

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 400

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP G03c 1/54

Zgłoszono: 18.05.70 (P. 174 772)

Pierwszeństwo: 20.05.69 Stany
Zjednoczone Ameryki

Int. Cl.². G03C 1/54

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: American Hoechst Corporation,
Somerville (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania związków światłoczułych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych światłoczułych związków, będących produktami kondensacji aromatycznych soli dwuazoniowych.

Znane jest stosowanie światłoczułych aromatycznych związków dwuazoniowych do uczulania materiałów reprodukcyjnych używanych do wytwarzania pojedynczych odbitek lub klisz drukarskich.

Sole dwuazoniowe o dużym ciężarze cząsteczkowym z kilkoma grupami dwuazoniowymi w cząsteczce mogą być korzystnie użyte szczególnie przy wytwarzaniu obrazów garbowanych lub form dla druku płaskiego, których warstwa reprodukcyjna pod wpływem światła staje się nierozpuszczalna lub oleofilna. Te dwuazoniowe związki przeważnie posiadają właściwości żywiczne i są otrzymywane na przykład za pomocą wprowadzenia grup dwuazoniowych w kondensujące żywice fenelowo-fermaldehydowe albo przez nitrowanie, redukcję i dwuazowanie lub też za pomocą innych znanych reakcji. W ten sposób otrzymane żywice dwuazowe posiadają jednak pewne ujemne cechy, na przykład bardzo ograniczoną zdolność przechowywania i z tego powodu nie znalazły praktycznego zastosowania.

Wielofunkcyjne sole dwuazoniowe otrzymuje się również innym sposobem. Na przykład pewne aromatyczne sole dwuazoniowe podlegają kondensacji w środowisku kondensującego kwasu z aktywnymi związkami grupy karbonylowej, w szczególności aldehydu mrówkowego. Ten typ związków dwuazoniowych o dużym ciężarze cząsteczkowym jest stosowany na szeroką skalę do wytwarzania materiałów reprodukcyjnych, w szczególności do produkcji klisz drukarskich. Z tych związków, które są opisane na przykład w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 2063631 i 2667415, szczególnie produkty kondensacji dwuazoniowych soli dwufenyloaminy z aldehydem mrówkowym stały się wielkim technicznym osiągnięciem.

Otrzymywanie takich i podobnych żywic dwuazowych omówiono ponadto w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 2679498, 3050502, 3311605, 3163633, 3406159, 3277074.

Otrzymywanie obrazów garbowanych za pomocą łączenia takich dwuazowych żywic z hydrofilowymi koloidami i jeżeli konieczne barwnikami lub pigmentami w warstwach reprodukcyjnych jest opisane na przykład w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 2100063, 2687958, 3010389.

Grupa żywic dwuazowych ma jednak znacznie większe znaczenie w materiałach reprodukcyjnych do fotomechanicznej produkcji form drukarskich i planograficznych. Mogą mieć też zastosowanie w warstwach reprodukcyjnych tych materiałów bez dalszych dodatków lub na przykład w połączeniu z rozpuszczalnymi w wodzie koloidami lub nierozpuszczalnymi w wodzie nie światłoczułymi polymerami. Przykładami właściwych podłoży do takich warstw reprodukcyjnych są wodnoodporne papiery z właściwymi litograficznymi powierzchniami, jak na przykład powierzchniowo zmydlający octan celulozy, metalowe podłoże, takie jak aluminium, cynk, miedź, chrom, niob, tantal, wielometalowe podłoże litograficzne, kamienie i tym podobne. Podłoża metalowe są bardziej wskazane dla długiego stosowania przy kopionowaniu. Przeważnie używa się aluminium. Stosowanie metalu jako materiału podłożowego do warstw reprodukcyjnych zawierających wymienione żywice dwuazowe posiada między innymi taką wadę, że adhezja produktu naświetlania żywic dwuazowych na podłożu metalowym przeważnie nie jest dobra, oraz ponadto, metal może rozkładać żywice dwuazowe.

W celu uniknięcia tych trudności wysunięto sporo propozycji, na przykład: powierzchnię metalu poddawano wstępnie działaniu: krzemianu (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2714066); organicznych wielokwasów (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3136636); kwasów fosfoniowych i ich pochodnych (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3220832); sześciofluorocytrynianu potasowego (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2946683); ponadto stosowano żywice dwuazowe wytworzone w kwasie fosforowym (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3235384), dodawano kwas fosforowy do żywic dwuazowych, i stosując je w stanie wolnym od soli metali (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3236646), stosowano anodyzowane powierzchnie aluminiowe i tym podobne.

Pomimo, że znalazły szerokie zastosowanie, znane żywice dwuazowe posiadają inne ujemne strony. Ze względu na łatwość przechowywania stosuje się korzystnie tylko kondensaty o niskim ciężarze cząsteczkowym. Również niezadowalająca jest zdolność przyjmowania pisma atramentowego produktów naświetlonych. Jest to tylko osiągalne na niemetalowym podłożu, w które masa może łatwo przenikać, jak na przykład na zmydlanym powierzchniowo filmie o podłożu acetylo-celulozowym.

Inną ujemną stroną znanych żywic drukarskich jest to, że stosowana przeważnie sól podwójna z chlorkiem cynowym, a w szczególności produkty wolne od soli metali zawierające fosforany lub pojedyncze aniony, tworzą warstwy reprodukujące posiadające wysoką czułość na wilgoć i odciski palców. W przypadku nieostrożnego obchodzenia się — warstwa reprodukcyjna może być łatwo uszkodzona.

W celu usunięcia tych ujemnych zjawisk proponuje się w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3300309 przeprowadzenie reakcji żywic dwuazowych z pewnymi fenolowymi składnikami sprzęgającymi, w celu otrzymania dodatkowych produktów trudno rozpuszczalnych w wodzie i warstw reprodukujących, które są w mniejszym stopniu uczulone na wilgoć. Te dodatkowe produkty, które zawierają względnie luźne wiązania o charakterze soli lub kompleksu mogą łatwo ulegać ponownemu rozkładowi, na przykład w rozpuszczalnikach organicznych. Tym samym ich stabilność nie spełnia wymagań we wszystkich warunkach.

Ponadto światłoczułość nie jest wystarczająca, szczególnie w przypadku znanych żywic dwuazowych, które posiadają doskonałą termostabilność, na przykład produkty kondensacji 3-alkoksy-4-dwuazo-dwu-fenyloaminy z aldehydem mrówkowym.

Zwykle ujemną stroną dotychczas stosowanych żywic dwuazowych, jest to, że tylko z trudnością mogą one być oddzielone w postaci wolnej od soli metalu, na przykład jako chlorki, siarczany lub jako sole prostych organicznych kwasów sulfonowych, i to, że ich sole są często zbyt mało rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach.

Obecnie stwierdzono, że uprzednio wymienione ujemne właściwości mogą być usunięte lub przynajmniej znacznie zmniejszone poprzez zastosowanie nowych dwuazowych produktów kondensacji wytwarzanych sposobem według wynalazku.

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych, światłoczułych związków stanowiących produkty kondensacji, o ogólnym wzorze 1, w którym człon mający wolne wartości /C-/ są zawsze przyłączone do członów nie wykazujących wolnych wartościowości i polega na tym, że co najmniej jeden związek o wzorze $R_1-R_3-pR_2-N_2X$ i co najmniej jeden związek B poddaje się reakcji w silnie kwasowym środowisku ze zdolnym do kondensacji związkiem karbonylowym o wzorze R_A-CO-R_B , w których to wzorach R_A i R_B oznaczają atomy wodoru lub pozostałości węglowodorowe, X oznacza anion soli dwuazoniowej, p oznacza liczbę całkowitą 1–3, R_1 oznacza grupę arylową o 6–15 atomach węgla lub heterocykliczną grupę aromatyczną o 4–12 atomach węgla, które to grupy mają co najmniej jedną niepodstawioną pozycję lub co najmniej jeden podstawnik zdolny do kondensacji z formaldehydem, R_2 oznacza grupę arylenową typu benzenu lub naftalenu, a R_3 oznacza wią-

zanie pojedyncze lub grupy $-\text{CH}_2/\text{q}-\text{NR}_4$; $-\text{CH}_2/\text{q}-\text{NR}_4-\text{CH}_2/\gamma-\text{NR}_5$; $-\text{O}-\text{CH}_2/\gamma-\text{NR}_4$; $-\text{S}-\text{CH}_2/\gamma-\text{NR}_4$; $-\text{O}-\text{R}_5-\text{O}$; $-\text{O}$; $-\text{S}$; $-\text{CO}-\text{NR}_4$ lub SO_2-NR_4 , w których q oznacza liczbę 0–5, γ oznacza liczbę 2–5, R_4 oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1–5 atomach węgla, aralkilową o 7–12 atomach węgla lub aryłową o 6–12 atomach węgla, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1–5 atomach węgla, R_6 oznacza grupę arylenową o 6–12 atomach węgla, B oznacza rodnik związku wolnego od grup dwuazoniowych, takiego jak fenole o 6–20 atomach węgla, etery fenolowe lub aromatyczne tioetery o 7–20 atomach węgla każdy, aromatyczne węglowodory o 6–15 atomach węgla, aromatyczne heterocykliczne związki o 5–15 atomach węgla lub amidy kwasów organicznych o 2–18 atomach węgla, m i n oznaczają liczby całkowite, a k i l oznaczają liczby całkowite lub 0, przy czym stosunek m do n waha się w granicach 0,01 : 1–50 : 1.

Praktycznie, wszystkie związki zdolne do kondensacji znanym sposobem w środowisku silnie kwaśnym ze związkami mającymi czynny atom wodoru, nadają się jako czynne związki karbonylowe do otrzymywania produktów kondensacji. Związki takie zostały podane w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2063631.

Według wynalazku jako aktywny związek karbonylowy stosuje się formaldehyd, ze względu na jego wielką reaktywność. Jest on najtańszym związkiem z tej grupy. Pozostałe aldehydy alifatyczne, aromatyczne i heterocykliczne, a tym bardziej ketony są znacznie mniej reaktywne i co więcej, często w warunkach kondensacji mogą dawać niepożądane reakcje uboczne. Określenie „formaldehyd” w niniejszym opisie obejmuje wodny roztwór aldehydu mrówkowego, aldehyd gazowy oligomerów i polymerów aldehydu mrówkowego, takie jak trioksan i paraformaldehyd oraz inne substancje stanowiące źródło formaldehydu, jak na przykład: urotropina.

Jako związek o wzorze $/\text{R}_1-\text{R}_3-\text{pR}_2-\text{N}_2$, według wynalazku stosuje się korzystnie związek o wzorze 2, w którym R_{10} , R_{11} i R_{12} oznaczają atomy wodoru, chlorowca, grupy alkilowe o 1–3 atomach węgla lub grupy alkoksylowe o 1–5 atomach węgla, a X oznacza anion soli dwuazoniowej.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku proces kondensacji przeprowadza się w środowisku silnie kwaśnym. Najlepiej jest stosować stężone, umiarkowanie silne do silnych kwasy, w których zawartość kwasu jest większa niż zawartość substancji rozcieńczającej. Reakcja kondensacji powinna przebiegać w środowisku ciełym.

Niższa granica ilości kwaśnego środowiska kondensacji, dla mieszanych kondensacji zgodnie ze wszystkimi opisanymi niżej możliwościami procesu jest uwarunkowana lepkością mieszaniny, a wyższa ekonomicznością procesu.

Zalecany jest taki sposób postępowania, że z jednej strony używa się jak najmniej kwasu, z drugiej zaś otrzymuje się łatwo dającą się wstrząsać i łatwo mieszać mieszaninę kondensacyjną. Wybierając typ i ilość kwasu, który ma być zastosowany, należy brać pod uwagę zdolność kondensacji i rozpuszczalność komponentów w tym kwasie.

Najbardziej korzystne warunki każdej kombinacji $/\text{R}_1-\text{R}_3-\text{pR}_2-\text{N}_2\text{X}$, B i aktywnego związku karbonylowego są określone wstępnymi badaniami. Szczególną ostrożność należy zachować w stosunku do egzotermicznej reakcji kondensacji. Ohodzi o to, aby nie była ona zbyt gwałtowna, ponieważ mogłoby to utrudnić kontrolę przebiegu reakcji, a ponadto mogłoby doprowadzić do rozkładu związków dwuazowych.

Kwasy nadające się jako środowisko kondensacji są wymienione w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3235382 rubryka 1, wiersz 71 do rubryki 2 wiersz 5.

Szczególnie korzystnym środowiskiem kondensacji według wynalazku są kwasy: fosforowy, metanosulfonowy i siarkowy. Kwasy te używa się co najmniej w stężeniu 40%, korzystnie 70–100% wagowo. Pozostałość stanowi przeważnie woda, ale również mogą nią być całkowicie lub częściowo rozpuszczalniki, takie jak metanol, kwas octowy, N-metylopirolidon i tym podobne. Na przykład korzystnie używa się 85% kwas fosforowy, 80% kwas siarkowy i 90% kwas metanosulfonowy.

85% kwas fosforowy jest raczej słabym środowiskiem kondensacji, w którym procesy kondensacji mogą przebiegać bardzo łagodnie. Dlatego też jest najbardziej zalecanym środowiskiem dla wszystkich kondensacji związków, które będą reagować wystarczająco w tych raczej łagodnych warunkach.

90% kwas metanosulfonowy jest silniejszym środowiskiem. Ten kwas posiada dodatkową przewagę, a mianowicie jest zdolny do rozpuszczania większości komponentów B.

Kwasy halogenowodorowe, co najmniej 15% wodny roztwór chlorowodoru lub bromowodoru są odpowiednio jako środowisko kondensacji tylko w ograniczonym zakresie, to znaczy przy produkcji kondensatów mieszanych z wysoko aktywnymi fenolami. Użycie tych kwasów jest mniej korzystne z innymi komponentami B, na przykład eterami fenolowymi, aromatycznymi węglowodarami lub pochodnymi komponentu B, ponieważ w takich warunkach tworzą się słabo reaktywne halogenki alkilowe, które nie reagują dalej we względnie umiarkowanych warunkach kondensacji.

Z tych samych przyczyn, jako materiał wyjściowy do kondensacji stosuje się sole dwuazoniowe, takie jak fosforany lub siarczany dwuazoniowe, które są lepsze w wielu przypadkach niż halogenki.

Gdy do kondensacji mieszanej mają być użyte sole dwuazoniowe (sole te stosowane są często w postaci podwójnych soli halogenku metalu), zazwyczaj celowe jest rozpuścić je w środowisku kondensacji, następnie przez mieszaninę przepuszczać suchy azot lub suche powietrze, aż wszystkie jony chlorku zostaną usunięte pod postacią gazowego kwasu chlorowodorowego i dopiero wtedy pozbawiony halogenku roztwór używać do kondensacji.

Ilość kwasu służącego jako środowisko kondensacji może wahać się w szerokim zakresie. Możliwe jest na przykład użycie 1–100 części wagowych kwasu na 1 część wagową mieszaniny $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X + B +$ aktywny związek karbonylowy, jak podano w przykładach. Chociaż ilość kwasu również może być większa, nie otrzymuje się zazwyczaj dalszych korzyści. Ażeby zagwarantować łatwo dające się mieszać środowisko reakcji, jest rzeczą ważną, aby użyć wystarczającą ilość środka stanowiącego środowisko reakcji.

W zależności od środowiska kondensacji, reagentów kondensacji i ich stężenia w środowisku kondensacji, konieczne może być przyspieszenie reakcji kondensacji przez ogrzewanie lub hamowanie jej przez chłodzenie.

Zaleca się stosować temperaturę kondensacji nie wyższą niż 70°C , ponieważ stabilność związków dwuazowych przy wyższej temperaturze jest przeważnie ograniczona. Możliwe jest jednak sporządzenie wielu produktów kondensacji dwuazowych również w temperaturze powyżej 70°C , chociaż według wynalazku zalecaną granicą temperatur przy wytwarzaniu kondensatów jest temperatura $10^{\circ}\text{--}50^{\circ}\text{C}$.

Korzystne jest stosowanie wszystkich możliwych mieszanin kondensacji w jednorodnych środowiskach reakcji, ponieważ w takich środowiskach wyniki są bardzo łatwo powtarzalne. Dlatego też komponenty, które nie są cieczami, zaleca się stosować pod postacią roztworów, a jako rozpuszczalnika należy używać kwasu służącego jednocześnie jako środowisko kondensacji. Jeżeli niektóre z komponentów są trudno rozpuszczalne w środowisku kondensacji, to wówczas mogą one być użyte pod postacią bardzo drobnych zawiesin lub emulsji. W każdym przypadku jest bardzo ważne, aby mieszanina kondensacji była dokładnie mechanicznie zmieszana.

W przypadku jeżeli proces kondensacji jest utrudniony wskutek niewystarczającej rozpuszczalności substancji wyjściowej lub końcowych produktów, jednorodne środowisko kondensacji otrzymuje się przez dodanie organicznego rozpuszczalnika. Naturalnie, aby stwierdzić jakie organiczne rozpuszczalniki są odpowiednie, w każdym przypadku należy wykonać badania.

I tak, w wielu przypadkach okazał się odpowiedni kwas octowy lodowaty. Innymi odpowiednimi rozpuszczalnikami są na przykład: kwas mrówkowy, N-metylopirolidon i metanol. Dodając organiczny rozpuszczalnik, należy wziąć pod uwagę, że często zmniejsza on wydajność środowiska kondensacji w porównaniu z niezmieszanym stężonym kwasem, i że użycie rozpuszczalnika może również powodować uboczne reakcje.

Ilość aktywnego związku karbonylowego, korzystnie aldehydu mrówkowego używanego na mol sumy molowych ilości mieszaniny związku dwuazowego i komponentu B ($0,25$ mola R_1-R_3-/pR_2-N_2X i $0,75$ mola B jest 1 molem; łańcuch wstępnie skondensowanych jednostek $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$ albo skondensowanych wstępnie jednostek B należy rozumieć jako jedną cząstkę (na ogół zawiera się w granicach $0,5\text{--}4$, zwłaszcza $0,65\text{--}2$ moli).

