ultravioleta de ondas largas (más de 320 nm).

Los nuevos derivados de ácido 3- y 4-azidoftálico corresponden a la fórmula Ia o Ib



donde

10. Y representa alquileo con 2 a 18 átomos de C, insustituído o sustituido, un grupo, insustituído o sustituido, de fenilero, naftileno, bifenileno, ciclohexileno o dicitclohexilmetano o una agrupación, insustituída o sustituida,



15. X representa -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -CO- y

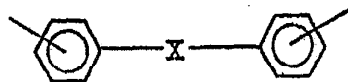
20. Z representa -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo con 1 a 4 átomos de C, -OH, -COOH, -COCl, -O-CO-CH=CH<sub>2</sub>, -O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -COO-CH=CH<sub>2</sub> o -O-CH=CH<sub>2</sub>.

25. Los grupos alquilénicos representados por Y pueden ser de cadena lineal o ramificados y eventualmente estar sustituidos, por ejemplo por uno o varios grupos de fenilo, de cicloalquilo con 5

a 8 átomos de C o de aralquilo con 7 6 8 átomos de C. De los grupos alquilénicos Y sustituidos se prefieren los que lo están por uno o dos grupos de cicloalquilo o aralquilo conformes a la definición, como el grupo ciclohexílico o el grupo bencílico.

5. Ejemplos de tales grupos alquilénicos Y son: el grupo 1,2-etilénico, el 1,3- o 1,2-propilénico, el 1,4- o 1,3-butilénico, el 1,5-pentametilénico, el 1,6-hexametilénico, el 2-metil-4-dimetilhexánico, el 2-dimetil-4-metilhexánico, el 1,10-diciclohexil- o 1,10-diciclooctil-1,10-decánico, el 1,10-di-isopropildecánico, el 1,1,10,10-tetrametildecánico, el 1,10-dietil-1,10-dimetildecánico, el 1,8-octametilénico, el 1,10-decametilénico, el 1,12-dodecametilénico y el 1-etil-10,10-dimetilundecametilénico. Se prefieren los grupos alquilénicos, lineales o ramificados, que están insustituidos, especialmente los de 2 a 16 átomos de C.
- 10.
- 15.

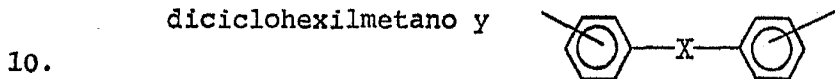
20. Los grupos de fenileno, naftileno, difenileno, ciclohexileno o diciticlohexilmetano representados por Y o las agrupaciones Y



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

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

5. Sin embargo, de preferencia los grupos Y de fenileno, naftileno, ciclohexileno, bifenileno, díciclohexilmetano y

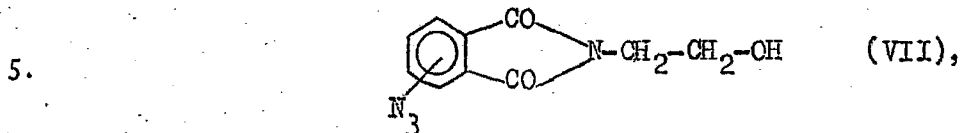


- están insubstituídos y X representa con ventaja -O-, -SO<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-. Se prefieren especialmente los grupos de ciclohexileno, naftileno y, sobre todo, fenileno.

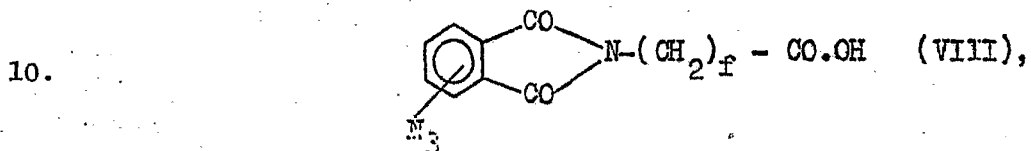
15. El grupo N<sub>3</sub> está de preferencia ligado al anillo bencénico en posición ortho respecto al grupo carboxílico o carbonamídico y respectivamente respecto a un grupo de carbonilo.

20. Se prefieren los compuestos de la fórmula Ia, y especialmente los de la fórmula Ib, en los que Y representa alquileno lineal o ramificado, insubstituído, y Z tiene el significado que se le ha atribuído en la fórmula Ia y la Ib; pero sobre todo los compuestos de la fórmula Ia, y especialmente los de la fórmula Ib, en los que Y representa alquileno con 2 a 18, y en particular 2 a 16, átomos de C, insubstituído, ciclohexileno, naftileno o fenileno y Z representa -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COCl, -OH, -O-CO-CH=CH<sub>2</sub> o -O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

Productos conformes a este invento especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula VII

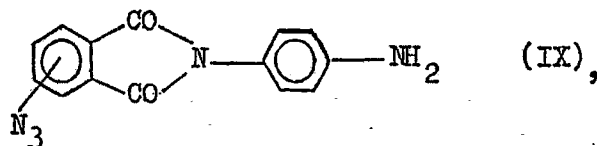


de preferencia la N-(β-hidroxietil)-3-azidoftalimida, y los compuestos de la fórmula VIII

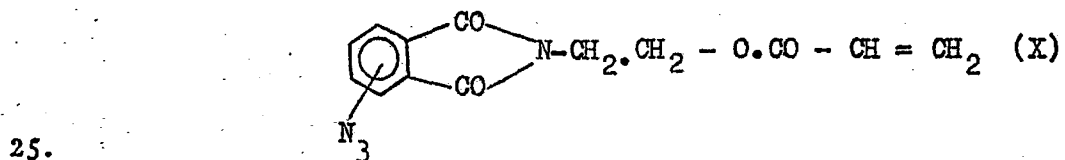


(donde f significa un número por valor de 1 a 5, preferentemente 5),

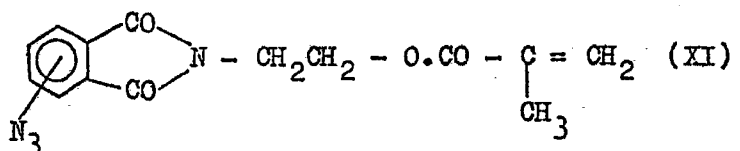
15. de preferencia el ácido 6-(3-azidoftalimidil)caprónico; los compuestos de la fórmula IX



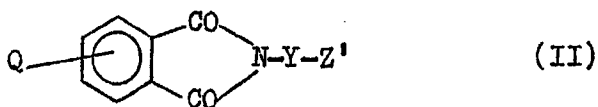
20. de preferencia la 4-(3-azidoftalimidil)-anilina, los compuestos de la fórmula X



y los compuestos de la fórmula XI



Los compuestos de la fórmula Ib pueden sintetizarse de manera especialmente ventajosa haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II



en la que

Y tiene el mismo significado que en la fórmula Ib,

10. Z' representa una agrupación correspondiente a Z, pero que es distinta de -CCl, y

Q significa un átomo de halógeno (como cloro, bromo o flúor) o el grupo nitro,

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



donde

20. n significa el número 1 ó 2 y

M significa un catión de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de amonio cuaternario,

25. y eventualmente convirtiendo el compuesto obtenido, de la fórmula Ib en que Z representa -COOH, en el cloruro de ácido correspondiente, por tratamiento con un agente de cloración apropiado, como cloruro de tionilo, cloruro de oxalilo o fosgeno.