W tym przypadku, jako reguła, otrzymuje się rozpuszczalne produkty kondensacji, zawierające kilka aktywnych pozycji w jednej cząsteczce. Użycie rozpuszczalnych produktów kondensacji jest najkorzystniejsze dla materiałów reprodukcyjnych wytwarzanych sposobem według wynalazku. Jeżeli jeden z komponentów $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$ i B lub też oba posiadają trzy lub więcej pozycji zdolnych do kondensacji i jeżeli mają być otrzymane rozpuszczalne produkty, konieczne jest w niektórych przypadkach, a szczególnie w bardziej surowych warunkach kondensacji, używanie mniejszych ilości aktywnego związku karbonylowego, niż we wspomnianym wyżej zakresie.

Dla sporządzenia mieszanych kondensatów, proporcje substancji reagujących $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$ i B oraz warunki procesu kondensacji mogą być zmienione w szerokich granicach.

W zasadzie możliwe jest wytwarzanie mieszanych kondensatów o każdym zamierzonym składzie, to znaczy w zakresie od kondensatu dwuazowego zawierającego tylko ślad komponentu B, aż do kondensatu komponentu B zawierającego tylko ślady związku dwuazowego $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$.

Zazwyczaj w celu otrzymywania cennych światłoczułych materiałów reprodukcyjnych stosuje się mieszane kondensaty, zawierające przeciętnie $0,01\text{--}50$ moli drugiego komponentu na mol $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$.

Oprócz szczegółowych przypadków, najkorzystniejszymi mieszaninami kondensacyjnymi, według wynalazku są te, w których m do n wynosi $0,1 : 1\text{--}20 : 1$, zwłaszcza te, które zawierają $0,1\text{--}20$ moli komponentu B na mol $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$. Stwierdzono, że mieszane kondensaty wykazują właściwości wyraźnie odróżniające je od kondensatów homogenicznych.

Jeżeli mieszany kondensat zawiera na przykład $0,11$ mola komponentu B na mol $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$, co odpowiada procentowo do 10 moli kondensatu, to znaczy, że w idealnym przypadku, każda cząsteczka konden-

satu zawiera 9 jednostek $/R_1-\dot{R}_3-/pR_2-N_2X$ na jednostkę komponentu B. W tym przypadku mieszany kondensat może być wytworzony w stopniu kondensacji co najmniej 10. Wobec tego, że często stopień kondensacji wynosi poniżej 10, a ponadto z wyjątkiem przypadków o bardzo znacznej tendencji w kierunku kondensacji mieszanej, należy oczekiwać, że te same jednostki akumulują się w pojedynczych cząsteczkach mieszanego kondensatu. Będzie to się zdarzało często, ponieważ podczas mieszanej kondensacji mieszaniny rzeczywiście mieszanych kondensatów z homokondensatami są takie, że można je łatwo oddzielić we wszystkich przypadkach. W niniejszym opisie określenie „mieszane kondensaty” obejmuje również takie właśnie mieszaniny.

Jeżeli ma być wytworzony mieszany kondensat o spętycznym składzie $/R_1-\dot{R}_3-/pR_2-N_2X: B=a:b$, materiały wyjściowe mogą być dokładnie zmieszane w proporcji $a:b$, zastrzegając jednak, że reaktywność dwu związków w odniesieniu do aktywnego związku karbonylowego jest ta sama.

Wobec tego, że reaktywność pojedynczych komponentów w odniesieniu na przykład do formaldehydu jest przeważnie różna, zazwyczaj korzystne będzie ustalenie na drodze badawczej proporcji reagentów i wymaganych warunków kondensacji tak, aby otrzymać produkt posiadający wymagany skład.

Kiedy reaktywność komponentu $/R_1-\dot{R}_3-/pR_2-N_2X$ w odniesieniu do związku karbonylowego różni się znacznie od reaktywności komponentu B, proces kondensacji może być zapoczątkowany z komponentem, który jest łatwiej kondensowany, a drugi komponent może być dodany później.

W najprostszym przypadku, mieszaninę kondensacyjną otrzymuje się przez rozpuszczenie komponentu $/R_1-\dot{R}_3-/pR_2-N_2X$ i komponentu B w kwasie nadającym się jako środowisko kondensacji i dodanie podczas mieszania związku karbonylowego albo pod postacią substancji jako takiej, lub też jako jego roztworu.

Ten proces nie ogranicza się jednak tylko do metody właśnie opisanej. Tak więc, możliwe jest w wielu przypadkach mieszanie obu komponentów ze związkiem karbonylowym i wprowadzenie mieszaniny lub pojedynczych komponentów do kwasu, albo pod postacią roztworu, albo substancji jako takich. Alternatywnie, związek karbonylowy może być rozpuszczony w kwasie i oba komponenty mogą być wprowadzone jeden po drugim, lub jako mieszanina, w postaci substancji jako takich lub w postaci roztworów. Jako dalsza alternatywa, jeden z komponentów może być zawarty w kwasie, w roztworze, a drugi komponent i związek karbonylowy może być dodany, albo oddzielnie lub też jako domieszka, pod postacią substancji jako takiej, lub w postaci roztworu.

Reakcja kondensacji może być zapoczątkowana z jednym tylko komponentem, a drugi komponent może być dodany później i jeżeli zachodzi potrzeba, z dodatkową ilością związku karbonylowego.

Jest nawet rzeczą możliwą, za pomocą jednej z tych metod, kondensować żywice dwuazowe, na przykład takie, które otrzymano przez kwaśną kondensację soli dwufenyloamino-4-dwuazowych ze związkami karbonylowymi i mających niższe stopnie kondensacji z jednym lub kilkoma komponentami B i aktywnym związkiem karbonylowym w kwaśnym środowisku.

W niektórych przypadkach może być dokonana z powodzeniem mieszana kondensacja homokondensatu drugiego komponentu o niższym ciężarze cząsteczkowym z $(R_1-\dot{R}_3)pR_2-N_2X$ w obecności związku karbonylowego w kwaśnym środowisku, a nawet mieszana kondensacja homokondensatu tego komponentu z homokondensatami komponentu B, lub zmieszane kondensaty kilku komponentów B w kwaśnym środowisku w obecności związku karbonylowego.

Przez zmienianie wyżej wymienionych warunków kondensacji można otrzymać różne końcowe produkty (różna rozpuszczalność, różny stopień udziału komponentu B i tym podobne), nawet gdy materiały wyjściowe użyte są w tych samych proporcjach. Z tego względu, jest rzeczą konieczną utrzymywanie jednolitych warunków kondensacji, gdy zamierza się powtórzyć produkcję mieszanych kondensatów, o jednolitych cechach charakterystycznych.

Średni ciężar cząsteczkowy produktów kondensacji może różnić się w szerokim zakresie w zależności od warunków i czynników kondensacji.

Stwierdzono, że do produkcji dobrych materiałów reprodukcyjnych szczególnie nadają się mieszane kondensaty, mające ciężar cząsteczkowy między 500 i 10.000. Należy wziąć pod uwagę, że wartości te są wartościami średnimi i że ciężary cząsteczkowe pojedynczych składników każdego otrzymanego kondensatu są statystycznie rozdzielone około tych średnich wartości. Typ rozkładu (statystycznego) jest przedstawiony w kilku poniżej podanych przykładach za pomocą frakcjonowanej destylacji otrzymanych kondensatów.

Mieszaniny otrzymane przez kondensację mogą być użyte bezpośrednio, lub dalej przetwarzane. Również można otrzymać mieszaninę i kondensaty mogą być wydzielone w postaci stałej.

Mieszaniny kondensacyjne można wytwarzać różnymi sposobami. Metody te są dostosowane do chemicznych i fizycznych własności każdego poszczególnego produktu reakcji. Mieszane kondensaty, zawierające względnie duże ilości drugiego komponentu, często mogą być oddzielane przez mieszanie mieszaniny kondensacyjnej w wodzie. Często zdarza się, że w tych przypadkach rozpuszczalny w wodzie mieszany kondensat może być oddzielony od wodnego roztworu macierzystego w formie trudno rozpuszczalnej soli. Gdy mieszany kondensat jest rozpuszczalny w wodzie, ale trudno rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, możliwe jest od-

dzielenie produktu przez rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej organicznymi rozpuszczalnikami, takimi jak niskocząsteczkowy alkohol lub niskocząsteczkowy keton i tym podobne.

Wyższą wielu kondensatów, otrzymanych sposobem według wynalazku tkwi w ich łatwej zdolności rozdzielania się pod postacią wolnych soli z tworzących kompleksy soli metali. Na przykład, wiele kondensatów daje siarczany, chlorki i bromki, które są trudno rozpuszczalne w wodzie i mogą być wytrącane z wodnych roztworów mieszanin kondensacyjnych przez dodanie odpowiednich kwasów lub ich soli rozpuszczalnych w wodzie.

Niektóre procesy rozdzielania opisano poniżej. Komponentami $/R_1-R_3-/pR_2-N_2 X$ i B nadającymi się do otrzymania produktów kondensacji sposobem według wynalazku są wszystkie związki, które są zdolne do kondensacji w kwaśnym środowisku z aktywnymi związkami karbonyłowymi i które nie ulegają rozkładowi w warunkach kondensacji.

Grupy wpływające na zdolność kondensacyjną $/R_1-R_3-/pR_2-N_2 X$ i B są następujące:

(1) Rodniki aryłowe i heterocykliczne, które posiadają w pierścieniu pozycje zdolne do kondensacji. Bardziej pożądane są rodniki, w których te pozycje są aktywowane. Taka aktywacja może być dokonana na przykład przez sprzężenie pierścieniowe z dodatkowymi pierścieniami aromatycznymi, albo przez podstawienie takimi grupami, jak: -OH, O-alkilowa, O-aryłowa, -SH, -S-alkilowa, -S-aryłowa, -alkilowa, -aryłowa, -aminowa, -alkiloaminowa, -dualkiloaminowa, -aryloaminowa, -duaryloaminowa i tym podobne. Ponadto rodniki aromatyczne lub heterocykliczne mogą również zawierać grupy hamujące proces kondensacji, na przykład: grupy kwasu nitro- lub sulfonowego, jeżeli aktywacja spowodowana przez inne grupy jest tylko redukowana, ale nie eliminowana.

(2) Rodniki, które same są zdolne do kondensacji i mogą być bezpośrednio wiązane z izo- lub heterocyklicznymi lub alifatycznymi rodnikami, lub jeśli to jest konieczne, mogą być bezpośrednio wiązane jeden z drugim. Takimi rodnikami są następujące grupy: grupa amidowa kwasu karboksylowego, amidowa kwasu sulfonowego, amidowa kwasu N-alkilosulfonowego, amidowa kwasu N-arylosulfonowego, nitrylowa, mocznikowa, tiomocznikowa, uretanowa, ureidowa, tioureidowa, gliksalodwuureinowa, imidazolowa, guanidynowa, dwucyanodwuamidowa i grupy aminowe bezpośrednio przyłączone do pierścieni aromatycznych.

Następujące typy związku lub pojętych związków są ilustracją komponentów o ogólnym wzorze $/R_1-R_3-/pR_2-N_2 X$ i B, które używa się do wytwarzania produktów kondensacji związków dwuazowych zgodnie z wynalazkiem.

Związki dwuazoniowe $/R_1-R_3-/R_2-N_2 X$:

— Pierścień benzenowy posiadający grupę dwuazową, tylko z kilkoma wyjątkami (na przykład 4-dwuazofenol, nie włączony tutaj), jest dezaktywowany do takiego stopnia, że kondensacja w połączeniach nuklearnych tego pierścienia nie jest możliwa w lepszych warunkach.

— Związki dwuazoniowe, stosowane w sposobie według wynalazku zawierające w rodniku $/R_1-R_3-/pR_2-$, połączonym z rdzeniem aromatycznym, izo-lub heterocyklicznym, posiadającym grupę dwuazową, co najmniej jeden izo i/lub heterocykliczny pierścień, mający co najmniej jedną pozycję zdolną do kondensacji pierścieniowej i/lub podstawniki wyżej podanego typu, które same są zdolne do kondensacji. Związki dwuazoniowe, szczególnie ważne przy wytwarzaniu produktów kondensacji zgodnie z wynalazkiem, posiadające budowę zgodną z ogólnym wzorem:



w którym p oznacza dodatnią liczbę całkowitą 1–3, korzystnie 1, X oznacza ujemny jon soli dwuazoniowej; może on być otrzymany poprzez kwasowy podstawnik cząsteczki, R_1 oznacza aromatyczną izo- albo aromatyczną heterocykliczną grupę, jeśli jest konieczne podstawioną, które posiada co najmniej jedno położenie zdolne do kondensacji, a najlepiej jest grupą fenyłową i jeśli to konieczne podstawioną.

Zalecanymi podstawnikami są takie, które zwiększają reaktywność rdzenia do kondensacji, na przykład: grupa alkilowa, alkoksylowa, alkilomerkaptanowa, aryloksylowa, arylomerkaptanowa, hydroksylowa, merkapta-nowa, aminowa i anilinowa; R_2 oznacza aromatyczny pierścień szeregu benzenu lub naftalenu, który w połączeniu z grupą dwuazową może zawierać inne podstawniki; R_3 oznacza człon łączący pierścienie R_1 i R_2 określonego wyżej typu, z których rodnik R_1 zawsze należy uważać za lewostronny, a grupę R_2 jako prawostronną w przypadku, jeśli R_3 nie jest symetryczne.

Przykładami związków o wzorze $/R_1-R_3-/pR_2-N_2 X$ są:

chlerek 2,3',5-trójetoksy-dwufenyl-4-dwuazoniowy,

chlerek 2,3',5-trójetoksy-dwufenyl-4-dwuazoniowy,

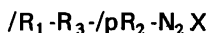
siarczan 4-[3-/3-metoksy-fenyl-/propyloamin-]-benzenodwuazoniowy,

chlerek 4-[N-etylo-N'/4-metoksy-benzyl-/amino]-benzenodwuazoniowy,

siarczan 4-[N-naftylo-/2-metylo-/N-n-propylo-amino]-benzenodwuazoniowy,

czterofluoroboran 4-[N-/3-fenoksy-propylo/-N-metylo- amino]-2,5-dwumetoksybenzenodwuazoniowy,
 chlorek 4-[N-/3-fenylomerkapto-propylo/-N-etyloamino]-2-chloro-5-
 metoksy-benzenodwuazoniowy,
 chlorek 4-[4-/3-metylo-fenoksy/-fenoksy]-2,5- dwumetoksy-benzeno-dwuazoniowy,
 chlorek 4-/4-metoksy-fenylomerkapto/-2,5-dwumetoksy-benzeno-dwuazoniowy,
 chlorek 2,5-dwumetoksy-4-fenoksy-benzenodwuazoniowy,
 sześćofluorofosforan 4-/3,5-dwumetoksy-benzycyloamino/-2,5- dwumetoksybenzenodwuazoniowy,
 chlorek karbazolo-3-dwuazoniowy,
 chlorek 3-metoksy-dwufenylenotlenku-2-dwuazoniowego,
 siarczan dwufenyloamino-4-dwuazoniowy.

Mieszane kondensaty szczególnie nadające się do wytwarzania warstw reprodukcyjnych zgodnie z wynalazkiem otrzymuje się stosując związki dwuazowe o ogólnym wzorze:



w którym p oznacza liczbę całkowitą 1–3, korzystnie 1, R_1 oznacza grupę fenylową albo niepodstawioną albo podstawioną jedną lub kilkoma grupami alkilowymi lub alkoksylowymi, R_2 oznacza pierścień benzenowy, mogący zawierać kilka identycznych lub różnych podstawników, które mogą być atomami halogenu, grupami alkilowymi o 1–4 atomach węgla lub grupami alkoksylowymi o 1–5 atomach węgla, a R_3 oznacza wiązanie homeopolarne lub -O-, -S-, lub -NH-.

Szczególnie ważną grupą związków dwuazowych o ogólnym wzorze $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$ i które zgodnie z wynalazkiem korzystnie stosuje się do wytworzenia produktów dwuazowo-kondensacji są sole jonu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego i jego podstawione produkty. Produkty te stosuje się korzystnie w sposobie według wynalazku do wytwarzania produktów kondensacji związków dwuazowych, ponieważ szczególnie łatwo kondensują się, a produkty kondensacji dają szczególnie cenne warstwy reprodukcyjne.

Korzystnie stosowanymi podstawnikami, które mogą być dołączone do pierścienia fenyłowego związków dwufenyloamino-4-dwuazoniowych są grupy alkiłowe i alkoksylowe o 1–6 korzystnie 1–2 atomach węgla. Ponadto mogą być użyte halogenki i następujące grupy: -COOR, gdzie R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub aryłowy, -CONH₂, -CN, -COR, gdzie R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy, -SO₂ OR gdzie R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub aryłowy, NHCOR, gdzie R oznacza rodnik alkilowy lub aryłowy -NHR i NRR', gdzie R i R' oznaczają rodnik alkilowy, aryłowy, aryloalkilowy.

Przykładami podstawników, które mogą być przyłączone do pierścienia fenyłowego grupy dwufenyloamino-4-dwuazoniowej są: grupa metylowa, propylowa, izobutyłowa, trójfluorometylowa, metoksylowa, dwufluorometoksylowa, etoksylowa, hydroksyetoksylowa, etoksyetoksylowa, fluorkowa, chlorkowa, bromkowa, jodkowa, etoksykarbonylowa, fenoksykarbonylowa, acetylowa, metoksyksulfonylowa, etoksyksulfonylowa, acetyloaminowa, metyloaminowa, etyloaminowa, dwumetyloaminowa, dwuetyloaminowa, metyloetyloaminowa, fenyloaminowa, benzyloaminowa, metylobenzyloaminowa i etylobenzyloaminowa.

Odpowiednimi solami dwufenyloamino-4-dwuazoniowymi są, na przykład sole dwuazoniowe, pochodzące od następujących amin: 4-amino-dwufenyloaminy, 4-amino-3-metoksy-dwufenyloaminy, 4-amino-2-metoksy-dwufenyloaminy, 4'-amino-4-metoksy-dwufenyloaminy, 4-amino-3-metylo-dwufenyloaminy, 4-amino-3-etylo-dwufenyloaminy, 4-amino-3-metylo-dwufenyloaminy, 4'-amino-4-metylo-dwufenyloaminy, 4-amino-3-etoksy-dwufenyloaminy, 4-amino-3-heksyloksy-dwufenyloaminy, 4-amino-3-β-hydroksy- etoksy-dwufenyloaminy, 4-amino-2-metoksy-5-metylo-dwufenyloaminy, 4-amino-3-metoksy-6-metylo- dwufenyloaminy, 4'-amino-3,3'-amino-dwumetylodwufenyloaminy, 3'-chloro-4-amino- dwufenyloaminy, 4'-amino-4-n-butoksy-dwufenyloaminy, 4'-amino-3', 4-dwumetoksydwufenyloaminy, kwasu - 4-amino-dwufenyloamino-2-sulfonowego, kwasu - 4-amino-dwufenyloamino-2-karboksylowego, kwasu 4-amino-dwufenyloamino-2'-karboksylowego, i 4'-bromo-4-amino-dwufenyloaminy. Korzystnie stosuje się 4-amino-dwufenyloaminę i 3-metylo-4-amino-dwufenyloaminę, szczególnie korzystne są 3-alkoksy-4-amino-dwufenyloaminy, posiadające 1–3 atomów węgla w grupie alkoksylowej, a specjalnie 3-metoksy-4-amino-dwufenyloaminy.

Związkami dwuazoniowymi $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$ używanymi w reakcji kondensacyjnej zgodnie z wynalazkiem mogą również być produkty homokondensacji opisanych związków dwuazowych z aktywnymi związkami karbonyłowymi, to jest typy znanych żywic dwuazowych o względnie niskim ciężarze cząsteczkowym, na przykład takie, które zgodnie z wynalazkiem mogą być rozpatrywane jako większe cząsteczki, zdolne do dalszej kondensacji i posiadające kilka grup dwuazowych.

Związki dwuazoniowe $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$ mogą reagować w formie każdej rozpuszczalnej soli średnio mocnego kwasu, to jest pod postacią soli kwasu siarkowego, ortofosforowego, chlorowodorowego, trójfluorooctowego, metanosulfonowego, benzenosulfonowego itp. Korzystne jest użycie siarczanów i fosforanów.

Komponenty B. Do otrzymywania mieszanych kondensatów jako komponenty B przydatna jest większość związków. Ważną grupą są podstawione lub niepodstawione aromatyczne węglowodory i heterocykliczne związki

aromatyczne, z tym zastrzeżeniem, że posiadają one położenie nuklearne, zdolne do kondensacji w kwaśnym środowisku ze związkami karbonyłowymi.

Duża ilość niepodstawionych aromatycznych izocyklicznych i heterocyklicznych związków przydatna jest jako komponenty B, na przykład: benzen (reaguje z trudnością), naftalen, antracen, fenantren, piren, inden, fluoren, acenaften, tioten, furan, benzofuran, tlenek dwufenylu, benzotiofen, akrydyna, karbazol, fenotiazyna i inne.

Izocykliczne i heterocykliczne aromatyczne związki szczególnie takie, które raczej kondensują z trudnością, mogą zawierać jeden lub więcej identycznych lub różnych podstawników, korzystnie aktywujących pierścień. Dzięki temu ułatwiony jest proces kondensacji i rozpuszczalność komponentów. Otrzymuje się również ulepszone produkty. Przykładami takich podstawników są: $-NR_7R_8$, $-N/R_8/2$, $-OR_8$, $-R_8$, $-SR_7$, $-SR_8$, przy czym: R_7 oznacza wodór, grupę CO-alkilową, CO-arylową, CO-heteroilową, CO-alkilową, $-SO_2$ -alkilową, $-SO_2$ -arylową, $-SO_2$ -aralkilową, $-SO_2$ -heteroilową, $-CONH_2$, $-CSNH_2$ -alkilową, $-CONH$ -arylową, CO-O-alkilową, CO-O-arylową, $-CS-O$ -arylową i $-CS-O$ -alkilową, a R_8 oznacza atom wodoru, grupę alkilową, arylową lub aralkilową.

Znaczenia poszczególnych określeń są następujące:

Alkil: rozgałęziona lub nierozgałęziona grupa alkilowa o 1–10 atomach węgla, która może być podstawiona, na przykład przez atom chlorowca, grupę alkoksylową, $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CN$, $-CO-CH_3$, $-SO_3H$, albo $-PO_3H_2$ albo atomy wodoru w sąsiadujących pozycjach mogą być zastąpione tlenem /epoksydy/, albo usunięte (wielokrotne wiązania). Rodnik alkilowy może być przedzielony na przykład grupami $-O-$, $-S-$, $-N-/alkil/-$, $-SO_2-$ lub $-SO-$.

Aryl: jedno- lub wielordzeniowy aromatyczny pierścień, który zawiera grupy alkilową, alkoksylową lub aralkilową, które mogą być przyłączone do niego i zawierają 6–20 atomów węgla. Rdzeń arylowy może zawierać dodatkowe podstawniki.

Aralkil: grupa zawierająca 7–20 atomów węgla, która składa się z rodników alkilowych i arylowych (zgodnie z powyższą definicją).

Alkoksyl: grupa O-alkilowa, w której alkil ma wyżej podane znaczenie.

Grupy: alkilowa, arylowa, aralkilowa i alkoksylowa mogą występować raz lub kilka razy, łącznie lub też oddzielnie. Aby nie przekroczyć liczby tych podstawników w związku z ciężarem cząsteczkowym komponentu B, jest ona ograniczona w stosunku do budowy cząsteczki, a podany aromatyczny izo- lub heterocykliczny zasadniczy pierścień lub układ skondensowanych pierścieni może być podstawiony w takim zakresie, że w przypadku podstawienia, związek B wzrasta przez grupy alkilowe tylko o maksimum 10 atomów węgla, przez grupy aryłowe tylko o maksimum 20 atomów węgla, przez grupy aralkilowe tylko o maksimum 20 atomów węgla i przez grupy alkoksylowe tylko o maksimum 10 atomów węgla.

Ogólne zwiększenie atomów węgla za pomocą tych czterech typów podstawników razem wziętych, nie powinno przekraczać 30 atomów węgla w stosunku do pierwotnego aromatycznego pierścienia.

Z powyższego wynika, że podstawniki o dłuższych łańcuchach, to znaczy takie, które posiadają względnie dużą ilość atomów węgla, występują rzadziej razem niż te, które posiadają mało atomów węgla. Ogólnie, krótko-łańcuchowe grupy alkilowe i alkoksylowe (1–4 atomów węgla) i mniejsze aromatyczne rodniki są bardziej zalecane w grupach aryłowych i aralkilowych (do 12 atomów węgla), ponieważ odpowiednie związki są łatwiej rozpuszczalne w środowisku kondensacji i wskutek tego, kondensacja jest jeszcze łatwiejsza. Ograniczenie podstawienia, jak opisano powyżej, wynika z tej samej przyczyny.

Nadające się do kondensacji pierścienie aromatycznych związków izo- lub heterocyklicznych, mogą również posiadać podstawniki, wywierające wpływ deaktywujący na pierścień, jak na przykład: O_2N- , $HOOC-$, $N\equiv C-$, HO_3S- , H_2O_3P- , $Cl-$, $Br-$, i tym podobne, zakładając jednak, że zdolność do kondensacji zostanie wyeliminowana. Szczególnym przykładem będzie, gdy pierścień jako taki jest łatwo podatny do kondensacji lub gdy zawiera on podstawniki, posiadające znaczne działanie aktywujące. Inną możliwością wprowadzenia podstawników deaktywujących, bez redukowania zdolności kondensacyjnych pierścienia, jest umieszczenie tych podstawników w łańcuchy boczne, na przykład w alifatyczne boczne łańcuchy.

Podstawniki deaktywujące kondensację pierścieniową mogą również występować w tych przypadkach, w których reaktywność kondensacyjna pierścienia nie jest konieczna, ponieważ pierścień posiada podstawniki, umożliwiające kondensację.

Takimi podstawnikami są na przykład grupy $-CO-NH_2-$, $-SO_2$ i $-SO_2NH$ -alkil.

Zgodnie z powyższym, związki mogące mieć zastosowanie jako komponenty B należą do następujących grup: niepodstawione (izo- i heterocykliczne) aromatyczne związki, aromatyczne aminy, fenole i tiofenole, etery fenolowe i tiofenolowe, aromatyczne związki podstawione grupą alkilową, aralkilową lub arylową, mocznik, tiomocznik, amidy kwasu karboksylowego (alifatyczne i aromatyczne), i amidy kwasu sulfonowego (alifatyczne i aromatyczne). Przykłady poszczególnych rodzajów są niżej podane.

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się rozpuszczalne nowe produkty kondensacji związków dwuazowych. Również w odniesieniu do doboru odpowiednich komponentów $/R_1-R_3-/pR_2-N_2 X$ i B, zgodnie z ich właściwościami i stosunkami, w celu podwyższenia produktów kondensacji, korzystnie stosuje się komponenty B posiadające ciężar cząsteczkowy (aminy traktuje się jako wolne aminy, a nie pod postacią soli; grupy kwaśne traktuje się jako wodór) niższy niż 500, korzystnie niższy niż 250. W przypadku związków aromatycznych bardziej korzystne są takie związki, które nie zawierają więcej niż 4, korzystnie 1–2, szczególnie 2 aromatyczne pojedyncze pierścienie (sprężone i/lub powiązane przez wiązania homopolarne i/lub przez człony pośrednie).

Użycie związków B o niskim ciężarze cząsteczkowym jest również bardzo korzystne, ponieważ często łatwiej rozpuszczają się w środowisku kondensacji i tym samym mogą łatwiej reagować.

Z wymienionej klasy związków, z których pochodzą związki B, najbardziej przydatne są takie, które nie zmydlają się lub też trudno zmydlają się w warunkach kwaśnej kondensacji. To samo odnosi się do związków dwuazowych.

Z tej przyczyny korzystne są związki B z serii izo- i heterocyklicznych związków aromatycznych, które nie są podstawione lub zawierają jako podstawniki grupy: alkilową, aralkilową, aryłową, alkoksylową, alkilomerkaptanową, aryloksylową, arylomerkaptanową, OH, SN i aminową, jeśli jest to pożądane w obecności deaktywujących, nie dających się zmydląć podstawników, takich jak na przykład grupy COOH. Z tych szczególnie korzystne są takie związki, jak: izo- i heterocykliczne związki aromatyczne, niepodstawione i/lub zawierające jako podstawniki jeden lub więcej rodników, takich jak: alkilowy, aralkilowy, aryłowy, alkoksylowy, alkilomerkaptanowy, arylomerkaptanowy, arylooksylowy i aryloktionowy, szczególnie kiedy stosuje się takie kondensaty, które nie powinny zawierać grup tworzących sól, ale tylko grupę dwuazową.

Przykładem szczególnie odpowiednich typów takich klas substancji są związki B pochodne eteru fenylowego i siarczku dwufenylowego, które mogą zawierać jeden lub dwa podstawniki z grupy zawierającej atomy halogenku, grupy alkilowe i alkoksylowe, raczej niepodstawione.

Jeżeli związki te są kondensowane z solami dwufenylo-amino-4-dwuazoniowymi, niepodstawionymi lub podstawionymi niższą grupą alkilową lub niższą grupą alkoksylową, zawierającą do 3 atomów węgla, otrzymuje się mieszaninę kondensacyjną, która z dobrą wydajnością łatwo wytrąca się, pod postacią soli kwasu chlorowodorowego, kwasu bromowodorowego lub poniżej omówionych kwasów sulfonowych, szczególnie gdy komponent B stosuje się w proporcji 0,5–2 moli na mol związku dwuazowego.

Nowe produkty kondensacji stosowane w sposobie według wynalazku zawierają przeważnie 0,01–50 moli, korzystnie 0,1–20 moli jednostek komponentu B na mol jednostek komponentu $/R_1-R_3-/pR_2-N_2 X$, korzystnie 0,2–2 moli.

Kondensaty mogą być wykorzystane w różnych postaciach. W niektórych przypadkach, nowe produkty kondensacji mogą być użyte pod postacią nieoczyszczonych kondensatów, to znaczy bez oddzielenia środowiska kondensacji. Jest to szczególnie możliwe, kiedy stosuje się małą ilość środowiska kondensacji na mol związku dwuazowego.

Ogólnie, nowe produkty kondensacji oddziela się pod postacią pewnych soli i w tej formie, po dodaniu pewnych składników dla otrzymania żądanych dodatkowych warstw, są stosowane do produkcji materiałów reprodukcyjnych.

Produkty kondensacji związków dwuazowych mogą być oddzielane i następnie stosowane jako sole następujących kwasów: kwasy halogenowodorowe, takie jak kwas fluorowodorowy, kwas chlorowodorowy i kwas bromowodorowy, kwas siarkowy, azotowy, kwasy fosforowe (fosfor 5-cio wartościowy), przede wszystkim kwas ortofosforowy, nieorganiczne izo- i heteropolikwasy, na przykład kwas fosforowolframowy, fosfomolibdenowy, alifatyczne lub aromatyczne kwasy fosforanowe lub ich semiestry, kwasy arsonowe, fosfinowe, kwas trójfluorooctowy, amidosulfonowy, selenowy, fluoroborowy, heksafluorofosforowy i nadchlorowy; następnie: alifatyczne i aromatyczne kwasy sulfonowe, na przykład kwas metanosulfonowy, benzenosulfonowy, mezytlenosulfonowy, p-chlorobenzenosulfonowy, 2,5-dwuchlorobenzenosulfonowy, sulfosalicylowy, naftaleno-1-sulfonowy, naftaleno-2-sulfonowy, 2,6-dwu-IIIrząd.-butylo- naftalenosulfonowy, 2,6-dwu-IIIrząd.-butylonaftaleno-dwusulfonowy, 1,8-dwunitronaftaleno-3,6-dwusulfonowy, 4,4'-dwuazydostilbene-3,3'-dwusulfonowy, 2-dwuazo-1-naftolo-4-sulfonowy, 2-dwuazo-1-anftolo-5-sulfonowy, 1-dwuazo-2-naftolo-4-sulfonowy i tym podobne. Inne organiczne kwasy sulfonowe, nadające się do oddzielania kondensatów są podane w kolumnach 2 do 5 w opisie patentowym St. Zjedn. Am. 3219447.

Inne produkty kondensacji związków dwuazowych można również oddzielać pod postacią podwójnych soli z halogenkami metalu lub pseudohalogenkami, na przykład: metalami cynku, kadmu, kobaltu, cyny i żelaza lub jako produkty reakcji z czterofenylo boranem sodowym lub z 2-nitro-indonodionem-/1,3/ i następnie użyte w znany sposób.

Poniżej podano korzyści wynikające z nowych produktów kondensacji dwuazowej:

(a) mniejsze przenikanie związku dwuazowego do podłoża. Sprzyja temu zjawisku, na przykład powierzchniowo zmydlany film octano-cellulozowy. Wynikiem tego jest to, że obszary obrazu po naświetleniu zawierają doskonałe właściwości oleofilne.

(b) mniejsza wrażliwość warstw reprodukcyjnych na odciski palców.

Ogólnie biorąc, obie te korzyści stają się coraz bardziej widoczne wraz ze zwiększeniem proporcji łączonych komponentów. Korzyść (a) staje się bardziej widoczna z kondensatami, zawierającymi 0,1 mola komponentu B na mol związku dwuazowego $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$, natomiast korzyść (b) w przypadku około 0,5 mola, a w niektórych przypadkach tylko w wyższym stopniu łączenia tych komponentów.

Przez zastosowanie nowych produktów kondensacji prócz tych wyżej podanych uzyskuje się inne korzyści. W porównaniu ze znanymi żywicami dwuazowymi warstwy reprodukcyjne, w skład których wchodzi nowe produkty kondensacji mają lepszą światłoczułość, to znaczy przy tym samym źródle światła potrzebne są krótsze czasy naświetlania. Ten efekt zwiększa się wraz ze zwiększeniem zawartości komponentu B i jest różny w zależności od wybranego jego typu. Ogólnie, efekt jest tym bardziej widoczny, im wyższy jest ciężar cząsteczkowy komponentu B. Zwiększenie ciężaru komponentów, dzięki aromatycznemu pierścieniowi, daje większy efekt, niż zwiększenie ciężaru cząsteczkowego dzięki innym grupom.

Wraz ze zwiększeniem zawartości odpowiedniego komponentu B staje się bardziej wyraźny żywiczny charakter mieszanych kondensatów, podczas gdy charakter soli zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem w cząsteczce kondensatu zawartości grup soli dwuazoniowych. W konsekwencji takie mieszane kondensaty są bardziej zdolne do jednorodnego mieszania się z polimeryzantami, które nie zawierają grup zdolnych do jonizacji.

Z tej samej przyczyny, mieszane kondensaty często mają dobre właściwości błonotwórcze, a filmy wykazują przy naświetlaniu poprawioną elastyczność i w wielu przypadkach dobrą odporność na różne czynniki trawiące. Dzięki temu możliwe jest wytwarzanie warstw reprodukcyjnych o zadowalającej odporności na trawienie z mieszanymi kondensatami, bez zwyczajowego dodawania żywic, których warstwy mogą mieć zastosowanie, na przykład dla fotomechanicznego przygotowania półtonowych płyt grawiurkowych, obwodów drukowanych i tym podobnych. Szczególnie odpowiednie do tego celu są takie mieszane kondensaty, które zawierają komponenty niezdolne do tworzenia soli z kwaśnymi lub alkalicznymi czynnikami trawiącymi, i które nie mają tendencji do hydrolitycznego rozszczepiania, to znaczy komponenty wybrane z grupy aromatycznych węglowodorów, niepodstawionych lub podstawionych grupami alkilowymi, alkoksy, alkilmerkapto, aryloksy lub arylomerkapto.

Szczególnie korzystna jest grupa produktów kondensacji pochodna komponentów B zawierająca 2 pierścienie benzenu połączone mostkiem.