- Se sabe por la literatura (Tetrahedron Letters, 12, 1305-1309 -1966-) que el anhídrido 3-nitroftálico se deja transformar, a temperatura de 110° C, con azida sódica y en presencia de un disolvente orgánico inerte, en el anhídrido 3-azidoftálico. Sin embargo, por este método no es posible transformar el anhídrido 4-nitroftálico ni el anhídrido 3-cloroftálico en la azida correspondiente. Resulta pues sorprendente que procediendo según el invento tanto las 3-nitro- como las 4-nitro-ftalimidadas de la fórmula II y los compuestos 3- y 4-halogenados correspondientes se conviertan en las azidas respectivas y que además la reacción pueda efectuarse en la mayoría de los casos con temperaturas mucho más bajas y con rendimientos buenos hasta muy buenos. En el procedimiento de este invento no hay por tanto necesidad de una dispendiosa separación previa de los productos de partida en los isómeros 3 y los isómeros 4.
- Q representa preferentemente el grupo nitro. Cuando M representa un catión de amonio cuaternario, se trata por ejemplo de un catión de tetraalquil- o benciltrialquil-amonio con 1 a 12, y especialmente 1 a 4, átomos de C en las porciones alquílicas en cada caso; principalmente, del catión de tetrametil- o trimetil-bencilamonio.

Ejemplos de azidas apropiadas de metal alcalino o de metal alcalinotérreo son la azida de litio, la de sodio, la de potasio, la de calcio, la de magnesio y la de bario. Se emplean con preferencia las azidas de metal alcalino, sobre todo la azida sódica. La azida se incluye convenientemente en exceso, por ejemplo en un exceso molar de 5 a 50 % aproximadamente y de preferencia de 10 a 30 % aproximadamente.

10. Como disolventes orgánicos inertes entran en cuenta, por ejemplo, disolventes polares como:

- alcoholes alifáticos inferiores, por ejemplo los de 6 átomos de C a lo sumo, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles y pentanoles;

15. - éteres dibencílicos y éteres dialquílicos con 1 a 4 átomos de C en las porciones alquílicas en cada caso, como éter dietílico, éter di-n-propílico y éter di-isopropílico;

20. - éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, tetrahidropirano y dioxano;

- éteres dialquílicos de dietilenglicol y trietilenglicol con 1 a 4 átomos de C en las porciones alquílicas en cada caso, como el éter dietílico y

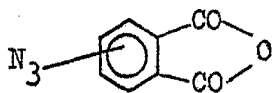
25. el di-n-butílico de dietilenglicol y asimismo el éter dimetílico de trietilenglicol.

Se emplean con ventaja disolventes polares apróticos, como los nitrilos alifáticos y aromáticos,

- por ejemplo alquilnitrilos con 2 a 5 átomos de C en la porción alquímica, como el acetonitrilo, el propionitrilo, el butironitrilo o el benzonitrilo; amidas cíclicas, como la N-metil-2-pirrolidona, la N-acetil-2-pirrolidona y la N-metil-ε-caprolactama;
5. N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 3 átomos de C en la porción de ácido, como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N,N-dietilacetamida y la N,N-dimetilmetoxiacetamida;
10. sulfóxidos de dialquilo, como el sulfóxido de dimetilo y el de dietilo; triamida de ácido hexametilfosfórico (hexametapol); y dióxido de tetrahidrotiofeno (sulfolano). Disolventes preferidos son los sulfóxidos de dialquilo, en especial el sulfóxido de dimetilo.
- 15.

Los compuestos de las fórmulas Ia y Ib en los que  $Z \neq -OCH=CH_2$  pueden prepararse también por un procedimiento modificado, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula IV

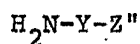
20.



(IV)

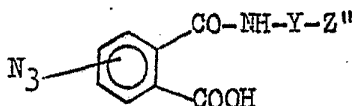
con una amina de la fórmula V

25.



(V)

para formar un compuesto de la fórmula VI



(VI)

donde

Y tiene el significado que se ha indicado en las fórmulas Ia y Ib y

Z representa  $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-NH-}$ alquilo con 1 a 4 átomos de C,  $\text{-OH}$ ,  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-O-CO-CH=CH}_2$ ,

5.  $\text{-O-CO-C=CH}_2$  o  $\text{-COO-CH=CH}_2$ ,  
                  |  
                   $\text{CH}_3$

ciclizando eventualmente a continuación el compuesto de la fórmula VI y, si se quiere, convirtiendo los compuestos de la fórmula Ib en que Z represente  $\text{-COOH}$  en el cloruro de ácido respectivo, por tratamiento con un agente de cloración.

10.

La reacción de los anhídridos de la fórmula IV con las aminas de la fórmula V se realiza convenientemente en medio orgánico y según la naturaleza de los componentes de la reacción se actúa a temperaturas entre más o menos  $0^\circ \text{C}$  y  $120^\circ \text{C}$ . De conveniencia el anhídrido de la fórmula IV se incluye en cantidad estequiométrica o en ligero exceso sobre la amina de la fórmula V, por ejemplo en un exceso molar hasta el 20 % aproximadamente.

15.

20.

Ejemplos de disolventes orgánicos apropiados son los disolventes apróticos del tipo indicado antes, así como los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, eventualmente halogenados, como el cloruro de metileno, el diclorometano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,1,2-tricloroetano, el 1,2-dicloroetano, el benceno, el tolueno y el clorobenceno,

25.

lo mismo que las cetonas alifáticas y cicloalifáticas, como la acetona, la metiletilcetona, la ciclo-pentanona y la ciclohexanona.

5. La ciclización de los compuestos de la fórmula VI puede realizarse de manera ya de sí conocida, por vía química, o sea con adición de agentes de deshidratación conocidos. Según la naturaleza de los componentes de la reacción, las condiciones de ésta y el disolvente utilizado, la ciclización, es-  
10. pecialmente a temperaturas elevadas, puede efectuarse también sin adición de deshidratantes, y entonces el agua formada se elimina de conveniencia azeotrópicamente. Pero en general la ciclización se efectúa a  
15. temperaturas entre más o menos 40 y 120° C, de preferencia 70 a 90° C, en presencia de agentes deshidratantes y eventualmente en presencia de un disolvente orgánico aprótico. Como agentes deshidratantes entran en cuenta sobre todo los anhídridos de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 a 5 átomos de C,  
20. eventualmente substituídos por átomos de halógeno o por grupos alquílicos, como el anhídrido acético, el propiónico, el butírico, el valeriánico, el tricloroacético y el trimetilacético. Deshidratante preferido es el anhídrido acético.

25. Los compuestos de la fórmula Ia o Ib en los que Z representa  $-O-CO-CH=CH_2$  o  $-O-CO-C=CH_2$  pueden obtenerse también haciendo reaccionar un compuesto de

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \end{array}$$

la fórmula Ia o Ib en el que Z sea -OH con ácidos, cloruros de ácido o ésteres correspondientemente insaturados. Por último, pueden obtenerse también compuestos de la fórmula Ia o Ib en los que Z signifique -COOCH=CH<sub>2</sub> por reacción de compuestos de la fórmula Ia o Ib en los que Z signifique -COOH con alcoholes o ésteres correspondientes, en presencia de ácidos o de bases.

Los productos de partida de las fórmulas II a V son conocidos o pueden sintetizarse de manera ya conocida. Los compuestos de la fórmula II, por ejemplo, pueden obtenerse de modo ya conocido por reacción de anhídrido 3- o 4-nitroftálico, o de los compuestos halogenados respectivos, con aminas H N-Y-Z' y ciclización consecutiva de los ácidos amidocarboxílicos así formados. Los anhídridos azidoftálicos de la fórmula IV están descritos en la patente norteamericana 3.002.003.

Terminada la reacción, los compuestos de la fórmula Ia o Ib pueden purificarse y aislarse del modo corriente, por ejemplo mediante concentración de la solución o suspensión reaccional, en vacío, y lavado con agua del producto de la reacción. Los compuestos de la fórmula Ia y Ib aparecen por lo general en forma de cristales.

Los compuestos de la fórmula Ib constituyen productos intermediarios valiosos para la pro-

ducción de polímeros reticulables por acción de la luz. Los polímeros de esta índole pueden emplearse, por métodos de síntesis ya de sí conocidos, para la producción de macromoléculas con grupos en posición lateral fotoactivos. Fundamentalmente entran en consideración dos métodos:

5.

1. Incorporación de los grupos de azidoftalimido a una cadena polimérica existente con grupos funcionales correspondientes.

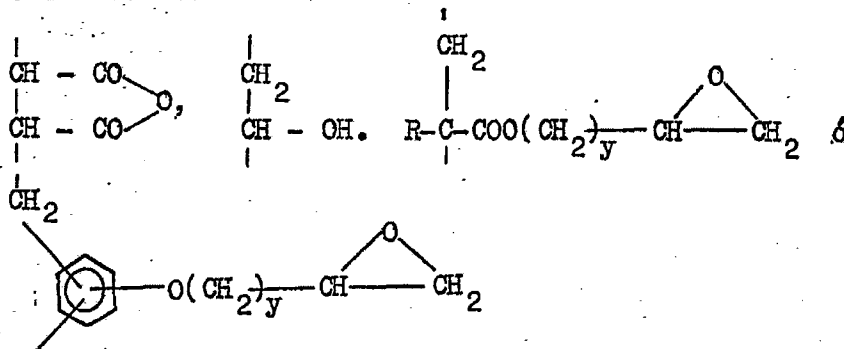
10.

2. Estructuración de la cadena polimérica a base de monómeros que ya contienen la agrupación de azidoftalimidilo fotosensible, en cuyo caso la cadena polimérica puede estructurarse por polimerización o poliadición.

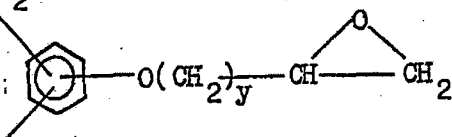
15.

Para el procedimiento 1 son aptos, por ejemplo, los compuestos de la fórmula Ib en los que Z significa -OH, -COOH, -COCl, -NH<sub>2</sub> o -NH-alquilo con 1 a 4 átomos de C, si tales compuestos se hacen reaccionar, por ejemplo, con polímeros provistos de elementos estructurales recurrentes de las fórmulas

20.



25.



(R = hidrógeno o metilo; y = 1 ó 2).

Para el procedimiento 2 son aptos sobre todo los compuestos de la fórmula Ib en los que Z representa  $-O-COCH=CH_2$ ,  $-O-COC=CH_2$ ,  $-COOCH=CH_2$  o  $-OCH=CH_2$ , si se polimerizan tales compuestos solos

5. o junto con otros comonómeros insaturados etilénicamente, por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, acrilonitrilo, ésteres alquílicos de ácido acrílico y de ácido metacrílico,
10. estireno, etileno, propileno, isopreno, cloropreno, 1,4-butadieno, ésteres vinílicos de ácido acético o de ácido propiónico, ácido maleico o fumárico o anhídrido maleico.

15. Los polímeros así obtenidos, con grupos de azidoftalimidilo en posición lateral, se dejan reticular por acción de la luz, especialmente de la luz ultravioleta, y sirven para aplicaciones fotomecánicas, por ejemplo para la producción de planchas
20. de impresión para el procedimiento offset, para la producción de lacas para fotooffset, para la fotografía no convencional (por ejemplo, para la producción de las imágenes llamadas "vesiculares") o para teñir con colorantes apropiados, como los colorantes solubles
25. en aceite o, si el polímero presenta grupos ácidos (como grupos de ácido carboxílico o sulfónico), los colorantes catiónicos, imágenes de polímero de mala visibilidad después de la exposición y el revelado. Tales polímeros hallan empleo especialmente como los

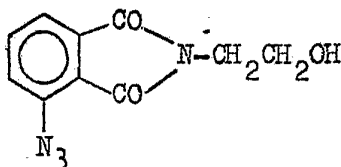
llamados "photoresists" para la producción de circuitos impresos por métodos ya de sí conocidos.

Con tal fin se expone a través de un dianegativo que lleva la imagen conductora el lado de la placa conductora provisto de la capa fotosensible y luego se revela, con lo que los lugares no expuestos de la capa son barridos por el líquido de revelado. La exposición puede efectuarse con luz solar, arco con electrodo de carbón o lámpara de xenón. Se efectúa

10. con ventaja con lámparas de mercurio de alta presión.

Ejemplo 1

15.



20.

Se agita a 50° C durante 12 horas una mezcla de 17,9 g (0,076 moles) de N-(β-hidroxietil)-3-nitroftalimida y 5,11 g (0,078 moles) de azida sódica en 70 cc de sulfóxido de dimetilo. Se evapora la solución en vacío y se la remueve con 200 cc de agua de hielo. Se separan por succión los cristales precipitados, se lavan con 20 cc de agua y se secan

25.

a 80° C / 100 Torr durante 24 horas. Se obtienen 17 g (97 % de la teoría) de N-(β-hidroxietil)-3-azidofthalimida, de punto de fusión 141° C (descomposición).  
Espectro IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1775 cm<sup>-1</sup> y 1720 cm<sup>-1</sup> (CO-N-CO); 2120 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

- La N-( $\beta$ -hidroxietil)-3-nitroftalimida empleada en este ejemplo puede sintetizarse así:
- Se hierve una mezcla de 19,3 g (0,1 mol) de anhídrido 3-nitroftálico, 6,7 g (0,1 mol) de etanolamina,
5. 50 cc de N,N-dimetilformamida (DMF) y 30 cc de tolueno, mientras se elimina aceotrópicamente el agua que se va formando en el curso de la reacción. Luego se evapora la mezcla reaccional hasta sequedad, se disuelve el residuo en 200 cc de cloruro de metileno
10. y se sacude con 100 cc de solución saturada de cloruro sódico. La solución de cloruro de metileno se seca con sulfato sódico anhidro y se evapora. Se obtienen 18 g (76 % de la teoría) de N-( $\beta$ -hidroxietil)-3-nitroftalimida en forma de residuo oleoso, que cristaliza en breve tiempo; punto de fusión, 93° C. Espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1790  $\text{cm}^{-1}$  y 1730  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 1550  $\text{cm}^{-1}$  y 1370  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ).
- 15.