W tej serii ważne są mieszane kondensaty komponentów B, będące pochodnymi dwufenylo eteru lub siarczku dwufenylo z solami dwufenyloamino-4-dwuazoniowymi, a przede wszystkim z solami 3-alkoksy-dwufenylo-amino-4-dwuazoniowymi.

Kondensaty te charakteryzują się wysoką światłoczułością, a kondensaty otrzymane z soli 3-alkoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowych, charakteryzują się jednocześnie niezwykle wysoką odpornością na przechowywanie.

Odpowiednie produkty kondensacji, wytwarza się bardzo łatwo i w umiarkowanych warunkach.

W przeciwieństwie do znanych żywic dwuazowych, nowe produkty kondensacji w wielu przypadkach bardzo łatwo dają się wydzielać z roztworu wodnego, przez dodanie kwasu chlorowodorowego lub roztworu soli kuchennej pod postacią chlorków lub analogicznie bromków. Z tego względu nowe produkty kondensacji można korzystnie zastosować w tych przypadkach, w których halogenki znanych żywic dwuazowych, wydzielone w trudny sposób, używane były do wytwarzania rastrowych form drukarskich.

Chlorki można łatwo zamienić w sole kwasów o niskiej lotności, na przykład w ortofosforany, które można otrzymać bezpośrednio, na przykład przez kondensację fosforanów dwuazoniowych w kwasie fosforowym.

Wynalazek jest zilustrowany za pomocą następujących serii typów związków i pojedynczych związków, które korzystnie stosuje się jako komponenty B, dla wytworzenia produktów kondensacji sposobem według wynalazku.

Następujący wykaz kompensatów B stanowi klasyfikację. W każdym przypadku cechą charakterystyczną jest podstawnik aktywujący kondensację. Kiedy występują dwa lub więcej różnie aktywujących podstawników, przynależność do danej grupy jest dokonywana przykładowo.

Pewną ilość niepodstawionych aromatycznych izo- i heterocyklicznych związków podano przedtem jako komponenty B.

W niektórych przypadkach możliwe jest również zastosowanie komponentów B podstawionych tylko deaktywującymi podstawnikami. Przykłady tego znajdują się w pierwszej grupie wykazu.

Korzystnie stosuje się związki wykazane w następujących grupach, to znaczy związki typu B zawierające co najmniej jeden aktywujący podstawnik albo nie zawierające żadnych innych podstawników.

Związki aromatyczne podstawione tylko grupami deaktywującymi: 2-chloro-naftalen, kwas naftaleno-2-fosfonowy, kwas antraceno-2-karboksylowy, kwas pireno-4-sulfonowy, amid kwasu antraceno-2-sulfonowego.

Aminy aromatyczne i ich produkty acylowania: Anilina, benzanilid, acetanilid, anilid kwasu p-toloueno-sulfonowego, 3,5-dwumetylo-anilina, 2-metylo-anilina, 3-etylo-anilina, N-metylo-anilina, 3-metylo-N-etylo-anilina, N,N-dwumetylo-anilina, 3-chloro-anilina, 4-etoksy-anilina, N-metanosulfonylo-3-etoksy-anilina, 3-metoksy-anilina, 3-metoksy-N,N-dwumetylo-anilina, 3-etylmerkpto-anilina, dwufenyloamina, 4-metylo-dwufenyloamina, 4-heksyloksy-dwufenyloamina, 4-chloro-dwufenyloamina, 4-amino-dwufenyloamina, 3,4'-dwumetoksy-3-metylo-dwufenyloaminy, 4'-bromo-2,5-dwuetoksy- dwufenyloamina, 4-nitro-dwufenyloamina, amid kwasu dwufenylo-amino-4-sulfonowego, N-metylo-dwufenyloamina, N-benzyl-dwufenyloamina, 4-metoksy-N-benzyl-anilina, m-fenylo-dwuamina, N,N'-dwubutyrylo- m-fenylo-dwuamina, 1-metylo-fenylo-dwuamina-/3,5/, 4-amino-dwu-fenyl, 3-amino-dwufenylometan, 1-amino-naftalen, 2-dwumetyloamino-naftalen, 6-acetamino-2-metoksy-naf-talen, 2,6-dwuamino-naftalen, 2-amino-antracen, 3-amino-piren, 3-dwumetyloamina-piren, 2-anilinopirydyna, 3-amino-karbazol, tlenek 3-dwumetyloaminodwufenylenu, eter 4-amino-dwufenyloowy, siarczek 4-amino-dwu-fenyloowy.

Fenole, to znaczy związki, których grupa OH jest połączona bezpośrednio z izocyklicznym lub heterocyklicznym pierścieniem aromatycznym, i które mogą zawierać jeden lub więcej aromatycznych pierścieni. Te pierścienie mogą zawierać pewne dodatkowe podstawniki z założeniem, że co najmniej jedna pozycja zdolna do kondensacji jest utrzymana w cząsteczce.

Przykłady a) Fenole o ogólnym wzorze $\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{-R}_9/\text{s}$, w którym R_9 oznacza jednowartościowy rodnik, a s oznacza liczbę 0–4.

Przykładami kombinacji R_9 i s są:

R_9	s	izomery
Rodnik alkilowy (1–3 atomów węgla)	1–4	wszystkie
Rodnik alkilowy (1–10 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Halogen (F, Cl, Br)	1–2	wszystkie
Rodnik aralkilowy, jeżeli potrzeba podstawiony (7–20 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Rodnik aryłowy, jeżeli potrzeba podstawiony (6–20 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Rodnik alkoksy i alkilmerkpto – (1–3 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Rodnik alkoksy, aryłmerkpto i aralkoksy jeżeli potrzeba podstawiony (4–10 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Rodnik aryloksy, aryłmerkpto – jeżeli potrzeba podstawiony (6–20 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Rodnik alkiloaminowy, dwualkiloaminowy (1–4 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Rodnik aryloaminowy (6–10 atomów węgla)	1–2	wszystkie
Rodnik aryl – SO_2 -, (6–14 atomów węgla)	1	najkorzystniej w pozycja para do grupy OH
SO_3H , PO_3H_2 , AsO_3H_2 COOH , NO_2 i odpowiednie estry i amidy	1	najkorzystniej w pozycji para do grupy OH

Specyficznymi przedstawicielami są: fenol, 2-hydroksy-metylobenzen, 4-hydroksy-cykloheksylobenzen, 4-hydroksy-III,rz.-butylobenzen, 2-hydroksy-1,4-dwuetylo-benzen, 3-hydroksy-4-izopropyl-1-metylo-benzen, 3-hydroksy-1,2,4,5-czterometylo-benzen, 4-fluoro-fenol, 3-jodo-fenol, 2,5-dwuchloro-fenol, 4-hydroksy-dwu-

fenylometan, 4-hydroksy-kumen, 4-hydroksy-dwufenyl, 4'-hydroksy-2,4-dwumetylodwufenyl, kwas 4-hydroksy-dwufenylometano-4'-sulfonowy, 3-hydroksy-1,4-dwumetoksy-benzen, 6-hydroksy-1,3-dwuetoksy-benzen, eter 4'-hydroksy-fenilo-/2,4-dwumetoksy/-benzylowy, eter 4'-hydroksy-2,4,6-trójmetylodwufenylowy, eter 4-hydroksy-dwufenylowy, eter 4'-hydroksy-fenilo-/2,4-dwubutoksy/-naftylowy-/1/, siarczak 3'-hydroksy-4-metylo-dwufenylowy, 4-amino-fenol, 3-benzoiloamino-fenol, 3-benzenosulfonyloamino-fenol, 2-etyloamino-fenol, 3-dwumetyloamino-fenol, 4'-hydroksy-fenilo-/2-metylo-fenilo/-sulfon, kwas fenolo-4-sulfonowy, kwas fenolo-4-karboksylowy, kwas fenolo-2-karboksylowy, ester metylowy kwasu fenolo-4-karboksylowego, dwuetyloamid kwasu fenolo-3-karboksylowego, 4-hydroksyacetofenon, 4-hydroksy-benzofenon, kwas 4-hydroksy-cynamonowy, amid kwasu 3-hydroksy-cynamonowego, 4-hydroksybenzylideno-acetofenon.

b) Fenole, w których grupa fenolowa OH jest w wielopierścieniowym aromatycznym systemie. Przedstawicielami są: 2-hydroksy-naftalen, 5-hydroksy-2,6-dwumetylo-naftalen, 4-hydroksy-2-metoksy-naftalen, 4-hydroksy-1-butoksy-naftalen, amid kwasu 2-metoksy-naftaleno-6-sulfonowego, 5,7-dwuchloro-1-hydroksy-naftalen, kwas 2-hydroksy-naftaleno-6-sulfonowy, anilid kwasu 2-hydroksy-naftaleno-3-karboksylowego, naftosulfon, 1-hydroksy-fenantren, 2-hydroksy-antracen, 1-hydroksy-antrachinon, 4-hydroksy-piren, 2,6-dwuacetoksy-naftalen.

c) Wielowartościowe fenole, na przykład: 1-3-dwuhydroksy-benzen, 1,3-dwubenzoiloksy-benzen, 4,4'-dwuhydroksy-dwufenylometan, 2,2-bis-/4-hydroksy-3-metylo-fenilo/-propan, bis-/4-hydroksy-fenilo/-sulfon, 4,4'-dwuhydroksy-benzofenon, eter 4,4'-dwuhydroksy-3,3'-dwuchlorodwufenylowy, 1,5-dwuhydroksy-naftalen.

Tiofenole. Zamiast fenoli, możliwe jest użycie odpowiednich tiofenoli. Ale fenole są o wiele lepsze od tiofenoli, ponieważ między innymi tiofenole są bardzo drogie, posiadają tendencję do reakcji ubocznych, a wiele z nich ma nieprzyjemny zapach. Etery fenoli i tiofenoli i aromatyczne węglowodory.

Przydatne są na przykład etery alkilowe, aralkilowe i aryłowe związków podanych pod „fenole” i „tiofenole”. Aromatyczne węglowodory przydatne są do kondensacji wtedy, gdy są one podstawione w aromatycznym pierścieniu grupami alkilowymi, aryłowymi, aralkilowymi.

W przypadku tej grupy związków, należy wziąć pod uwagę, że grupy eterowe tioeterowe i alkilowe wywierają na pierścień mniejszy efekt aktywujący do kondensacji, niż czynią to grupy fenolowe OH lub SH. Konsekwentnie, podstawienie tej grupy związków przez podstawniki deaktywujące nie jest możliwe w takim zakresie jak w przypadku fenoli.

Pojedynczy przedstawiciele tej grupy związków są następujące (patrz również poprzednie grupy, gdzie grupy eterowe, tioeterowe lub alkilowe występują oprócz innych, aktywujących podstawników): metoksybenzen, 2-metoksy-1-metylo-benzen, 2-etoksy-1,4-dwuetylo-benzen, 4-metoksy-metylobenzen, 2-metoksy-dwufenyl, 1,3-dwuetoksy-benzen, kwas 4-metoksy-cynamonowy, 3,5-dwuetoksy-benzylidenoacetofenon, dwuacetamid rezorcymy, 1,4-dwumetoksy-benzen, 1,2,4-trójmetoksy-benzen, 2-fenoksy-etanol i jego eter metylowy, kwas fenoksyoctowy, amid kwasu fenoksyoctowego, kwas fenoksymetylofosfonowy, kwas 4-metylo-fenoksymetylofosfonowy, kwas 4-III.rz.-butylo-fenoksymetylofosfonowy, kwas 4-chlorofenoksymetylofosfonowy, eter fenyloglicydylowy i jego produkty reakcji w kwaśnym środowisku kondensacyjnym, 4-metoksy-dwufenyl, 3-/4-metoksy-fenilo/-dwufenyl, eter dwufenylowy, eter 3,2'-dwumetylo-dwufenylowy, eter 3,3'-dwuchloro-dwufenylowy, 4,4-dwubutoksy-dwufenylometan, 4,4'-dwumetoksy-dwufenyl, eter 4,4'-dwubutoksy-dwufenylowy, eter 2,4-dwumetoksy-5-metylo-dwufenylowy, eter 3-bromo-4-metoksy-dwufenylowy, eter 2-izopropyl-5-metylo-dwufenylowy, 4,4'-dwumetoksy-dwufenylometan, eter 3-fenilo-dwufenylowy, eter 4-chloro-dwufenylowy, eter bis-dwufenyl-/4,4/owy, eter fenilo-naftyl-/1/-owy, eter dwu-/naftyl-/1/-owy, 1,3-dwumetoksy-benzen, 2,2-bis-/4-fenoksy-fenilo/-propan, 1,2-bis fenoksy-etan, 1,2,3-trój-fenoksy-propan, 1,3-bis-fenoksy-propanol-/2/, amid kwasu 2-metoksy-naftaleno-6-sulfonowego, 2,6-dwumetoksy-naftalen, kwas 2-metoksy-naftaleno-6-sulfonowy, 1-metoksy-fenantren, eter 4-nitro-dwufenylowy, 2-etoksy-antracen, 3-/2,3-dwuhydroksy-propoksy/-piren, 8-metoksy-chinolina, anilid kwasu 1-metoksy-naftaleno-4-karboksylowego, eter 4,4'-bis-etylomerkapto-dwufenylowy, siarczek 4,4-dwumetoksy-dwufenylowy, siarczek 4-fenoksy-dwufenylowy, siarczek 2,4'-dwumetoksy-dwufenylowy, toluen, 1,2-dwumetylo-benzen, 1,3-dwumetylo-benzen, 1,4-dwuetylobenzen, 1,2,5-trójmetylo-benzen, 1,2,4,5-czterometylo-benzen, pięciometylo-benzen, 1,3-dwuizopropyl-1-benzen, 2,6-dwumetylonaftalen, 2-III.rz.-butylo-naftalen, 9,10-dwumetylo-antracen, 1-metylo-7-izopropyl-fenantren, dwufenyl, dwufenylometan, dwubenzyl, stylben, 1-fenilo-naftalen, dwunaftyl-/1,1'/-metan.

Poprzednie związki typu B mają co najmniej jedną pozycję rdzenia w aromatycznym pierścieniu, która może być poddana kondensacji w środowisku kwaśnym. Następujące związki typu B również mogą być kondensowane w przypadku, jeśli nie zawierają żadnych aromatycznych pierścieni, lub też pierścień nie zawierają zdolnych do kondensacji położeń rdzenia, lub jeśli pierścień są zdeaktywowane podstawnikiem.

Ta grupa związków zawiera co najmniej jeden podstawnik, który w czasie kondensacji jest zdolny do reakcji z aktywnym związkiem karbonylowym. Przykładami takich podstawników są: -NH-CO-NH_2 , -NH-CS-NH_2 , -CO-NH_2 , -CO-NH-alkil , $\text{-SO}_2\text{NH}_2$, $\text{-SO}_2\text{-NH-alkil}$, -NH-CO-NH-alkil , -CN , $\text{-SO}_2\text{-NH-CO-NH}_2$ i grupy aminowe bezpośrednio przyłączone do aromatycznych, szczególnie do aromatyczno-heterocyklicznych pierścieni.

Podstawniki te, mogą być oczywiście, także przyłączone do aromatycznego pierścienia, który jest zdolny do kondensacji przez właściwe podstawienie. W konsekwencji kondensacja może mieć miejsce w pierścieniu, jak również przy pierwszym wymienionym podstawniku.

Przykładami tej ogólnej grupy związków są: mocznik, tiomocznik, etylenomocznik, N,N,—dwyetylenomocznik, glioksalodwuureina, oksamid, dwuamid kwasu bursztynowego, dwuamid kwasu adypinowego, jednoamid kwasu adypinowego, dwuamid kwasu sebacynowego, dwuamid kwasu iminodwuocetowego, dwuamid kwasu dwu-n-eteropropyl-3,3'-dwukarboksylowego, trójamid kwasu cytrynowego, benzamid, dwuamid kwasu tereftalowego, dwuamid kwasu izoftalowego, amid kwasu benzenosulfonowego, dwuamid kwasu m-benzenodwusulfonowego, amid kwasu p-toluenosulfonowego, dwuamid kwasu 2,6-dwu-III.rz.-butylo-naftaleno-1,5- dwusulfonowego, dwunitril kwasu adypinowego, N-etyloamid kwasu p-toluenosulfonowego, amid kwasu 2,4,6-trójmetylobenzenosulfonowego, amid kwasu tetrahydronaftalenosulfonowego, metyloamid kwasu tetrahydronaftalenosulfonowego, (grupa SO_2 w pierścieniu uwodornionym), amid kwasu 3-nitro-benzenosulfonowego, amid kwasu 4-metoksy-benzenosulfonowego, dwuamid kwasu benzeno-1-sulfono-3-karboksylowego, trójamid kwasu benzeno-trójsulfonowego, dwuamid kwasu fenolo-2,4-dwusulfonowego, amid kwasu p-aminobenzenosulfonowego, melamina (jak również i niższe amidy kwasu cyjanurowego), benzoguanamina.

Poprzedni wykaz wymienia najważniejsze grupy związków używanych jako komponenty B, nie ogranicza on jednak możliwości stosowania jako komponentu B, na przykład kwasu cyjanurowego, hydrazydów pochodnych guanidyny, aminopirydyny i tym podobne.

Inne możliwości omówione są w literaturze zajmującej się kondensacją żywic, na przykład: Houben-Woyl, „Methoden der organischen Chemie” 4 wydanie, tom 14/2, strony 193–402, „Polyadditions — bzw. Kondensationsprodukte von Carbonyl — und Thiocarbonylverbindungen”.

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku nie ograniczając jednak jego zakresu.

Dla lepszego zidentyfikowania mieszanych kondensatów, a ponadto dla wyniku analizy elementarnej, przedstawiono stosunek cząsteczkowy — wyliczony z wartości otrzymanych przez analizę — w wielu przykładach, w których związek dwuazowy i komponent B bierze udział w strukturze produktu. Stosunek ten został wyliczony do pewnego stopnia na podstawie uproszczonych założeń. Chociaż stwierdzenia te nie mogą i nie określają dokładnej struktury mieszanych kondensatów, tworzonych sposobem według wynalazku, jednak są one wystarczające dla dokładnej identyfikacji produktów kondensacji, których charakterystyczne właściwości są powtarzalne.