#### Ejemplo 2

20. Se calientan a 80° C durante 18 horas 31,85 g (0,135 moles) de una mezcla de N-( $\beta$ -hidroxietil)-3- y -4-nitroftalimida con 9,62 g (0,148 moles) de azida sódica en 360 cc de sulfóxido de dimetilo. A continuación se concentra la solución en vacío, a
25. 80° C, y se la remueve con 250 cc de agua. La suspensión resultante se filtra por succión, se vuelve a suspender en 100 cc de agua y se agita durante 18 ho-

5. ras. Después de filtrar por succión y secar la suspensión a 70° C / 100 Torr, se obtienen 24,5 g (78,6 % de la teoría) de una mezcla de N-(β-hidroxietil)-3- y -4-azidoftalimida, de punto de fusión 102° C (descomposición). Espectro IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1785 cm<sup>-1</sup> y 1725 cm<sup>-1</sup> (CO-N-CO); 2125 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

10. La mezcla de N-(β-hidroxietil)-3- y -4-nitroftalimida puede sintetizarse así: Se calientan en reflujo 38,6 g (0,2 moles) de una mezcla de anhídrido 3- y 4-nitroftálico, 13,4 g (0,22 moles) de etanolamina, 100 cc de N,N-dimetilformamida y 60 cc de tolueno, mientras se elimina azeotrópicamente el agua que se va formando en el curso de la reacción. Luego se evapora en vacío, hasta sequedad, la mezcla reaccional, se disuelve el residuo oleoso en 200 cc de cloruro de metileno y se sacude dos veces con solución saturada de cloruro sódico. Se seca con sulfato sódico anhidro la solución de cloruro de metileno y se la evapora hasta sequedad. El residuo oleoso cristaliza por agitación con 500 cc de éter dietílico.

15. Después de filtrar por succión y secar a 40° C / 100 Torr la suspensión amarilla y cristalina que se ha formado, se obtienen 31,6 g (67 % de la teoría) de una mezcla de N-(β-hidroxietil)-3- y -4-nitroftalimida de punto de fusión 80-95° C. Espectro IR (dioxano): 1780 cm<sup>-1</sup> y 1720 cm<sup>-1</sup> (CO-N-CO); 1550 cm<sup>-1</sup> y 1340 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

20.

25.

Ejemplo 3

5. Se disuelven en 1632 moles de N,N-dimetilformamida 630 g (3,26 moles) de una mezcla isomérica de anhídrido 3- y 4-nitroftálico y se trata la solución con 218 g (3,57 moles) de etanolamina y 980 cc de tolueno. Se calienta en reflujo la mezcla reaccional, mientras se destila azeotrópicamente el agua que se va formando en el curso de la reacción, y luego se la evapora en vacío a 90° C. El residuo
10. oleoso se trata con 7000 cc de sulfóxido de dimetilo y 263 g (4,04 moles) de azida sódica. A continuación se calienta la mezcla reaccional durante 20 horas a 80° C, se la concentra en vacío, a 90-100° C, y se la remueve con 5500 cc de agua. Se filtra por succión,
15. la suspensión amarilla originada y se la seca en vacío a 60° C sobre hidróxido sódico sólido. Se obtienen 647 g (85,5 % de la teoría) de una mezcla isomérica de N-(β-hidroxietil)-3- y -4-nitroftalimida, de punto
20. de fusión 90-105° C (descomposición). Espectro IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1780 cm<sup>-1</sup> y 1720 cm<sup>-1</sup> (CO-N-CO); 2125 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

Ejemplo 4

25. Se agita a 80° C durante 6 horas una mezcla de 2,9 g (0,01 mol) de 4-(3-nitroftalimidil)-ciclohexanol y 0,9 g (0,013 moles) de azida sódica en 20 cc de sulfóxido de dimetilo y luego se la evapora en vacío a la misma temperatura. Se diluye el

residuo con 20 cc de agua, se separa por succión el producto precipitado, se le lava con 5 cc de agua y se le seca a 80° C en el armario secador durante 24 horas. Se obtienen 2,6 g (91 % de la teoría) de 4-(3-azidoftalimidil)-ciclohexanol, de punto de fusión 155° C (descomposición). Espectro IR (KBr): 1775  $\text{cm}^{-1}$  y 1710  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

El producto de partida empleado en este ejemplo puede sintetizarse así: Con eliminación acoetrópica del agua que se va formando durante la reacción, se hierve en reflujo una mezcla de 29,4 g (0,25 moles) de 4-aminociclohexanol, 43,9 g (0,227 moles) de anhídrido 3-nitroftálico, 120 cc de N,N-dimetilformamida y 75 cc de tolueno y por último se la evapora. El residuo oleoso se disuelve en 1000 cc de cloruro de metileno y se extrae cuatro veces con 40,0 cc cada vez de solución acuosa al 5 % de NaOH. Se seca con sulfato sódico anhidro la solución de cloruro de metileno y se la evapora. Se disuelve en caliente con 280 cc de metanol el residuo oleoso, y con el enfriamiento cristalizan 16 g (22 % de la teoría) de 4-(3-nitroftalimidil)-ciclohexanol, de punto de fusión 215° C. Espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1790  $\text{cm}^{-1}$  y 1730  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 1550  $\text{cm}^{-1}$  y 1370  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

#### Ejemplo 5

Se calienta a 50° C durante 6 horas una mezcla de 55 g (0,193 moles) de 4-(3-nitroftalimidil)-

- fenol y 13,8 g (0,212 moles) de azida sódica en 380 cc de sulfóxido de dimetilo. Se evapora la mezcla reaccional en vacío, a 80° C, y se agita el residuo con 1000 cc de agua durante 18 horas. Después de
5. filtrar y de secar en el armario secador a 60° C, sobre pentóxido de fósforo, la suspensión obtenida, se obtienen 56,6 g (95 % de la teoría) de 4-(3-azido-ftalimidil)-fenol, de punto de fusión 165° C (descomposición). Espectro IR (KBr): 1780  $\text{cm}^{-1}$  y 1715  $\text{cm}^{-1}$
10. (CO-N-CO); 2140  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

- El producto de partida empleado en este ejemplo puede sintetizarse así: Se calientan en reflujo durante 6 horas 34,3 g (0,31 moles) de 4-amino-fenol y 59,9 g (0,31 moles) de anhídrido 3-nitroftá-
15. lico en 600 cc de ácido acético y luego se deslía la mezcla en 3000 cc de agua. El producto precipitado se lava con agua y se seca durante 24 horas a 70° C / 30 Torr. Se obtienen 69 g (78 % de la teoría) de
20. 4-(3-nitroftalimidil)-fenol, de punto de fusión 202° C. Espectro IR (KBr): 1785  $\text{cm}^{-1}$  y 1725  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 1550  $\text{cm}^{-1}$  y 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

#### Ejemplo 6

25. Se calientan a 80° C durante 18 horas 13,5 g (0,047 moles) de 4-(3-nitroftalimidil)-anilina y 3,4 g (0,051 moles) de azida sódica en 120 cc de sulfóxido de dimetilo. Luego se concentra en vacío, a 80° C, la mezcla reaccional, se la diluye con 100 cc de agua, se filtra por succión, se lava con 20 cc de

agua y se seca en el armario secador a 80° C / 100 Torr durante 24 horas. Se obtienen 13,1 g (100 % de la teoría) de 4-(3-azidofthalimidil)-anilina, de punto de fusión 176° C (descomposición). Espectro IR (KBr): 1780 y 1725  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

5. La 4-(3-nitroftalimidil)-anilina empleada en este ejemplo puede sintetizarse así: Se calientan en reflujo durante 8 horas 48,3 g (0,25 moles) de anhídrido 3-nitroftálico y 37,5 g (0,25 moles) de 4-aminoacetanilida en 500 cc de ácido acético y luego se enfría. Los cristales precipitados son separados por succión, lavados con 150 cc de etanol y secados durante 24 horas a 80° C / 30 Torr. Se obtienen 65 g (80 % de la teoría) de 4-(3-nitroftalimidil)-acetanilida, de punto de fusión 255° C. 65 g (0,2 moles) de la 4-(3-nitroftalimidil)-acetanilida se calientan a 90° C durante 3 horas con una mezcla de 400 cc de dioxano y 200 cc de ácido clorhídrico concentrado y luego se deja en reposo a 25° C durante 24 horas. Se separan por succión los cristales precipitados y se los lava con 100 cc de metanol. Se obtienen 45 g (70 % de la teoría) de clorhidrato bruto de 4-(3-nitroftalimidil)-anilina. Se mezclan 45 g (0,14 moles) de este clorhidrato con 100 cc de agua y a 5° C se instilan 200 cc de una solución saturada de bicarbonato sódico. Al cabo de una hora se separa por succión el sedimento fino originado, se le lava tres veces con 50 cc de agua y se le seca durante 24 horas a 25° C /

1 Torr. Se obtienen 21 g (54 % de la teoría) de 4-(3-nitroftalimidil)-anilina, de punto de fusión 177° C. Espectro IR (KBr): 1790 y 1725  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 1540 y 1360  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

5.