Jak wykazano powyżej, w wielu przypadkach warunki kondensacji, a w szczególności użyte ilości są ważne i nawet konieczne dla dalszej identyfikacji. Przykłady zawierają dokładną informację potrzebną do wytworzenia mieszanych kondensatów.

W przykładach, części wagowe i części objętościowe odnoszą się do siebie jak gramy do mililitrów. Jeśli nie napisano inaczej, procenty są procentami wagowymi. Temperatura określona jest w stopniach Celsjusza. W wartościach analiz N oznacza całkowitą zawartość azotu, a ND oznacza azot grupy dwuazowej.

Normalnie nie zwraca się uwagi na całkowite wysuszenie produktów kondensacji, w związku z tym otrzymane produkty mogły zawierać małe ilości wody lub środków kondensacyjnych. W niektórych przypadkach pewne ilości soli metali mogą być porywane w czasie wytrącania. Natomiast zawartość aktywnych substancji można łatwo stwierdzić analitycznie.

Określenie „nieoczyszczone kondensaty” użyte w przykładach, oznacza zwykle nieoczyszczone mieszaninę kondensacyjną, otrzymaną w czasie kondensacji, którą normalnie zawiera czynnik stanowiący środowisko kondensacji, mogące być rozpuszczalnikiem.

Dla lepszej orientacji, związki dwuazowe $\text{/R}_1\text{-R}_3\text{-pR}_2\text{-N}_2\text{X}$ i komponenty B użyte zgodnie z wynalazkiem do przygotowania mieszanych kondensatów zawartych w materiale reprodukcyjnym, są wymienione w tablicy I, cyfrowo. Odsyłacz w przykładach odnosi się do tych cyfr.

Przykłady od I—XV. W przykładach pokazano dobre, aż do doskonałych właściwości oleofilne 14 naświetlonych nowych produktów kondensacji, naniesionych na powierzchniowo zmydlone podłoże z octanu celulozy, w połączeniu z podwyższoną światłoczułością w porównaniu z czystymi kondensatami formaldehydowymi. Składy produktów kondensacji i stosowanych roztworów oblewniczych są pokazane w tablicy II.

W przypadku czystych wodnych roztworów oblewniczych, oblewu można dokonać za pomocą tamponu z waty, podczas gdy roztwory zawierające w przeważającej mierze organiczne rozpuszczalniki, nanosi się za pomocą wirnika tarczowego. Do suszenia stosowane jest ciepłe powietrze. Po naświetleniu obrazu poprzez

negatyw poddaje się go wywołaniu, na przykład przez potarcie wodą lub jednym ze znanych buforowych roztworów, rozpuszczających w wodzie komponenty sprzęgające, na przykład pirazonami. Następnie materiał powleka się tłustą farbą drukarską. Produkty naświetlone przyjmują wtedy farbę. W wielu przypadkach, jest rzeczą możliwą wzmocnienie obrazu za pomocą lakierów, na przykład zwykłych lakierów emulsyjnych. We wszystkich przypadkach oleofilne właściwości produktów naświetlania nowych kondensatów dwuazowych są lepsze w stosunku do znanych dotychczas kondensatów formaldehydowych odpowiednich związków dwuazowych.

Fakt ten jest udokumentowany przez następujące porównanie: kondensaty formaldehydowe związków dwuazowych 1 i 2, wytworzone w kwasie fosforowym, jak opisano w przykładzie 1 opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3311605 i przykładzie 1 opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3406159, dają takie produkty naświetlania, które wykazują tylko słabą zdolność przyjmowania farby, wtedy gdy są one oblewane i, wyświetlane, jak opisano powyżej.

Przez dodanie kwasu fosforowego do roztworu oblewniczego, otrzymuje się jeszcze słabsze rezultaty. W przeciwieństwie do tego, nowe produkty kondensacji wytworzone w kwasie fosforowym, jak na przykład omówione w przykładach II, III, XI i XV wykazują dobrą, aż do doskonałej podatność powierzchni obrazu na farbę. Dobrych właściwości oleofilnych nie utraci się przez dodanie kwasu fosforowego do roztworów oblewniczych. Roztwory oblewnicze użyte w przykładzie VIII mogą, na przykład zawierać 2 cząsteczki kwasu fosforowego na grupę dwuazową, bez zmniejszenia podatności produktów naświetlonych na farbę drukarską.

W przykładach IV i V, w których nieoczyszczone kondensaty, wytworzone w kwasie fosforowym są stosowane do oblewu bez oddzielania czynników kondensujących. Wykazano to również w tych przykładach, w których podano, dodanie małych ilości komponentu B zgodnie z wynalazkiem wystarcza dla wywołania znacznego efektu. Efekt ten występuje nawet w przypadku dodania tylko 0,15 mola komponentu B na mol związku dwuazowego, jakkolwiek w tym przypadku nie otrzymuje się optymalnych wyników.

Sporządzenie i skład mieszanych kondensatów użytych w przykładach I—XXXV jest dokładnie podane poniżej:

Przykład I. 10,8 części wagowych chlorku 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 2, chlorek, Tablica I) (97%) rozpuszcza się w 16 częściach objętościowych kwasu metanosulfenowego (90%). 1,8 części wagowych paraformaldehydu wprowadza się do roztworu i kondensuje przez 10 minut, utrzymując temperaturę poniżej 30°C. Roztwór, który został sporządzony z 4,3 części wagowych 4-nitro-dwufenyloamino (Składnik B, Nr 6, Tablica I) i 33 części objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego natychmiast dodaje się, mieszając, kroplami, w temperaturze 25°C, i miesza się przez 1,75 godziny. Nieoczyszczony kondensat miesza się bezzwłocznie z 600 częściami objętościowymi wody, przy czym frakcja I mieszanego kondensatu wytrąca się w formie masy żywcowatej. Dla oczyszczenia, masę tę rozpuszcza się w 120 częściach objętościowych eteru jedno-metylowego glikolu etylenowego i wytrąca powtórnie przez wprowadzenie roztworu do 750 części objętościowych izopropanolu. Osad odsąca się i suszy na powietrzu.

Frakcja I: 5,3 części wagowych mieszanych kondensatów pod postacią metylosulfonianu, którego analiza wykazała zawartość 1,5 jednostek 4-nitrodwufenyloaminy na grupę dwuazową (N 11,6%, ND 3,8%, S 4,8%, stosunek atomów 6,08 : 2 : 1,1). Z filtracji pierwszego osadu (Frakcja I), Frakcja II jest otrzymywana przez dodanie chlorku cynku i chlorku sodu, i ta Frakcja II jest powtórnie strącana przez rozpuszczenie jej w wodzie i dodanie chlorku cynku i chlorku sodu. Wydajność: 8,0 części wagowych.

Frakcja II: Mieszany kondensat, który zawiera około 0,5 mola 4-nitro-dwufenyloaminy na mol związku dwuazowego (N 8,2%, ND 4,1%, Cl 29,2%, Zu 5,1%, stosunek atomów 4 : 2 : 5,6 : 0,54).

Przykład II. 14,6 części wagowych 4-metylo-dwufenyloaminy (składnik B, Nr 5, Tablica I) rozpuszcza się w temperaturze 80°C w 120 częściach objętościowych 86,7% kwasu fosforowego. Po ochłodzeniu do temperatury 40°C, wprowadza się 25,8 części wagowych fosforanu-3, -metoksy-dwufenyloaminy-4-dwuazoniowego (dwuazo 2, fosforan, Tablica I), mieszanina miesza się od momentu, aż wszystkie składniki rozpuszczą się i wtedy chłodzi się masę do temperatury pokojowej. W tej temperaturze, roztwór 4,8 wagowych paraformaldehydu w 48 częściach objętościowych 86,7% kwasu fosforowego jest, mieszając, dodawany kroplami i mieszanie kontynuuje się przez 15 godzin. Nieoczyszczony kondensat nie tworzy osadu przy rozpuszczeniu w wodzie.

Dla wytrącania kondensatu, mieszanina reakcyjna najpierw rozcieńcza się z 440 częściami objętościowymi metanolu i dodaje do 6000 części objętościowych izopropanolu. Otrzymaną czystą zawiesinę ogrzewa się do temperatury 40°C i miesza do momentu powstania osadu. Osad odsąca się, dwa razy zawiesza, każdorazowo w 1000 częściach objętościowych izopropanolu, przemywa i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C. Wydajność: 32,5 części wagowych.

Zgodnie z analizą, mieszany kondensat, który jest w postaci kwaśnego fosforanu, zawiera w przybliżeniu 0,75 mola 4-metylo-dwufenyloaminy na mol związku dwuazo (C 48,4%, ND 4,6%, P 10,8%, stosunek atomów: 24,4 : 2 : 2,12).

Sztucznie zmydlane podłoże z octanu celulozy może być równo pokryte mieszaniną kondensacyjną, otrzymaną analogicznie. 20% 4-metylo-dwufenyloamina została zamieniona przez dwufenyloaminę.

Przykład III. Sposób według przykładu II, używając jednak następujących materiałów wyjściowych: 7,3 części wagowych 4-metylo-dwufenyloaminy (składnik B, Nr 5, Tablica I), 80 części objętościowych 86,7% kwasu fosforowego, 25,8 części wagowych fosforanu 3-metoksy- dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 2, fosforan, Tablica I) i 3,6 części wagowych paraformaldehydu w 32 częściach objętościowych 86,7% kwasu fosforowego. 400 części objętościowych metanolu i 5000 części objętościowych izopropanolu jest użyte do wytrącania, i osad przemyciwa się dwukrotnie każdorazowo w 600 częściach objętościowych izopropanolu. Wydajność: 33,2 części wagowych.

Zgodnie z analizą mieszany kondensat w postaci kwaśnego fosforanu zawiera w przybliżeniu 0,42 mola 4-metylo-dwufenyloaminy włączonej w nią na mol związku dwuazo. (C 43,5%, ND 5,1%, P 12,4%, stosunek atomów 19,9 : 2 : 2,2).

Przykład IV. 242 części wagowe chlorku 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 2, chlorek, Tablica I) rozpuszcza się w mieszaninie 265,5 części wagowych 93% kwasu fosforowego i 8,55 części wagowych wody; 29,7 części wagowych paraformaldehydu dodaje się do roztworu. Kondensacja jest zakończona po 48 godzinach w temperaturze 40°C. Mieszaninę reakcyjną dzieli się na trzy jednakowe części. Do każdej z tych części dodaje się kroplami roztwór fenolu zawierający 18,8 części wagowych fenolu (Składnik B, Nr 8, Tablica I) i 4,4 części wagowe wody w ilościach poniżej podanych:

1 : 5,22 p.b.w. = 0,15 mola fenolu na mol związku dwuazowego

1 : 6,97 p.b.w. = 0,20 mola fenolu na mol związku dwuazowego

3 : 8,64 p.b.w. = 0,25 mola fenolu na mol związku dwuazowego

Kondensację kontynuuje się przez 3 godziny po dodaniu roztworu fenolu. Nieoczyszczone kondensaty mają postać czystych roztworów w wodzie.

Przykład V. 6,6 części wagowych paraformaldehydu dodaje się do 63,4 części wagowych 86,7% kwasu fosforowego, mieszając i wtedy dodaje się 46,3 części wagowe chlorku dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 1, chlorek, Tablica I). Po dwu godzinach kondensacji w 40°C, dodaje się 6,2 części wagowych mieszaniny fenol-woda (proporcje wagowe 9 : 1) i kondensację kontynuuje się przez 17 godzin w temperaturze 40°C. Otrzymany w ten sposób nieoczyszczony kondensat tworzy czysty roztwór w wodzie.

Przykład VI. 4,6 części wagowe chlorku dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 1, chlorek, Tablica I) i 3,3 części wagowe kwasu 4-hydroksy-cynamonowego (Składnik B, nr 11, Tablica I) rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 30 częściach objętościowych kwasu metanosulfonowego (90%). Roztwór chłodzi się do temperatury +3°C i wtedy dodaje się powoli w tej temperaturze 1,2 części wagowych paraformaldehydu. Kondensacja trwa przez 30 minut w tej samej temperaturze. W tej fazie surowy kondensat jest zdolny do tworzenia czystego roztworu w wodzie. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się natychmiast chłodząc 10 częściami objętościowymi metanolu. Produkt reakcji wytrąca się przez zmieszanie z 400 częściami objętościowymi izopropanolu. Osad zawiesza się dwukrotnie każdorazowo w 200 częściach objętościowych izopropanolu, osąca i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność: 7,4 części wagowe. Mieszany kondensat metanosulfonianu zawiera 1 mol kwasu 4-hydroksycynamonowego na mol związku dwuazo (C-52,4%, ND 5,1%, S 6,3%, stosunek atomów: 24 : 2 : 1,08).

Przykład VII. 12 części wagowych siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 1, siarczan, Tabela 1) (97,6%) i 5,6 części wagowych 4-nitro-fenolu (Czynnik B, Nr 10, Tabela 1) rozpuszcza się w pokojowej temperaturze w 25 częściach objętościowych 96% kwasu siarkowego. Roztwór chłodzi się raptownie do +5°C i wtedy dodaje się w czasie mieszania, 2,4 części wagowe paraformaldehydu utrzymując temperaturę +5°C do +10°C. Mieszanie kontynuuje się przez 3 godziny w tej temperaturze i wtedy kondensat strąca się pod postacią siarczanu przez wmieszanie mieszaniny do 500 części objętościowych izopropanolu.

Po czterokrotnym przemyciu każdorazowo z 200 częściami objętościowymi izopropanolu osad odsąca się i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 17,1 części wagowych.

Zgodnie z analizą, produkt zawiera kondensat, w którym jest 0,8 mola 4-nitrofenolu na mol dwuazo związku. C 47,0%, ND 5,7%, S 7,7%, stosunek atomów: C : ND : S = 19,25 : 2 : 1,18).

Przykład VIII. 0,78 części wagowych benzenu (Składnik B, Nr 14, Tabela 1) rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych kwasu metanosulfonowego (90%), dodaje się 6,17 części wagowych siarczanu defenylo-4-dwuazoniowego (Dwuazo 1, siarczan, Tabela 1) (95%) i jak tylko cała masa rozpuści się, dodaje się mieszając 1,2 części wagowe paraformaldehydu. Poprzednio przygotowany gorący roztwór (100°C) i 1,78 części wagowych fenantrenu (Czynnik B, nr 15 tabela 1) w 20 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego natychmiast wlewa się do dokładnie wymieszanej mieszaniny i całą masę kondensuje się przez 14 godzin w pokojowej temperaturze. Otrzymuje się nieoczyszczony kondensat tworzący czysty roztwór w wodzie, to znaczy prawdziwy mieszany kondensat.

Znanym sposobem produkt kondensacji może być wytrącony i wyodrębniony jako chlorek, np. przez dodanie nasyconego roztworu soli kuchennej. Wydajność: 4,5 części wagowych. Produkt zawiera małe ilości soli kuchennej. (C 60,7%, N 9,0%, stosunek atomów: 23,6 : 3).

Przykład IX. 11,3 części wagowych mezytylenu (Składnik B, nr 16, Tabela 1) wprowadza się energicznie mieszając w temperaturze $+5^{\circ}\text{C}$ do 100 części objętościowych 80% kwasu siarkowego. Intensywnie mieszając, jednorodną mieszaninę 32,3 części wagowych siarczanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 2, siarczan, Tabela 1) i 6 części wagowych paraformaldehydu wprowadza się w ciągu 20 minut do mieszaniny utrzymując temperaturę w granicach $+12^{\circ}\text{C}$. Po kontynuowaniu mieszania: w czasie 1 godziny w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$ do $+15^{\circ}\text{C}$, mieszaninę wprowadza się natychmiast do 4000 części objętościowych lodowatej wody i wtedy ogrzewa do 60°C , aż do rozpuszczenia całej masy.

Podwójną sól chlorku cynku oddziela się z roztworu oczyszczonego węglem drzewnym w znany sposób przez dodanie chlorku cynku z nadmiaru soli kuchennej. Nieoczyszczony produkt rozpuszcza się w 260 częściach objętościowych dwumetylo-formamidu (po wysuszeniu), filtruje od soli i z powrotem wytrąca przez wmieszanie go do 2000 części objętościowych izopropanolu. Gruntownie wymyty izopropanolem suszony jest pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C . Wydajność 23,2 części wagowe. Zgodnie z analizą, kondensat zawiera około 0,7 mola drugiego składnika na mol związku dwuazowego. (C 56,4%, N 9,4%, stosunek atomów: 21 : 3).

Przykład X. 30 części wagowych 97,6% siarczanu dwufenyloamino-4- dwuazoniowego (Dwuazo 1, siarczan, Tabela 1) i 5,4 części wagowe anizolu (Składnik B, nr 17, Tabela 1) rozprowadza się w temperaturze pokojowej energicznie mieszając w 100 częściach objętościowych 80% kwasu siarkowego. 4,5 części wagowe paraformaldehydu wprowadza się energicznie mieszając w 20°C w ciągu 10 minut i mieszanie kontynuuje się w ciągu jednej godziny w temperaturze pokojowej i potem przez 2 godziny w temperaturze 40°C .

W celu rozdzielenia kondensatu, mieszaninę rozcieńcza się w 120 częściach objętościowych metanolu, dodaje mieszając do 2400 części objętościowych izopropanolu, osad odsąca się i podwójnie myje przez zawieszenie go w 1200 częściach objętościowych izopropanolu. Kondensat suszy się w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 30 części wagowych.

Zgodnie z analizą mieszany kondensat, który jest pod postacią siarczanu, zawiera około 0,5 mola drugiego składnika na mol dwuazo związku (C 51,3%, N 10,70%, stosunek atomów: 16,8 : 3). Alternatywnie, zanieczyszczony kondensat może być poddany obróbce przez rozpuszczenie go w 2000 częściach objętościowych wody i wytrącenie w znany sposób mieszanego kondensatu za pomocą chlorku cynku i chlorku sodu.

Przykład XI. 6,9 części wagowych 2-fenoksy-etanolu (Składnik B, nr 18, Tablica 1) i 16,2 części wagowe fosforanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4- dwuazoniowego, rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 50 częściach objętościowych 86,7% kwasu fosforowego. 3 części wagowe paraformaldehydu dodaje się w czasie mieszania w temperaturze pokojowej i mieszaninę kondensuje się przez 16 godzin w temperaturze 40°C . Nieoczyszczony kondensat, który jest całkowicie rozpuszczalny w wodzie, rozcieńcza się taką samą ilością metanolu, a produkt strąca się przez wmieszanie mieszaniny do 1200 części objętościowych izopropanolu. Osad filtruje się raptownie, myje dwukrotnie przez zawieszenie w 500 częściach objętościowych izopropanolu i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C . Wydajność: 22,7 części wagowych.

Zgodnie z analizą, mieszany kondensat zawiera około 1 mola drugiego składnika na 1 mol związku dwuazowego (C 46,4%, N 7,0%, P 8,7%, stosunek atomów: 23,2 : 3 : 1,68). Podobny produkt kondensacji może być otrzymany przez kondensację przez 16 godzin w temperaturze 40°C następujących materiałów wyjściowych zgodnie z powyżej opisaną metodą:

32,3 części wagowe siarczanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 2, siarczan, Tablica 1), 13,8 części wagowych 2-fenoksy-etanolu (Składnik B, Nr 18, Tablica 1), 60 części objętościowych 86,7% kwasu fosforowego i 6 części wagowych paraformaldehydu. Nieoczyszczony kondensat rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych wody, roztwór filtruje się poprzez aktywny węgiel drzewny, a po podgrzaniu do temperatury 40°C , powoli strąca przez dodanie 50 części objętościowych 50% roztworu chlorku cynku. Osad filtruje się, myje 5% roztworem chlorku sodu i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność: 54 części wagowe.

Zgodnie z analizą, mieszany kondensat zawiera około 1 mola drugiego składnika na mol związku dwuazowego (C 48,0%, N 7,3%, stosunek atomów: 23 : 3).

Przykład XII. 3 części wagowe kwasu fenoksyoctowego (składnik B, Nr 19, Tablica 1) rozpuszcza się mieszając w temperaturze 60°C w 20 częściach objętościowych kwasu metanosulfonowego (90%). Roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej, 4,6 części wagowych chlorku dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 1, chlorek, Tablica 1) rozpuszcza się w mieszaninie i 1,2 części wagowe paraformaldehydu powoli dodaje mieszając. Wzrostu temperatury powyżej 40°C unika się przez chłodzenie od czasu do czasu w łaźni z zimną wodą.

Mieszanie kontynuuje się przez następne 3 godziny w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się nieoczyszczony kondensat, który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Dla oddzielenia mieszanego kondensatu, nieoczyszczoną mieszaninę kondensacyjną rozcieńcza się w 20 częściach objętościowych metanolu i w trakcie mieszania wprowadza się do 400 części objętościowych izopropanolu. Osad filtruje się szybko przez filtr próżniowy, dwukrotnie myje przez zawieszenie go w 150 częściach objętościowych izopropanolu i natychmiast suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°. Wydajność: 6,9 części wagowych.

Zgodnie z analizą, mieszany kondensat, który ma formę metylofulfanianu, zawiera około 1,4 mola drugiego składnika na mol dwuazo związku (C 55,2%, N 7,4%, stosunek atomów: 26,2 : 3).

Przykład XIII. 4,84 części wagowe siarczanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 2, siarczan, Tablica 1) i 3,0 części wagowe dwuamidu kwasu sebacynowego (Składnik B, Nr 26, tablica 1) rozpuszcza się w 30 częściach objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego. Potem dodaje się 0,9 części wagowych paraformaldehydu i masę kondensuje się w temperaturze pokojowej przez 45 godzin. Nieoczyszczony kondensat rozpuszcza się w 300 częściach objętościowych wody, roztwór filtruje przez 1 część wagową węgla drzewnego i kondensat strąca z filtratu przez dodanie 30 części objętościowych 50% roztworu chlorku cynku. Dla oczyszczenia wydzieliny osad powtórnie rozpuszcza się w 500 częściach objętościowych wody i strąca w ten sam sposób. Wydajność 5,9 części wagowych.

Z analizy można przypuszczać, że grupa karbonamidowa została zmydlona do pewnego stopnia. (C 39,3%, N 8,2%, ND 4,02% stosunek atomów: 23,8 : 4,07 : 2).

Przykład XIV. Żywice dwuazowe otrzymuje się w postaci podwójnej soli chlorku cynku, przez kondensację równomolowych ilości Dwuazo 1 siarczanu (tablica 1) i formaldehydu w 80% kwasie fosforowym, analogicznie jak to opisano w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2063631.

Przykład XV. 16,2 części wagowych siarczanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 2, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych 93% kwasu fosforowego. 8,6 części wagowych amidu p-toluenosulfonowego (Składnik B₁, Nr 25, tablica 1) i 22,5 części wagowych 40% wodnego roztworu formaldehydu miesza się oddzielnie i mieszaninę krótko gotuje. Wytrąca się twardy produkt kondensacji. Po grzaniu przez 10 minut na łaźni parowej, masę oziębia się, usuwa się roztwór znajdujący się ponad żywicą. Żywicę myje się poprzez ugniatanie jej z 10 częściami objętościowymi wody. Po usunięciu wody z przemycia żywicę rozpuszcza się w 8 częściach objętościowych gorącego metanolu i otrzymaną mętną mieszaninę wlewa do roztworu dwuazowego, intensywnie mieszając. Po kondensacji przez 2,5 godziny w temperaturze 40°C i pozostawiając mieszaninę na 15 godzin w pokojowej temperaturze, otrzymuje się roztwór, w którym zawieszona jest umiarkowana ilość nierozpuszczalnych białych substancji. Po przesączeniu jej przez plastikowy filtr otrzymuje się czysty kondensat, który tworzy czysty roztwór w wodzie. Filtrat rozpuszcza się w 250 częściach objętościowych wody, i produkt kondensacji wytrąca w postaci twardej masy przez dodanie 210 części objętościowych nasyconego wodnego roztworu soli kuchennej. Masę czyści się przez powtórne wytrącenie pod zmniejszonym ciśnieniem w ten sam sposób i wtedy suszy nad pięciotlenkiem fosforu, w celu otrzymania rozratarłego na proszek stałego produktu. Wydajność: 7,6 części wagowych (C 52,2%, N 11,5%, S 4,5%; stosunek atomów: 21,2 : 4 : 0,685).

Z analizy wynika (należy przypuszczać), że jednostki związku dwuazowego i drugi składnik są obecne w kondensacie w stosunku około L : 0,7.

Przykłady XVI–XVIII ukazują użyteczność innych mieszanych kondensatów jako składników światłoczułych warstw reprodukcyjnych materiałów reprodukcyjnych, przydatnych do sporządzenia form drukarskich do druku offsetowego fotomechanicznym sposobem. Jako podłoża stosuje się folie aluminiowe, uczynione szorstkimi przy pomocy metalowych szczotek i wstępnie poddane obróbce kwasem poliwinylfosfonowym, zgodnie z opisem patentowym St. Zjedn. Am. nr 3220832.

Użyte do oblewu roztwory, jak również szczegóły dotyczące zastosowania mieszanych kondensatów są podane niżej w tablicy 3.

Również w przypadku przykładu XVII warstwa reprodukcją, zawierająca mieszany kondensat posiada wyższą światłoczułość, niż warstwa reprodukcyjna o tej samej grubości lecz zawierająca tylko odpowiadający kondensat formaldehydowy związku dwuazowego lub mieszaninę tego kondensatu formaldehydowego z odpowiednią ilością kondensatu formaldehydowego 4-metylo-dwufenyloaminy.

Sposób wytwarzania kondensatów dwuazowych, zastosowanych w przykładzie XVI–XVIII jest opisany niżej.

Przykład XVI. 6,1 części wagowych 3,5-dwumetylo-aniliny (komponent B, Nr 1, tablica 1) rozpuszcza się w 50 częściach wagowych 80% kwasu siarkowego przez ogrzewanie do temperatury 70°C. Następnie roztwór ochładza się do temperatury pokojowej i po dodaniu 13,8 części wagowych związku dwuazowego,

ochładza się dalej do temperatury 0°C. Trzy części wagowe paraformaldehydu rozpuszcza się w 15 częściach wagowych kwasu siarkowego, dodaje do krystalicznej zawiesiny i otrzymuje klarowny, nieoczyszczony kondensat. Po mieszanii przez pięć godzin w temperaturze pokojowej i pozostawieniu na noc, wprowadza się go do 1000 części objętościowych wody. Osad odfiltruje się, dokładnie przemywa wodą i suszy. Wydajność: 11 części wagowych (C 50,9%, N 12,52, S 10,1%, stosunek atomów: 16,1 : 2 : 1,2).

Analiza wykazuje zawartość około 0,35 mola drugiego komponentu na 1 mol związku dwuazowego.

Przykład XVII. Sposób wytwarzania mieszanego kondensatu jak w przykładzie II.

Przykład XVIII. Sposób wytwarzania mieszanego kondensatu jak w przykładzie XII.

Przykłady XIX–XXIV. Przykłady XIX–XXIV pokazują użycie kilku mieszanych kondensatów dla sporządzenia form do druku płaskiego na podłożach aluminiowych, uczynionych szorstkimi tylko przez użycie metalowych szczotek i nie poddanych żadnej innej wstępnej obróbce. Dalsze szczegóły są pokazane w tablicy 4.

Mieszane kondensaty sporządza się następująco:

Przykład XIX. Roztwór sporządzony jest z 25,2 części wagowych chlorku dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1, chlorek, tablica 1) (92,5%), 18,8 części wagowych fenolu (komponent B, nr 8, Tablica 1) i 40 części objętościowych kwasu octowego. Roztwór wlewa się mieszając, w temperaturze pokojowej, do mieszaniny 200 części objętościowych 36,5% wodnego kwasu chlorowodorowego, 29,6 części wagowych 30,4% wodnego roztworu formaldehydowego i 40 części objętościowych kwasu octowego, lodowatego. Po upływie 1 minuty produkt reakcji strąca się jako lepka masa. Mieszanie kontynuuje się przez 10 minut, wodny roztwór odlewa się, a kondensat ugniata 5 razy z 200 częściami objętościowymi wody.

W celu oczyszczenia, produkt reakcji rozpuszcza się w 360 częściach objętościowych eteru monometylowego glikolu etylenu i strącanie dokonuje się przez wlanie roztworu do 4000 części objętościowych wody z dodatkiem 40 części objętościowych 36,5% wodnego kwasu chlorowodorowego. Osad dokładnie myje się wodą i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem nad pięciotlenkiem fosforu. Otrzymuje się żywicę o głębokim, żółtym odcieniu w ilości 22 części wagowych, która zgodnie z analizą zawiera 2,2% azotu. Stosunek może być w ten sposób obliczony i wynosi około 7 jednostek fenolu na każdą grupę dwuazową.

Przykład XX. 13,6 części wagowych chlorku 4-metoksy- dwufenyloamino-4'-dwuazoniowego: dwuazo 3, chlorek tablica 1) rozpuszcza się z 7,5 częściami wagowymi 4-III rz. butylo-fenolu (komponent B, Nr 9, tablica 1) w mieszaninie 49,1 części wagowych kwasu metanosulfonowego (98%) i 49,1 części wagowych kwasu octowego lodowatego. Roztwór chłodzi się do temperatury +10°C. W tej temperaturze dodaje się, mieszając, w ciągu 10 minut, kroplami, roztwór 3 części wagowych paraformaldehydu w 20 częściach objętościowych 98% kwasu metanosulfonowego. Mieszanie kontynuuje się przez 20 minut w dalszym ciągu w temperaturze +10°C. Mieszaninę ogrzewa się do pokojowej temperatury, miesza przez następną godzinę i ostatecznie ogrzewa do temperatury 40°C w ciągu 10 minut. Mieszaninę należy wmieszać do 1000 części objętościowych wody.

W celu oczyszczenia osad rozpuszcza się w 200 częściach objętościowych etanolu i strącanie dokonuje się w temperaturze 70°C, przez wmieszanie do mieszaniny 50 części objętościowych 36,5% kwasu wodnego chlorowodorowego i 1000 części objętościowych wody. Oczyszczanie powtarza się tym samym sposobem. Otrzymuje się żywicę o głębokim żółtym kolorze w ilości 10,3 części wagowych. Zgodnie z analizą, stosunek kondensacji związku dwuazowego do fenolu wynosi około 1 : 2,1 (C 67,6%, N 6,3%, stosunek atomów C : N = 37,6 : 3).

Przykład XXI. Sporządzanie mieszanego kondensatu dokonuje się tak jak w przykładzie II.

Przykład XXII. 3,03 części wagowych kwasu 3-metylo- fenoksymetylosulfonowego (komponent B, Nr 20, tablica 1) i 9 części wagowych siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (97,6%) (dwuazo 1, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w 36 częściach objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego. Następnie dodaje się powoli, chłodząc, roztwór 14 części wagowych paraformaldehydu w 14 częściach objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego i ostatecznie mieszaninę ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 40°C.

Nieoczyszczony kondensat rozpuszcza się następnie w 1000 częściach objętościowych wody i produkt kondensacji strąca z tego roztworu za pomocą chlorku cynkowego. Wydajność 11,6 części wagowych (C 47,4%, N 9,4%, P 3,3%, stosunek atomów 17,7 : 3 : 0,48).

Mieszany kondensat zawiera około 0,5 mola drugiego komponentu na 1 mol związku dwuazowego.

Przykład XXIII. 8,2 części wagowych 96,2% chlorku 5-metoksy-dwufenylo-amino-4-dwuazoniowego (Dwuazo 3, chlorek, tablica 1) rozpuszcza się w 40 częściach objętościowych 80% kwasu siarkowego. Do tego roztworu dodaje się mieszając, roztwór kwasu 4-chlorofenoksymetylo-fosfonowego (komponent B, Nr 21, tablica 1) w 10 częściach objętościowych N-metylo-pirolidenu, w którym zostały zawieszone 1,4 części wagowe paraformaldehydu.

Po kondensacji przez jedną godzinę w temperaturze 40°C , mieszaninę kondensacyjną miesza się z 1000 części objętościowych izopropanolu, osad odfiltrowuje się pod próżnią, myje się i suszy. Wydajność: 6,4 części wagowe (C 46,1%, N 10,8%, P 1,18%, stosunek atomów: 15,8 : 3 : 0,16).

Produkt kondensacji zawiera około 0,2 mola drugiego komponentu na 1 mol związku dwuazowego.

Przykład XXIV. Sposób taki sam jak w przykładzie XXII, ale materiałami wyjściowymi są: 15,0 części objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego, 3,0 części wagowych dwuazo 1, siarczan (97,6%), 0,6 części wagowych kwasu 4-III rz.-butylo-fenoksymetylofosfonowego (komponent B, Nr 22, Tablica 1), i 0,38 części wagowych paraformaldehydu w 5 częściach objętościowych kwasu metanosulfonowego.

Kondensacja trwa przez 3 godziny w temperaturze 40°C i produkt wydziela się jako podwójna sól chlorku cynkowego. Wydajność: 3,8 części wagowych (C 44,8%, N 9,3%, P 1,9%, stosunek atomów: 16,9 : 3 : 0,28).

Kondensat zawiera około 0,3 mola drugiego komponentu na 1 mol związku dwuazowego.

Przykład XXV i XXVI. Przykłady te pokazują, że w zasadzie nie tylko mieszany kondensat w postaci soli dwuazoniowych, lecz również związki azydków i połączenia dwuazoniowe otrzymywane w reakcji z azydem sodowym lub drugorzędnymi aminami, mogą być użyte jako światłoczułe komponenty warstw reprodukcyjnych i w specjalnych przypadkach, warstw reprodukcyjnych odpowiednich do uzyskania obrazów garbowanych.

Tablica 5 zawiera najważniejsze dane z tych przykładów.

We wszystkich przypadkach, kompozycje oblewa się za pomocą wirnika i następnie suszy się. Po naświetleniu sposobem obrazu, miejsca nienaświetlone usuwa się wodą i po wysuszeniu sieciowym miejsca obrazu są barwione za pomocą wodnego roztworu fioletu krystalicznego. Mieszane kondensaty sporządza się następująco:

Przykład XXV. 5,68 części wagowych kwasu 2-naftalo-6-sulfonowego (sól sodowa 87% komponentu B nr 13) rozpuszcza się w 80 częściach objętościowych kwasu metanosulfonowego (90%), podgrzewając. Roztwór następnie chłodzi się do temperatury 20°C , przy czym najpierw 6,17 części wagowych siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazcl 1, siarczan) i następnie 1,2 części wagowe paraformaldehydu wprowadza się podczas wstrząsania. Po kondensacji, mieszaninę miesza się przez 24 godziny w temperaturze 20°C i wlewa do 1000 części objętościowych wody. Mieszany kondensat wydziela się pod postacią wewnętrznej soli, która jest trudno rozpuszczalna w wodzie, i suszy się.

Wydajność: 7,1 części wagowych. Produkt zawiera związek dwuazowy i kwas sulfonowy o stosunku molowym około 1 : 1. Trudno rozpuszczalny w wodzie mieszany kondensat (wewnętrzna sól) może być przemieniony w całkowicie rozpuszczalny w wodzie azydek, przez działanie azydkiem sodowym, co dowodzi, że jest to właściwy kondensat mieszany. (C 58,2%, N 8,5%, S 6,9%, stosunek atomów: 24 : 3 : 1,06).