#### Ejemplo 7

Se trata primeramente con 1,4 cc (0,01 mol) de trietilamina y luego con 0,72 g (0,011 moles) de azida sódica una mezcla de 3,12 g (0,01 mol) de ácido 4-(3-nitroftalimidil)-benzoico en 20 cc de sulfóxido de dimetilo. Se calienta a 50° C la mezcla reaccional durante 6 horas, se la evapora a 80° C en vacío y se la remueve con 70 cc de agua, después de lo cual se ajusta a pH 1 con ácido clorhídrico la solución originada. Se separa por succión el producto precipitado, se le lava con 5 cc de metanol y se le seca en el armario secador a 80° / 100 Torr durante 24 horas. Se obtienen 2,47 g (80 % de la teoría) de ácido 4-(3-azidoftalimidil)-benzoico, de punto de fusión 300° C (descomposición). Espectro IR (KBr): 1790 y 1740  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 2150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

El producto de partida empleado en este ejemplo puede sintetizarse así: Se calientan en reflujo durante 6 horas 57,9 g (0,3 moles) de anhídrido 3-nitroftálico y 41,1 g (0,3 moles) de ácido 4-aminobenzoico en 600 cc de ácido acético y luego se deslía todo ello en 1000 cc de etanol acuoso al 50 %. Se separa por suc-

25.

- ción el producto amarillo precipitado, se le lava con agua y se le seca durante 24 horas a 80° C / 30 Torr. Se obtienen 82 g (88 % de la teoría) de ácido 4-(3-nitroftalimidil)-benzoico, de punto de fusión >300° C. Espectro IR (KBr): 1790 y 1740  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 1550 y 1370  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

#### Ejemplo 8

- Se trata primeramente con 2,58 cc (0,018 moles) de trietilamina y luego con 1,3 g (0,0198 moles) de azida sódica una mezcla de 5,7 g (0,018 moles) de ácido 6-(3-nitroftalimidil)-caprónico en 35 cc de sulfóxido de dimetilo. Se calienta a 50° C la mezcla reaccional durante 6 horas, se la concentra en vacío, se la diluye con 100 cc de agua y se la acidifica con 4 cc de ácido clorhídrico concentrado. Se agita durante 18 horas la suspensión resultante del producto de reacción, se filtra por succión, se lava con 20 cc de agua y se seca durante 24 horas sobre pentóxido de fósforo a 60° C / Torr. Se obtienen 5,1 g (94 % de la teoría) de ácido 6-(3-azidoftalimidil)-caprónico, de punto de fusión 87-90° C (descomposición). Espectro IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1780 y 1725  $\text{cm}^{-1}$  (CO-N-CO); 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

- El producto de partida empleado en este ejemplo puede sintetizarse así: Se calientan en reflujo durante 8 horas 3,86 g (0,02 moles) de anhídrido 3-nitroftálico y 2,9 g (0,022 moles) de ácido 6-amino-caprónico y luego se evapora. Se remueve con agua el

5. residuo sólido, se filtra por succión y se seca a 80° C durante 24 horas. Se obtienen 5,7 g (93 % de la teoría) de ácido 6-(3-nitroftalimidil)-caprónico, de punto de fusión 148-150° C. Espectro IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1790 y 1725 cm<sup>-1</sup> (CO-N-CO); 1550 y 1370 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

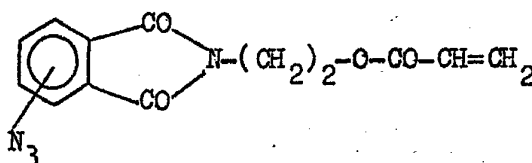
#### Ejemplo 9

10. Se mezclan las soluciones de 3,78 g (0,02 moles) de anhídrido 3-azidoftálico en 50 cc de dioxano y de 2,74 g (0,02 moles) de ácido p-aminobenzoico en 50 cc de dioxano y se deja reposar la mezcla durante 3 horas. Se añaden luego 5 cc de anhídrido acético y se calienta la mezcla reaccional durante una hora a 15. 85° C. Después de evaporar hasta sequedad, se mezcla el residuo con agua y se separan por succión los cristales resultantes. Se obtienen 4,8 g (78 % de la teoría) de ácido 4-(3-azidoftalimidil)-benzoico, de punto de fusión 300° C (descomposición).

20.

#### Ejemplo 10

25.



En un matraz de sulfonación de 500 cc, provisto de embudo de goteo de 50 cc con compensador de presión, de un refrigerador intensivo con tubo de secado y de un termómetro, se disuelven en 250 cc de diclorometano seco, bajo atmósfera de nitrógeno, 23,1

- g (0,1 mol) de la mezcla, obtenida según el Ejemplo 2, de N-( $\beta$ -hidroxietil)-3- y -4-azidofthalimida y 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina (secada sobre NaOH) y se enfría hasta 0° C. En esta solución se instilan 9,05 g (0,1 mol) de cloruro de ácido acrílico procediendo de modo que la temperatura no sobrepase de 10° C y una vez terminada la reacción se sigue agitando hasta que la mezcla reaccional se ha calentado hasta la temperatura del ambiente (20-25° C). Se separa entonces del resto de la solución reaccional, por filtración, el clorhidrato de trietilamina que se ha precipitado durante la reacción, se lava neutramente con agua el extracto diclorometánico, se seca con sulfato sódico y a continuación se concentra en vacío sin calentar.
10. Se obtienen 25,9 g (90,7 % de la teoría) de una mezcla de N-( $\beta$ -acrilóiloxielil)-3- y -4-azidofthalimida. Espectro NMR:  $H_2C=CH-$  5,7-6,3 (3H) ppm; (standard interno TMS = 0).
- 15.

20.

Ejemplo 11

25.

En una instalación como la descrita en el Ejemplo 10 se disuelven en 250 cc de diclorometano seco, bajo atmósfera de nitrógeno, 23,2 g (0,1 mol) de una mezcla de N-( $\beta$ -hidroxietil)-3- y -4-azidofthalimida y 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina (secada sobre NaOH) y se enfría hasta 0° C. En esta solución se instilan 10,45 g (0,1 mol) de cloruro de ácido metacrí-

lico procediendo de modo que la temperatura no sobrepase los 10° C. Terminada la reacción, se sigue agitando hasta que la mezcla reaccional se ha calentado hasta la temperatura del ambiente. Se separa entonces del resto de la solución reaccional, por filtración, el clorhidrato de trietilamina que se ha precipitado durante la reacción, se lava neutramente con agua el extracto diclorometánico, se seca con sulfato sódico y se concentra en vacío sin calentar. Se obtienen 27,65 g (92,2 % de la teoría) de una mezcla de N-(β-metacriloxietil)-3- y -4-azidoftalimida. Espectro NMR:  $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}$  6,1 (1H) y 5,6 (1H) ppm; standard interno TMS = 0.