Przykład XXVI. 5,58 części wagowych kwasu 2-metoksy-naftaleno- 6-sulfonowego (93,3%, komponent B, Nr 23, tablica 1) rozpuszcza się w 80 częściach objętościowych kwasu metanosulfonowego (90%), ogrzanego do temperatury 60°C . Po ochłodzeniu, 6,17 części wagowych siarczanu dwufenyloamino-3-dwuazoniowego (dwuazo 1, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w roztworze, mieszając, a następnie dodaje się 1,2 części wagowe paraformaldehydu. Po kondensacji mieszaniny przez 20 godzin w pokojowej temperaturze, wlewa się ją do 1000 części objętościowych wody ogrzanej do temperatury 40°C i utrzymuje się w tej temperaturze przez 1,5 godziny. Produkt kondensacji odsącza się pod próżnią, myje przez zawieszenie w wodzie i suszy.

Wydajność 8,2 części wagowych. Zgodnie z analizą produkt, który jest w postaci soli wewnętrznej zawiera związek dwuazoniowy i kwas sulfonowy w stosunku około 1 : 1,1 (N 7,8%, S 6,2%, stosunek atomów 3 : 1,04). Przez działanie wodnym roztworem azydku sodowego, praktycznie nierozpuszczalny w wodzie produkt kondensacji, zamienia się w związek azydowy, który jest rozpuszczalny w wodzie, co dowodzi, że jest to kondensat mieszany.

W celu otrzymania kompozycji do oblewu, użytych w przypadkach XXV i XXVI związek dwuazowy rozpuszcza się w wodzie, reaguje z ilością azydku sodowego wymienionego w tablicy 5 i mieszaninę reakcji dodaje się następnie do roztworu polimeru w pozostałych rozpuszczalnikach.

Przykład XXVII. Wodoodporne papierowe podłoże z hydrofilową matową warstwą tlenku baru, kaolinu i rozdrobnionej krzemionki w utwardzonym alkoholu poliwinylowym, oblewa się przez pocieranie roztworem o składzie podanym poniżej, a potem suszy: 2,0 części wagowo mieszanego kondensatu, opisanego niżej, 0,52 części objętościowej 10 N kwasu chlorowodorowego, 10,0 części objętościowej wody, 50,0 części objętościowych eteru nonemetylowego glikolu etylenu, 50,0 części objętościowych dwumetylo formamidu.

Po naświetleniu sposobem obrazu pod negatywem, materiał wywołuje się w wodnym roztworze, zawierającym 2,2 procent N $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i 2,7 procent chlorku amonowego. W ten sposób otrzymuje się formę drukarską o dobrej zdolności wchłaniania farby drukarskiej.

Użyty kondensat sporządza się następująco.

3,0 części wagowe 3-metoksy-dwufenyloaminy (komponent B, Nr 4, tablica 1) i 3,1 części wagowe 4-chloro-dwufenyloaminy (komponent B, Nr 3, tablica 1) szybko rozpuszcza się w 150 częściach wagowych 80% kwasu siarkowego, ogrzanego do temperatury 80°C. Kiedy wszystkie komponenty zostaną rozpuszczone, mieszaninę szybko chłodzi się do temperatury +30°C i następnie rozpuszcza się w niej 14,7 części wagowe siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1, siarczan, tablica 1).

Następnie dodaje się roztwór 2,4 części wagowych paraformaldehydu w 25 częściach objętościowych 80% kwasu siarkowego, kroplami, w temperaturze pokojowej, a gdy temperatura podniesie się powyżej temperatury 25°C – ochładza się. Po kondensacji przez 1 godzinę w temperaturze 40°C, otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie nieoczyszczony kondensat. Rozpuszcza się go w 50 częściach objętościowych izopropanolu, osad odsąca się pod ciśnieniem, dwa razy myje przez zawieszenie w 500 częściach objętościowych izopropanolu i ostatecznie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C. Wydajność 17,5 części wagowe.

Zgodnie z analizą, mieszany kondensat (siarczan) zawiera około 0,26 mola 3-metoksy-dwufenyloaminy i około 0,08 mola 4-chlorodwufenyloaminy na 1 mol związku dwuazo (C 50%, N 11%, Cl 0,7%, OSH₃ 1,9%, S 9,5%, stosunek atomów: 68 : 12,0 : 0,32 : 1 : 4,84).

Przykład XXVIII. Mieszany kondensat sporządza się sposobem podanym poniżej:

3,42 części wagowe 2-dwumetyloamino-naftalenu (komponent B, Nr 7, tablica 1) i 6,17 części wagowe 95% siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w 40 częściach objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego. Do roztworu dodaje się powoli 1,2 części wagowe paraformaldehydu podczas wstrząsania w temperaturze pokojowej. Po kondensacji przez 50 godzin w temperaturze pokojowej, mieszaninę rozcieńcza się z 300 częściami objętościowymi wody i kondensat strąca się w temperaturze 80°C przez dodanie 50 części objętościowych 50% wodnego roztworu chlorku cynku. Po schłodzeniu do temperatury 20°C, kondensat wydziela się przez rozpuszczenie w 300 częściach objętościowych wody w temperaturze 50°C, ponownie strąca przez dodanie 30 części objętościowych wspomnianego wyżej roztworu chlorku cynku, odsąca i suszy. Wydajność: 94 części wagowe.

Zgodnie z analizą otrzymany kondensat zawiera około 0,6 mola aminy na 1 mol związku dwuazowego. (N 9,2%, ND 5,1%, stosunek atomów 3,61 : 2).

Przykład XXIX: Mieszany kondensat sporządza się niżej podanym sposobem:

13,8 części wagowych kwasu 4-hydroksy-benzoesowego (komponent B, Nr 12, tablica 1) rozpuszcza się w temperaturze 40°C w mieszaninie składającej się ze 100 części objętościowych 90% kwasu siarkowego i 40 części objętościowych 96% kwasu siarkowego. Roztwór szybko chłodzi się do temperatury pokojowej, następnie rozpuszcza się w nim 30 części wagowych 97,6% siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazol, siarczan, tablica 1) i chłodzenie kontynuuje się do temperatury +5°C–10°C. W tej temperaturze dodaje się ostrożnie roztwór 6 części wagowych paraformaldehydu w 20 częściach objętościowych 90% kwasu siarkowego kroplami. Mieszanie kontynuuje się przez 30 minut w tej samej temperaturze i następnie mieszaninę wlewa się do 1000 części objętościowych lodowatej wody. Osad strąca się, zawiesza się w 500 częściach objętościowych wody, odciąga się ponownie i suszy. Wydajność 46,6 części wagowych.

Zgodnie z analizą kondensat zawiera kwas 4-hydroksy-benzoesowy i związek dwuazowy o przybliżonym stosunku molarnym 1 : 1 (C 49,7%, N 8,5%, ND 5,6%, S 6,9%, stosunek atomów: C : N : ND : S = około 20,7 : 3 : 2 : 1,08).

Przykład XXX. Mieszany kondensat sporządza się jak opisano poniżej:

7,33 części wagowe siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w 90% kwasie metanosulfonowym. Następnie 2,1 części wagowe dwubenzofuranu (komponent B, Nr 24, tablica 1) rozpuszcza się w 35 częściach objętościowych kwasu octowego lodowatego, a 3,75 części wagowych 30% wodnego roztworu formaldehydu w 5 częściach objętościowych kwasu octowego lodowatego. Te dwa roztwory kwasu octowego łączy się i dodaje się kroplami, mieszając, do roztworu dwuazowego sporządzonego poprzednio. Mieszaninę miesza się przez 4 godziny w temperaturze 40°C. Po pozostawieniu przez 36 godzin w temperaturze pokojowej, nieoczyszczony kondensat, rozpuszczalny w wodzie bez pozostawienia żadnego osadu, należy wmieszać w 1250 części objętościowych izopropanolu. Zawiesinę uzyskaną w ten sposób miesza się w temperaturze 40°C, dopóki osad nie osiadzie po wyłączeniu mieszkadła. Osad odsąca się przez odessanie, myje się dwukrotnie w 250 częściach objętościowych izopropanolu za każdym razem z zawiesiną i potem suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 5,9 części wagowych.

Zgodnie z analizą mieszany kondensat zawiera około 1 mola dwubenzofuranu na 1 mol związku dwuazowego (C 60,8%, N 8,1%, S 6,1%, stosunek atomów: 26 : 3 : 1).

Przykład XXXI. Mieszany kondensat sporządza się sposobem podanym poniżej: 4,6 wagowe

siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego-dwuazo 1 i 2,2 części wagowe 3-amino-pirenu, komponent B nr 35 rozpuszcza się stopniowo podgrzewając w 30 częściach objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodaje się mieszając 0,75 części wagowej paraformaldehydu. Po mieszanii przez 3,5 minuty, nieoczyszczony produkt natychmiast wprowadza się do kwasu solnego w temperaturze 90°C (200 części objętościowych wody i 100 części objętościowych 18% kwasu solnego). Po szybkim chłodzeniu w lodowatej kąpeli, osad filtruje się przez oddessanie, myje się 0,5 N kwasem chlorowodorowym i suszy. Wytajność: 4,8 części wagowe.

Zgodnie z analizą produkt ma stosunek atomów C : N = 31,4 : 4, przy czym dwuazowy kondensat ma stosunek 17,3 : 4, na jeden kondensat aminy, stosunek 68 : 4 (C 65,1%, N 9,7%).

8,5 części wagowych 2-fenylo-amino-pirydyny (komponent B, nr 36) rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych 80% kwasu siarkowego w temperaturze nie przekraczającej 33

Przykład XXXII. Mieszany kondensat sporządza się następująco.

8,5 części wagowych 2-fenylo-amino-pirydyny (komponent B, nr 36) rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych 80% kwasu siarkowego w temperaturze nie przekraczającej 33°C. Roztwór chłodzi się do temperatury 15–20°C i w ciągu 15 minut dodaje się, mieszając, mieszaninę 15 części wagowych 97,6% siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1) i 3 części wagowe paraformaldehydu. Masę miesza się przez następne 3 godziny w temperaturze pokojowej i pozostawia przez 14 godzin. W celu wydzielienia mieszanego kondensatu rozcieńcza się go, chłodząc z 70 częściami objętościowymi metanolu i miesza z 700 części objętościowe izopropanolu. Produkt odfiltruje się odesaniem, zawiesza i dwukrotnie myje w 500 częściach objętościowych izopropanolu. Wydajność: 25,6 części wagowych tak jak siarczanu.

Zgodnie z analizą, produkt zawiera około 0,8 mola drugiego komponentu na mol związku dwuazowego. (N 10,4%, ND 4,6%, stosunek atomów: 4,52 : 2).

Przykład XXXIII. Mieszany kondensat dwuazowy sporządza się sposobem podanym poniżej: 1,29 części wagowych fosforanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowego-dwuazo 2 rozpuszcza się w 22,8 częściach wagowych 86% kwasu fosforowego. Dodaje się energicznie mieszając w temperaturze pokojowej, najpierw 0,36 części wagowych paraformaldehydu i natychmiast potem 0,68 części wagowej (komponent B, nr 37) tiofenu. Mieszaninę miesza się przez 3 godziny w temperaturze pokojowej, następnie pozostawia na noc. Wyłączając nieznaczny osad żywicy na mieszkadle, nieoczyszczony kondensat jest klarowny i tworzy roztwór w wodzie. Używa się go w takiej postaci w celu sporządzenia roztworu do oblewu.

Przykład XXXIV. 32,3 części wagowych siarczanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4- dwuazoniowego (dwuazo 2, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w 200 częściach wagowych 86% kwasu fosforowego. Energicznie mieszając dodaje się 8,5 części wagowych stopnionego eteru dwufenyloowego (komponent B, nr 27, tablica 1) i następnie dodaje się porcjami w ciągu 10 minut. 3,0 części wagowych paraformaldehydu. Po kondensacji przez 1,5 godziny w temperaturze pokojowej i 15 godzin w temperaturze 40°C, mieszaninę wlewa się do wody i nierozpuszczalne w wodzie komponenty usuwa się przez dodanie węgla drzewnego. Przez dodanie nasyconego roztworu soli kuchennej do wodnego roztworu, produkt kondensacji strąca się w postaci chlorku i jest ponownie strącany za pomocą roztworu soli z wody. Wydajność po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem: 18,3 części wagowych (C 54,2%, N 10,2%, stosunek atomów: 18,55 : 3).

Z analizy można przypuszczać, że związek dwuazowy i drugi komponent są zawarte w kondensacie w stosunku molowym około 1 : 0,4. Średni ciężar molekularny barwników azowych, wyprodukowanych z 1-fenylo-3-metylo-pirazolonu-5/, wynosi 1611.

Przykład XXXV: 32,3 części wagowe siarczanu 3-metoksy-dwufenyloamino-4- dwuazoniowego (dwuazo 2, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w 180 częściach objętościowych 93% kwasu fosforowego. Oddzielnie, 17 części wagowych eteru dwufenyloowego (komponent B, Nr 27, tablica 1) rozpuszcza się w 34 częściach wagowych kwasu octowego lodowatego. Podczas mieszania ostatni roztwór wlewa się razem z 45 częściami wagowymi 40% wodnego roztworu formaldehydu do roztworu związku dwuazowego. Mieszaninę miesza się przez 6,5 godziny bez dodatkowego ogrzewania i pozostawia przez noc. Bardzo mętny, nieoczyszczony kondensat wprowadza się do 1000 części objętościowych wody. Następnie ekstrahuje się go przez wstrząsanie z eterem i podaje działaniu węgla drzewnego, aż otrzyma się klarowny przesącz. Kondensat wydziela się z przesącza dodaniem chlorku cynku i zwykłej soli. Wydajność: 27 części wagowych (C 47,5%, N 8,1%, stosunek atomów: 20,6 : 3). Znaczący to, że mieszany kondensat ma nadmiar zawartości 7,6 gramoatomu węgla na 1 mol związku dwuazowego.

Produkty kondensacji, sporządzone zgodnie z przykładami XXXIV i XXXV dają formy drukarskie o dobrej zdolności pochłaniania farby drukarskiej, gdy są użyte jak opisano szczegółowo w przykładach I–XXXV.

Przykład XXXVI. 30,9 części wagowych siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1, siarczan, tablica 1) (95%) i 14,4 części wagowych dwuamidu kwasu adypinowego (komponent B, Nr 28, tablica 1) miesza się i mieszaninę rozpuszcza w 200 częściach objętościowych 90% kwasu metano sulfonowego. Dodaje

się 6 części wagowych paraformaldehydu, mieszając w ciągu 10 minut i mieszaninę kondensuje się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Nieoczyszczony kondensat rozpuszcza się w 750 częściach objętościowych wody z rozpuszczonymi 25 częściami wagowymi chlorku cynku (bezwodnego), a podwójną sól chlorku cynku produktu kondensacji strąca się przez dodanie 10 części objętościowych 36,5% kwasu chlorowodorowego. Produkt odsącza się, myje 300 częściami objętościowymi 2N kwasu chlorowodorowego wodnego i suszy w temperaturze $+35^{\circ}\text{C}$. Wydajność: 45,2 części wagowe. Zgodnie z analizą produkt kondensacji zawiera około 0,5 mola amidu kwasowego na 1 mol związku dwuazowego.

Przykłady XXXVII–XLII. W każdym z następnych przykładów 0,74 części wagowych siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1, siarczan, tablica 1), (2,5 milimoli) rozpuszcza się w 90% kwasie metanosulfonowym ażeby otrzymać 5 części objętościowych roztworu. Każdy drugi komponent (2,5 milimoli) miesza się z 0,5 częścią objętościową 30% wodnego roztworu formaldehydowego, mieszaninę ogrzewa się przez kilka sekund na łaźni parowej i następnie rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości organicznego rozpuszczalnika, jeżeli konieczne – podczas ogrzewania.

Półowę roztworu drugiego komponentu wprowadza się następnie, mieszając, w uprzednio sporządzony roztwór dwuazowy (seria prób a). Drugą półowę roztworu drugiego komponentu dodaje się do 5 części objętościowych 90% kwasu metanosulfonowego (seria prób b – formularz prób). Po pozostawieniu przez około 20 godzin, powstałe mieszaniny reakcji są na początku oceniane wizualnie, a następnie poddane następnej obróbce.

Mieszaniny kondensacyjne prób b) rozpuszcza się z wodą i następnie uwalnia się z osadu i mętności przez dodanie niewielkiej ilości węgla drzewnego i odsącza się. W ten sposób otrzymane klarowne roztwory nie wytwarzają osadów podczas dodawania nasyconego roztworu NaCl lub roztworu chlorku cynku.

Roztwory otrzymane przez serie prób a) przykłady XXXVIII–XLII klaruje się, jeśli to konieczne, węglem drzewnym (przykłady XXXVIII, XXXIX, XLI i XLII) i później miesza z nasyconym roztworem soli kuchennej i chlorku cynku.

Podwójne sole kondensatów wytrącające się z halogenkami metali wydziela się, suszy i poddaje analizie.

Wyprodukowany zgodnie z przykładem XXXVII osad rozpuszcza się w ciepłej wodzie, ponownie strąca się dodaniem kwasu chlorowodorowego, wydziela się, suszy i poddaje analizie w tej postaci.

Z następujących wyników analizy, w kombinacji z wyszczególnionymi wyżej wynikami wizualnej obserwacji, można stwierdzić, że utworzyły się mieszane kondensaty. Ponadto wynik analizy wydaje się wskazywać w niektórych przypadkach na pewne, częściowe zmydlenie drugiego komponentu podczas kondensacji.

Przykład XLIII. 15,5 części wagowych siarczanu dwufenyloamino-4-dwuazoniowego (dwuazo 1, siarczan, tablica 1) rozpuszcza się w 100 częściach objętościowych 80% kwasu siarkowego. Mieszając mieszaniny 6,9 części wagowych 2-fenoksy-etanolu (komponent B, Nr 18, tablica 1), 14,8 części wagowych 50% wodnego roztworu kwasu glioksalowego i 2 części objętościowych kwasu octowego lodowatego wlewa się do tego roztworu, przy czym temperatura wzrasta do 58°C w ciągu krótkiego okresu czasu. Ochładzając przez 4 minuty, zmniejsza się ją do 40°C . Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej, miesza się przez 5 godzin w tej samej temperaturze i pozostawia na kilkanaście godzin. Otrzymuje się klarwoną mieszaninę kondensacyjną. Po dodaniu 350 części objętościowych wody, produkt kondensacji strąca się, odsącza, starannie przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 21,1 części wagowych zielonkawo-brązowego proszku, który jest prawie nierozpuszczalny w roztworach wodnych i w organicznych rozpuszczalnikach (C 56,0%, N 7,0%, stosunek atomów: 28 : 3).