15. Ejemplo 22

Bajo luz amarilla se disuelven en 327 g (2,75 moles) de cloruro de tionilo 15,0 g (0,05 moles) del ácido 6-(3-azidoftalimidil)-caprónico obtenido según el Ejemplo 8 y se calienta la solución hasta 80° C. A esta temperatura se añaden a la solución límpida que se ha producido 0,5 cc de N,N-dimetilformamida. Se agita la mezcla reaccional durante 15 minutos a 80° C y luego se la enfría hasta la temperatura del ambiente. Se origina entonces una suspensión de color beige, que es filtrada por succión bajo N<sub>2</sub>. Se recristaliza el producto bruto a partir de 250 cc de ligroína seca y se obtienen 12,5 g (75,4 % de la teo-

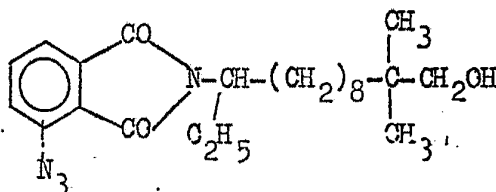
ría) de cloruro de ácido 6-(3-azidofthalimidil)-caprónico, de punto de fusión 68-69° C.

Análisis elemental:

	calculado	C 52,43 %	H 4,09 %	N 17,47 %	Cl 11,06 %
5.	hallado	C 52,61 %	H 4,13 %	N 17,27 %	Cl 9,04 %

Ejemplo 13

10.



15.

Se agita a 80° C en 100 cc de sulfóxido de dimetilo una mezcla de 20,9 g (0,05 moles) de N-(1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxiundecil)-3-nitroftalimida y 3,55 g (0,055 moles) de azida sódica durante 24 horas. Se evapora la solución en vacío y se la diluye con 300 cc de agua. La emulsión resultante se extrae dos veces con 100 cc de éter dietílico y los extractos etéreos se secan primeramente con sulfato sódico anhidro y luego se evaporan. Se obtienen 14,7 g (71 % de la teoría) de N-(1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxiundecil)-3-azidofthalimida en forma de un aceite tenaz, no destilable.

20.

25.

Espectro IR (CHCl<sub>3</sub>): 1780 y 1725 cm<sup>-1</sup> (CO-N-CO); 2130 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

El producto de partida empleado en este ejemplo puede sintetizarse así: Se calienta hasta ebullición una mezcla de 9,6 g (0,05 moles) de anhí-

- drido 3-nitroftálico, 12,9 g (0,055 moles) de 1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxi-1-aminoundecano, 150 cc de tolueno y 250 cc de dimetilformamida, mientras se elimina aceotrópicamente el agua que se va formando. Luego se evapora la mezcla reaccional hasta sequedad,
5. se disuelve el residuo en 150 cc de cloruro de metileno y se extrae tres veces con 50 cc cada vez de solución al 10 % de sosa. A continuación se seca sobre sulfato sódico anhidro la solución de cloruro de metileno y se evapora. Se obtienen 20,9 g (alrededor del
10. 100 % de la teoría) de N-(1-etil-10,10-dimetil-11-hidroxiundecil)-3-nitroftalimida en forma de un aceite tenaz, que después de varias semanas de reposo cristaliza gradualmente; punto de fusión, 66-68° C.

#### Ejemplo 14

15. Se agita a 80° C durante 24 horas una mezcla de 2,4 g (0,007 moles) de 1-(3-nitroftalimidil)-7-hidroxinaftalina y 0,52 g (0,008 moles) de azida sódica en 14 cc de sulfóxido de dimetilo. Se
20. trata luego la solución con 100 cc de agua, se separan por succión los cristales precipitados, se lavan éstos con agua y se secan a 80° C / 100 Torr. Se obtienen 1,7 g (73,6 % de la teoría) de 1-(3-azidoftalimidil)-7-hidroxinaftalina, de punto de fusión 154° C (descomposición). Espectro IR (KBr): 1775 y 1720  $\text{cm}^{-1}$
25. (CO-N-CO); 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

El producto de partida empleado en este ejemplo puede sintetizarse así: Se calienta en reflujo durante 17 horas una mezcla de 1,93 g (0,01 mol) de anhídrido 3-nitroftálico, 1,59 g (0,01 mol) de 1-amino-7-nafteno y 30 cc de ácido acético. Se agita con 300 cc de agua la suspensión resultante y luego se la lava con agua y se la seca. Se obtienen 2,9 g de producto bruto, que es extraído con cloroformo. El extracto clorofórmico se agita con 4 g de gel de sílice, se filtra por succión en caliente y se evapora hasta sequedad. Se obtienen 2,4 g (72 % de la teoría) de 1-(3-nitroftalimidil)-7-hidroxinaftalina, de punto de fusión 136-137° C.

#### Ejemplo 15

En un matraz de reacción de 1 litro, provisto de camisa doble, agitador, refrigerador intensivo y termómetro, se disuelven bajo luz amarilla 120,0 g de una mezcla de N-( $\beta$ -metacrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida y 1,20 g de azoisobutironitrilo en 545 cc de tetrahidrofurano. Se polimeriza esta solución a 70° C, con removimiento y bajo atmósfera de nitrógeno, durante 8 horas, y una vez terminada la reacción se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente (20-25° C) y se precipita el polímero por instilación de la solución reaccional en 4 litros de n-hexano. Se obtienen 113,8 g (94,8 %

de la teoría) de un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente  $\eta = 0,22$  dl/g ( $c = 0,5$  % en peso en N,N-dimetilformamida a  $25^\circ$  C).

5. Para producir placas fotosensibles, por ejemplo para la fabricación de circuitos impresos, se reviste por técnicas de producción ya conocidas (véase Bogenschütz en "Fotolacktechnik", Eugen G. Lenze Verlag, DT 7968 Saulgau -1975-) con una solución al 5 % del polímero anterior en N,N-dimetilformamida (DMF) una placa de epóxido chapeada de cobre, procediendo de modo que después de secar a  $40^\circ$  C quede formada una película de  $5 \mu$  aproximadamente de espesor. Si se expone entonces esta placa a través de un negativo de línea con luz ultravioleta ( $\lambda$  superior a 320 nm) durante un minuto, se obtiene, después del revelado en tetrahydrofurano de las porciones no reticuladas y del barrido por mordentado de las superficies de cobre no protegidas, el circuito correspondiente al negativo de línea.
- 10.
- 15.
- 20.

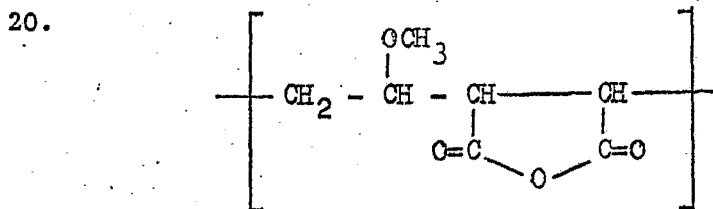
#### Ejemplo 16

25. En una instalación como la descrita en el Ejemplo 15 se disuelven bajo luz amarilla 105,0 g de una mezcla de N-( $\beta$ -metacrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida, 15,0 g de éster etílico de ácido acrílico y 1,20 g de azoisobutironitrilo en 545 cc de tetrahydrofurano. Se polimeriza esta solución a  $70^\circ$

5. C, con removimiento y bajo atmósfera de nitrógeno, durante 8 horas. Terminada la reacción, se enfría hasta la temperatura del ambiente y se precipita, por instilación de la solución reaccional en 4 litros de n-hexano, el polímero obtenido. Resultan 113,8 g (94,8 % de la teoría) de un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente  $\eta = 0,28$  dl/g (c = 0,5 % en peso en DMF a 25° C).

10. Ejemplo 17

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



25. y 0,1 cc de ácido sulfúrico concentrado. Después del calentamiento de la mezcla reaccional, se mantiene ésta en reflujo y removimiento durante 48 horas. Una vez enfriada la solución reaccional, se precipita por

instilación de la solución en 500 cc de éter dietílico el polímero obtenido. Se obtienen 6,8 g (91 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro, que contiene 33,5 % en peso de azida.

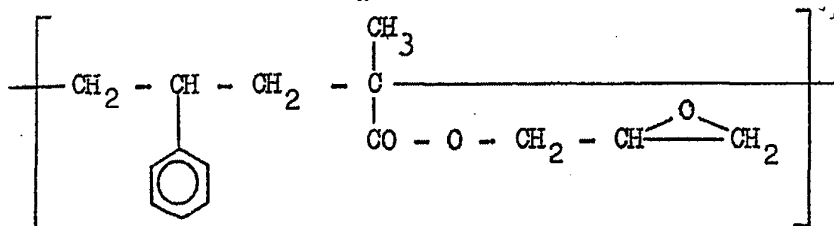
5.

Ejemplo 18

En una instalación del tipo de la descrita en el Ejemplo 17 se disuelven en 45 cc de ciclohexanona 2,5 g de N-(ω-carboxipentil)-3-azidoftalimida, 2,5 g de un copolimerizado de estireno y ácido metacrílico (relación molar, 1:1; peso molecular, 25.000), o sea un copolimerizado con elementos estructurales recurrentes de la fórmula

10.

15.



20.

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

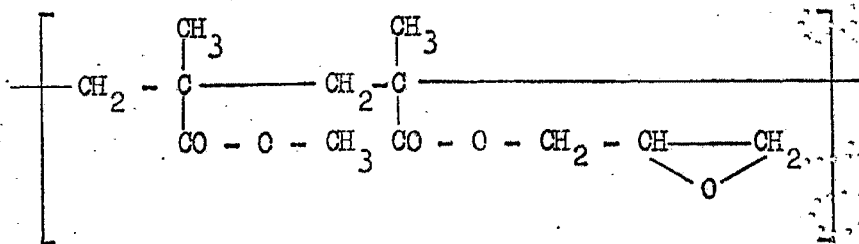
25.

Ejemplo 19

En una instalación del tipo de la descrita en el Ejemplo 17 se disuelven en 25 cc de ci-

clohexanona 0,7 g de N-(4-carboxifenil)-3-azidoftalimida, 1,4 g de un copolímero de éster metílico de ácido metacrílico / ácido metacrílico, con elementos estructurales recurrentes de la fórmula

5.



10.

(relación molar, 1:1; peso molecular, 25.000), y 0,005 g de cloruro de tetrametilamonio. Después del calentamiento de la mezcla reaccional, se la agita durante dos horas a 110° C y por instilación de la solución reaccional, después del enfriamiento, en 150 cc de n-hexano se precipita el polímero. Se obtienen 1,96 g (93,3 % de la teoría) de un polímero de color amarillo claro, que contiene 33,5 % en peso de azida.

15.

20.

#### Ejemplo 20

25.

De manera análoga a la de los Ejemplos 15 y 16 se polimeriza una mezcla de N-(β-metacrililoiloxietil)-3- y -4-azidoftalimida con ácido acrílico en la proporción ponderal de 1:4 durante 20 horas a 60° C, en presencia de 0,5 % en peso de azoisobutironitrilo respecto al peso de los monómeros. El polí-

mero resultante se precipita por instilación de la solución reaccional en éter dietílico. Se obtiene un polímero débilmente amarillento; viscosidad inherente  $\eta = 0,23$  dl/g ( $c = 0,5$  % en peso den DMF a 25° C).

5.

Los polímeros obtenidos según los Ejemplos 16 a 20 pueden emplearse para la producción de circuitos impresos de la manera que se ha descrito.

Ejemplo 21

10.

Se ensaya en una combinación de capas fotográficas el polímero obtenido según el Ejemplo 20. Primeramente se prepara una solución para colada de la composición siguiente:

15.

Gelatina	2 g/m <sup>2</sup>
Polímero del Ejemplo 20	1 g/m <sup>2</sup>
Humectante (estearato de óxido de polietileno)	20 % en peso respecto al peso del polímero

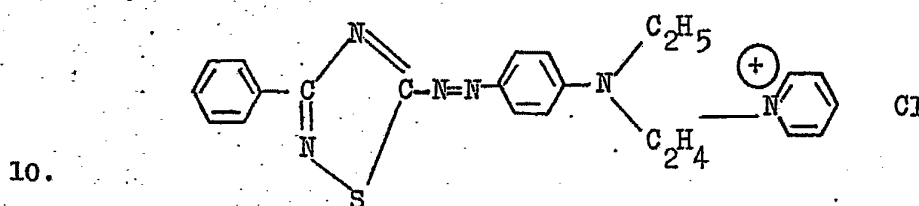
20.

Fotosensibilizador (2-p-metoxibencil-6'- y -7'-sulfoquinolina)	4 % en peso respecto al peso del polímero
Endurecedor (tetrafluoroborato de 2-hidroxi-6-amino-s-triacin-4-N-metilmorfolinio)	8 % en peso respecto al peso del polímero

25.

Esta solución para colada se cuele sobre una un soporte transparente, por ejemplo una hoja de poliéster. Una vez endurecida la gelatina, se expone la película a través de un negativo de trama (cuña graduada con 12 grados) durante 15 segundos, con una

5. lámpara de alta presión de 400 vatios. Se lavan en agua caliente a 20° C, durante 20 segundos, la porción no expuestas y se tiñe, es decir, se hace visible, el polímero reticulado valiéndose de un colorante catiónico, por ejemplo el colorante de la fórmula



15. en solución acuosa, con lo cual pueden reproducirse todos los 12 grados de la cuña.

Ejemplo 22

20. Se disuelven en 50 cc de tetrahidrofurano, bajo luz amarilla, 10,42 g (0,035 moles) de N-(β-metacrililoiloxietil)-3-azidoftalimida y 2,32 g (0,023 moles) de éster etílico de ácido acrílico y se calienta la solución a 70° C bajo nitrógeno. Se disuelven en 7 cc de tetrahidrofurano 0,127 g de azoisobutironitrilo y se deposita esta solución en la solución de los monómeros por medio de un embudo de goteo barrido con nitrógeno. Se agita la mezcla reaccional durante 7
25. horas a 70° C, se la enfría luego hasta la temperatura del ambiente, se filtra y se precipita en 1 litro de éter dietílico. Se filtra por succión la suspensión ligeramente amarillenta y se seca en vacío, a 30° C,

el producto obtenido. Rendimiento: 11,85 g = 93 % de la teoría; 11,8 % en peso de N; viscosidad inherente  $\eta = 0,18$  dl/g ( $c = 0,5$  % en peso en DMF a 25° C).