Ponieważ przez kondensację fenoksyetanolu z kwasem glioksalowym w określonych warunkach otrzymuje się kondensat o względnie dobrej rozpuszczalności w wodzie, który będąc wielokwasem, działa strącająco na sole dwuazoniowe, niemożliwe więc jest istnienie tego osadu w wydzielonym produkcie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków światłoczułych, będących produktami kondensacji o ogólnym wzorze 1, w którym człon posiadający wolne wartości /C-/ są zawsze połączone z członami nie wykazującymi wartościowości i w którym R_A i R_B oznaczają atomy wodoru lub reszty węglowodorowe, X oznacza anion soli dwuazoniowej, p oznacza liczbę całkowitą 1–3, R_1 oznacza grupę arylową o 6–15 atomach węgla lub aromatyczną grupę o 4–12 atomach węgla, które to grupy zawierają co najmniej jedną niepodstawioną pozycję lub co najmniej jeden podstawnik zdolny do kondensacji z formaldehydem, R_2 oznacza grupę arylenową typu benzenu lub naftalenu, R_3 oznacza pojedyncze wiązanie lub grupy, takie jak $-\text{CH}_2/\text{q}-\text{NR}_4-$, $-\text{CH}_2/\text{q}-\text{NR}_4-\text{CH}_2/\text{r}-\text{NR}_5-$, $-\text{O}-\text{CH}_2/\text{r}-\text{NR}_4-$, $-\text{S}-\text{CH}_2/\text{r}-\text{NR}_4-$, $-\text{O}-\text{R}_6-\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{NR}_4$ lub $-\text{SO}_2-\text{NR}_4-$, w których q oznacza liczbę 0–5, r oznacza liczbę 2–5, R_4 oznacza atom wodoru, grupę alkilową o 1–5 atomach

węgla, aralkilową o 7–12 atomach węgla lub arylową o 6–12 atomach węgla, R_5 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1–5 atomach węgla, R_6 oznacza grupę arylenową o 6–12 atomach węgla, B oznacza rodnik związku wolnego od grup dwuazoniowych, takiego jak fenole o 6–20 atomach węgla, etery fenolowe lub aromatyczne tioetery o 7–20 atomach węgla każdy, aromatyczne węglowodory o 6–15 atomach węgla, aromatyczne heterocykliczne związki o 5–15 atomach węgla lub amidy kwasów organicznych o 2–18 atomach węgla, m i n oznaczają liczby całkowite i k i l oznaczają liczby całkowite lub zero przy czym stosunek m do n wynosi 0,01 : 1–50 : 1, z n a m i e n n y t y m, że co najmniej jeden związek o wzorze $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie i co najmniej jeden związek B o podanym wyżej znaczeniu poddaje się reakcji ze zdolnym do kondensacji związkiem karbonylowym o wzorze R_A-CO-R_B , w którym R_A i R_B mają wyżej podane znaczenie, w silnie kwaśnym środowisku.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako środowisko kondensacji stosuje się stężony kwas.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako środowisko kondensacji stosuje się kwas fosforowy, metanosulfonowy lub siarkowy o stężeniu 70–100%.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się w temperaturze 10–50°C.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako aktywny związek karbonylowy stosuje się formaldehyd.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że otrzymuje się związek, w którym stosunek m do n wynosi 0,1 : 1–20 : 1.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związek o wzorze $/R_1-R_3-/pR_2-N_2X$ stosuje się związek o wzorze 2, w którym R_{10} , R_{11} i R_{12} oznaczają atomy wodoru, chlorowca, grupy alkilowe o 1–3 atomach węgla lub grupy alkoksylowe o 1–5 atomach węgla, a X oznacza anion soli dwuanionowej.

Tablica I

Związki dwuazowe:

dwuazo 1: sól dwufenyloamino-4-dwuazoniowa,
dwuazo 2: sól 3-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowa,
dwuazo 3: sól 4'-metoksy-dwufenyloamino-4-dwuazoniowa,
dwuazo 4: (wewnętrzna sól) 2-sulfo-4-dwuazo-dwufenyloamina.

Komponenty B:

- Nr 1: 3,5-dwumetylo-anilina
- Nr 2: dwufenyloamina
- Nr 3: 4-chloro-dwufenyloamina
- Nr 4: 3-metoksy-dwufenyloamina
- Nr 5: 4-metylo-dwufenyloamina
- Nr 6: 4-nitro-dwufenyloamina
- Nr 7: 2-dwumetyloamino-naftalen
- Nr 8: fenol
- Nr 9: 4-III.rz-butyl-fenol
- Nr 10: 4-nitro-fenol
- Nr 11: kwas 4-hydroksy-cynamonowy
- Nr 12: kwas 4-hydroksy-benzoowy
- Nr 13: kwas 2-hydroksy-naftaleno-6-sulfonowy
- Nr 14: benzen
- Nr 15: fenentren
- Nr 16: mezytylen
- Nr 17: anizol
- Nr 18: 2-fenoksy-etanol
- Nr 19: kwas fenoksy-octowy
- Nr 20: kwas 3-metylo-fenoksymetylo-fosfonowy
- Nr 21: kwas 4-chloro-fenoksymetylo-fosfonowy
- Nr 22: kwas 4-III.rz-butyl-fenoksymetylo-fosfonowy
- Nr 23: kwas 2-metoksy-naftaleno-6-sulfonowy
- Nr 24: dwubenzofuran
- Nr 25: amid kwasu p-tolueno-sulfonowego
- Nr 26: dwuamid kwasu sebacynowego
- Nr 27: eter dwufenylowy
- Nr 28: dwuamid kwasu adypinowego
- Nr 29: anilid kwasu p-toluenosulfonowego
- Nr 30: etyloamid kwasu p-toluenosulfonowego
- Nr 31: dwuamid kwasu 1,3-benzeno-dwusulfonowego
- Nr 32: fenylotiomocznik
- nr 33: fenylomocznik
- Nr 34: 2-benzoiloamino-1,4-dwuetoksy-benzen
- Nr 35: 3-amino-piren
- Nr 36: 2-fenilo-amino-pirydyna
- Nr 37: tiofen

T a b l i c a 11

Przy- kład	Związek dwuazowy / $R_1-R_3-pR_2-N_2X$	Mieszany kondensat		Rozdzielone CH_2O pod postacią:	Stosunek $(R_1-R_3-p)R_2-N_2X$ do B w MK (ok.)	% MK	Roztwór oblewniczy		Rozpuszczal- nik (części objętościowe)
		Kompo- nert B	CH_2O				Dalsze dodatki		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
I	Dwuazo 2, Cl^-	6	+	$Cl^- \cdot \frac{ZnCl_2}{2}$	1 : 0,5	2%	—	H_2O	
II	Dwuazo 2, $H_2PO_4^-$	5 lub 5+2	+	$H_2PO_4^- \cdot H_3PO_4$	1 : 0,75	2%	—	H_2O/n -butanol 96 : 4	
III	Dwuazo 2, $H_2PO_4^-$	5	+	$H_2PO_4^- \cdot H_3PO_4$	1 : 0,42	2%	—	H_2O	
IV	Dwuazo 2, Cl^-	8	+	nieoczyszczzone kondensaty	1 : 0,15 do 1 : 0,15	1% nieoczy- szczone konden- saty	—	H_2O	
V	Dwuazo 1, Cl^-	8	+	nieoczyszczzone kondensaty	1 : 0,3	1% nieoczyszcz- ne kon- densaty,	—	H_2O	
VI	Dwuazo 1, Cl^-	11	+	CH_3SO_3	1 : 1,1	1,8%	—	H_2O	
VII	Dwuazo 1, HSO_4^-	10 —	+	HSO_4^-	1 : 0,8	2%	—	EGMME/DMF / H_2O	
VIII	Dwuazo 1, HSO_4^-	14 + 15 —	+	Cl^-	nadmiar 9,6 atomów węgla na grupę N_2	0,9%	—	55 : 35 : 10 H_2O	
IX	Dwuazo 1, HSO_4^-	16 —	+	$Cl^- \cdot \frac{ZnCl_2}{2}$	1 : 1	2%	—	nierozpusz- czalne kom- ponenty od- sączono H_2O /etanol 8 : 2	
X	Dwuazo 1, HSO_4^-	17 —	+	$Cl^- \cdot \frac{ZnCl_2}{2}$	1 : 0,5	1,2%	—	H_2O	
XI	Dwuazo 2, HSO_4^-	18 —	+	$H_2PO_4^- \cdot H_3PO_4$	1 : 1	2,0%	—	H_2O	
XII	Dwuazo 1, Cl^-	19 —	+	$CH_3SO_3^-$	1 : 1,46	2,0%	—	H_2O	

ciąg dalszy tabeli II

XIII	Dwuazo 2, HSO ₄ ⁻	26 —	+	Cl ⁻ ·ZnCl ₂ ₂	1 : 0,65	1,6%	—	H ₂ O
XIV	Dwuazo 1, HSO ₄ ⁻	—	+	Cl ⁻ ·ZnCl ₂ ₂	—	0,1%	—	H ₂ O
XV	Dwuazo 2, HSO ₄ ⁻	25 —	+	Cl ⁻	1 : 0,68	2,0%	—	H ₂ O

EGMME = eter jednometyloowy etyloglikolu
DMF = dwumetyloformamid

T a b l i c a III

Przykład	Mieszany kondensat			Stosunek N ₂ X do B w MC (około)	% MC	Roztwór oblewniczy		Wywoływacz
	Związek diazowy /R ₁ -R ₃ -/pR ₂ -N ₂ X	Składnik B	Aktywny związek CO			Inne dodatki	Rozpuszczalnik mieszany p.b.v	
XVI	Diazo 10, sól wewnętrz- trzną	1 —	CH ₂ O	sól wewnętrzna	1 : 0,35	0,1	DFM : H ₂ O 92 : 8	H ₂ O
XVII	Diazo 2, H ₂ PO ₄	5 —	CH ₂ O	H ₂ PO ₄ ⁻ ·H ₃ PO ₄	1 : 0,75	0,1	0,3 ml 0,1 MH ₃ PO ₄ na 100 ml 4 roztworu	H ₂ O
XVIII	Diazo 1, Cl ⁻	19 —	CH ₂ O	CH ₃ SO ₃ ⁻	1 : 1,40	0,4	EGMME/BA/H ₂ O 0,5% ortofosfanu 54 : 36 : 10	EGMME/BA/H ₂ O 0,5% ortofosfanu 54 : 36 : 10 trójsodowe H ₂ O

DMF = dwumetyloformamid
EGMME = eter monometyloowy glikolu etyloвого
BA = octan butylu
p.b.v. = części objętościowe

T a b l i c a I V

Mieszany kondensat				Roztwór oblewniczy		
Przykład	Związek diazowy /R ₁ -R ₃ -/p-R ₂ -N ₂ X	Składnik	Aktywny związek CO	Wydzielone jako	Stosunek	
					N ₂ X do B i MC (około)	% MC Rozpuszczalnik (mieszany p.b.v.) Wywoływacz
XIX	Związek diazowy 1, Cl ⁻	8	CH ₂ O	Cl ⁻	1 : 7	3 EGMME 0,95% Na ₂ SiO ₃ /bezwodny + 0,6% Na ₃ PO ₄ + 0,15% NaH ₂ PO ₄ w wodzie 15sek.
XX	Związek diazowy 3, Cl ⁻	9	CH ₂ O	Cl ⁻	1 : 2,1	1 EGMME w 0,5% Na ₂ HPO ₄ w wodzie, potem działanie lakierem emulsyjnym zgodnie z Patentem Stanów Zjedno- czonych Ameryki Ser. Nr B. 522
XXI	Związek diazowy 2, H ₂ PO ₄ ⁻	5	CH ₂ O	H ₂ PO ₄ ⁻ · H ₃ PO ₄	1 : 0,75	0,1 EGMME/DMF/ H ₂ O 54 : 36 : 10 H ₂ O
XXII	Związek diazowy 2, HSO ₄ ⁻	20	CH ₂ O	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,5	0,5 H ₂ O/EGMME 98 : 2 2% H ₂ PO ₄
XXIII	Związek diazowy 3, Cl ⁻	21	CH ₂ O	HSO ₄ ⁻	1 : 0,2	0,5 H ₂ O 2% H ₂ PO ₄
XXIV	Związek diazowy 1, HSO ₄ ⁻	22	CH ₂ O	Cl ⁻ · $\frac{\text{ZnCl}_2}{2}$	1 : 0,3	0,5 H ₂ O 2% H ₂ PO ₄

ĖGMME = eter jednometylowy etylenoglikolu

DMF = dwumetyloformamid

p.b.v. = części objętościowe

T a b l i c a V

Przykład	Mieszany kondensat				Podłoże	Mieszanina do oblewu		Wywoływacz
	Związek diazowy $/R_1 \cdot R_3 - / p \cdot R_2 \cdot N_2 X$ HSO_4^-	Składnik B	Aktywny związek CO	Wydzielony jako	Stosunek $N_2 X$ do B (około)	% MC inne dodatki	Rozpuszczalnik (Mieszaniny p.b.v.)	
XXV	Związek diazowy 1, HSO_4^-	13 —	$CH_2 O$	sól wewnętrzna	1 : 1	utwardzony elektrolitycz- nie Al	0,6 0,11 p.b.w. $NaN_3 / 0,6 p.b.w. MC$ (wydajność azydka mieszanego konden- satu + 2 p.b.w. po- liwinylopyroliden (wartość $K=90$)	gorąca woda
XXVI	Związek diazowy 1, HSO_4^-	23 —	$CH_2 O$	sól wewnętrzna	1 : 1,1	utwardzony elektrolitycz- nie Al	0,6 0,1 p.b.w. $NaN_3 / 0,6 p.b.w. MC$ (wydajność azydka mieszanego konden- satu + 2 p.b.w. po- liwinylopyroliden (wartość $K=90$)	gorąca woda

Roztwory komponentów B (drugie komponenty)

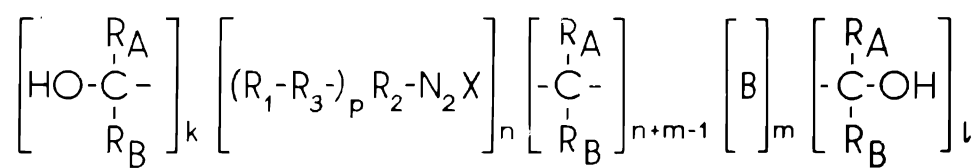
Przykład	XXXV/II	XXXVIII	XXXIX	XL	XLI	XLII
Anilid kwasu p-toluenosulfonowego	0,62 części wagowych	—	—	—	—	—
Komponent B nr 29, tablica 1	—	0,5 części wagowych	—	—	—	—
etyloamid kwasu p-toluenosulfo- nowego	—	—	0,59 części wagowych	—	—	—
(komponent B, nr 30, tablica 1)	—	—	—	—	—	—
diuamid kwasu 1,3-benzeno dwusul- fonowego	—	—	—	0,36 części wagowych	—	—
(komponent B, nr 31, tablica 1)	—	—	—	—	—	—
fenylotiomocznik	—	—	—	—	0,34 części wagowych	—
(komponent B, nr 32, tablica 1)	—	—	—	—	—	—
fenylomocznik	—	—	—	—	—	0,68 części wagowych
(komponent B, nr 33, tablica 1)	—	—	—	—	—	—
2-benzoziloamino-1,4-dwuetoksy benzen	—	—	—	—	—	—
(komponent B, nr 34, tablica 1)	0,5 części	0,5 części	0,5 części	0,5 części	0,5 części	0,5 części
30% wodny roztwór formaldehydu	objętościowych	objętościowych	objętościowych	objętościowych	objętościowych	objętościowych
metanol	1,8 części	0,9 części	—	1,6 części	1,1 części	—
	objętościowych	objętościowych	objętościowych	objętościowych	objętościowych	—
Iodowaty kwas octowy	—	—	2,0 części	—	—	2,0 części
			objętościowych			objętościowych

Wizualna ocena mieszanin kondensacyjnych

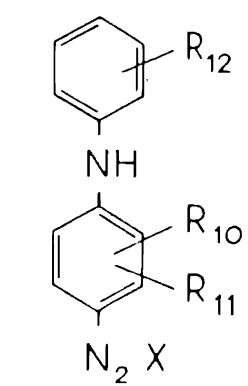
Przykład	XXXVII	XXXVIII	XXXIX	XL	XLI	XLII
Seria prób a) po 3 godzinach	klarowny	klarowny	prawie klarowny (bardzo mętny)	klarowny	klarowny	klarowny
po 20 godzinach rozpuszczony w wodzie 10-krotnej oryginalnej ilości	klarowny ciężki mętny osad	klarowny żółty lekko	klarowny bardzo	klarowny	klarowny bardzo mętny	klarowny lekko mętny
Seria prób b) po 3 godzinach	ciężki osad	klarowny	gęsty płatkowaty osad	klarowny	klarowny	klarowny
po około 20 godzinach	ciężki osad	klarowny	gęsty płatkowaty osad	klarowny	klarowny	klarowny
rozcieńczony wodą do 10-krotnej objętości wyjściowej	ciężki osad	oleisty osad	gęsty płatkowaty osad	klarowny lecz staje się mętny po pozostawieniu przez długi okres czasu	płatkowaty osad	gęsty osad

Wynik analizy

Przykład	XXXVII	XXXVIII	XXXIX	XL	XLI	XLII
C	60,2%	41,0%	33,7%	42,2%	27,1%	39,5%
N	9,8%	9,7%	8,6%	12,4%	6,9%	7,8%
ND	3,47%	5,06%	4,31%	6,11%	3,16%	—
Stosunek atomów						
C	40,2	18,9	18,3	16,2	20,0	17,7
N	5,65	3,83	4,0	4,06	4,36	3,0
ND	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	—



WZÓR 1



WZÓR 2