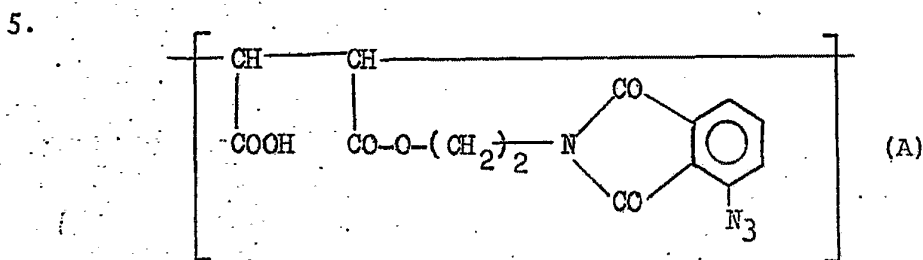
5. En una centrifugadora de las corrientes en el comercio se recubre con una solución al 10 % del polímero anterior en DMF (viscosidad, alrededor de 1 Pa s) una placa revestida de cobre (5 x 10 cm, aproximadamente). La placa de cobre así provista de fotolaca se seca a continuación a 60° C en una estufa de circulación de aire. Luego se la expone a través de un patrón de película negativo de 21 grados (el llamado "21-step sensitivity guide") con una lámpara de mercurio de alta presión de 400 vatios e intercalando un filtro de vidrio Pyrex, durante intervalos de tiempo de diferente duración, a distancia de 60 cm. Se revela en 1,1,1-tricloroetano la placa expuesta y se la mordenta en solución de  $\text{FeCl}_3$ . Para determinar la sensibilidad a la luz se indica cada vez el último grado visible del patrón graduado después del mordentado:

	<u>Tiempo de exposición</u>	<u>Grado</u>
25.	1 minuto	0
.	3 minutos	0-1
.	6 minutos	4.

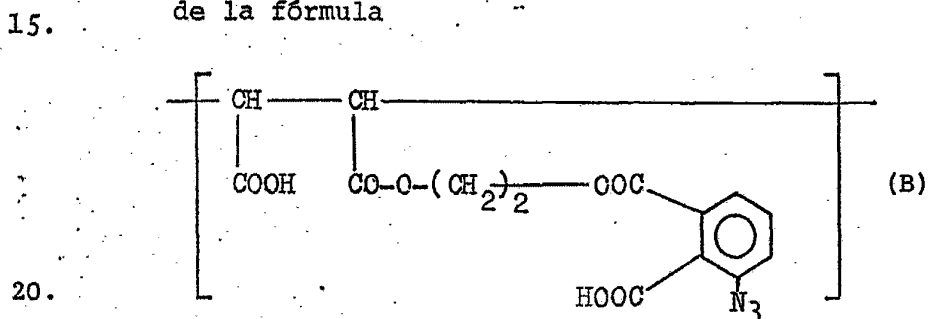
Ejemplo de comparación:

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 15 se hace reaccionar N-( $\beta$ -hidroxietil)-3-azidofta-

límida con un polímero de anhídrido maleico ("Gantrez AN", producto comercial de la firma GAF), para formar un polímero con elementos estructurales recurrentes de la fórmula



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



20. Si se irradian los polímeros (A) y (B) con luz ultravioleta de más de 320 nm, el polímero (A) manifiesta una sensibilidad a la luz superior en 5 a 10 veces a la del polímero (B).

25.

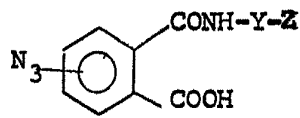
---

N O T A

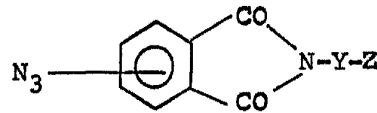
Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Un procedimiento para la preparaci3n de nuevos derivados de 3- 6 4-azidoft3lico, de la f3rmula Ia o Ib

5.



(Ia)



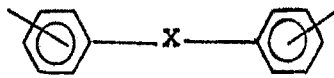
(Ib),

donde

10.

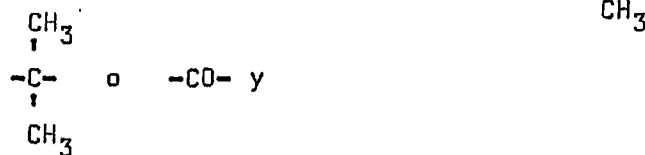
Y representa alquileno, insustituído o sustituido, con 2 a 18 3tomos de C, un grupo, insustituído o sustituido, de fenileno, naftileno, bifenileno, ciclohexileno o dicitclohexilmetano o una agrupaci3n, insustituída o sustituida,

15.



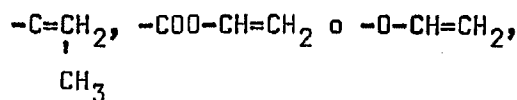
20.

X representa -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH-,

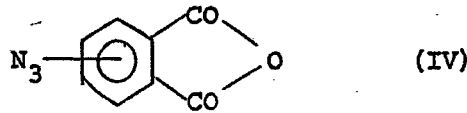


Z representa -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo con 1 a 4 3tomos de C, -OH, -COOH, -COCl, -O-CO-CH=CH<sub>2</sub>, -O-CO-

25.



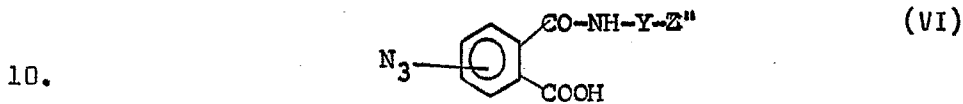
caracterizado porque cuando Z es distinto de -OCH=CH<sub>2</sub>, se hace reaccionar un compuesto de la f3rmula IV



5. con una amina de la fórmula V



para formar un compuesto de la fórmula VI



10.

donde

Y tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la fórmula Ia o La Ib y

15.

Z'' representa -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo con 1 a 4 átomos de C, -OH, -COOH, -O-CO-CH=CH<sub>2</sub>, -O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> o

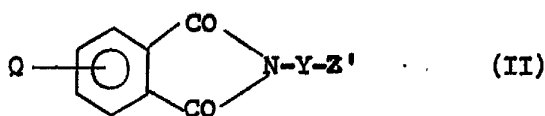
-COO-CH=CH<sub>3</sub>,

20.

ciclizarse eventualmente a continuación el compuesto de la fórmula VI y, si se quiere, convertirse el compuesto así obtenido, de la fórmula Ib en que Z representa -COOH, en el cloruro de ácido respectivo, por tratamiento con un agente de cloración.

25.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque en una variante de realización, se obtienen compuestos de la fórmula Ib haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II



en la que

5. Y tiene el mismo significado que en la reivindicación 1,
- Z' representa una agrupación correspondiente a Z, pero diferente de -COCl, y
- Q significa un átomo de halógeno o el grupo nitro,

10. en un disolvente orgánico inerte, a temperatura entre más o menos 0° C y 120° C, con una azida de la fórmula III



donde

15. n significa el número 1 ó 2 y
- M significa un catión de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de amonio cuaternario,

20. y eventualmente convertirse el compuesto obtenido, de la fórmula Ib en que Z representa -COOH, en el cloruro de ácido respectivo, por tratamiento con un agente de cloración.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en su realización se parte preferentemente de un compuesto de la fórmula II en el que Q representa el grupo nitro.

25. 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en su realización porque en calidad de reactivo azida de la fórmula III se prefiere una azida de un metal alcalino, en especial la azida sódica.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la reacción se efectúa preferentemente a temperatura entre más o menos 50º y 90º C.

5. 6. Un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácido 3- ó 4-azidoftálico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Octubre 1978

p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO