

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 494 457**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 21367**

(54) Trifluorométhane sulfonates de diazonium, composition diazographique les contenant et leurs applica-  
tions.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). G 03 C 1/56; C 07 C 113/04, 143/08.

(22) Date de dépôt..... 16 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 18 novembre 1980, n° 208.072.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 20 du 21-5-1982.

(71) Déposant : Société dite : JAMES RIVER-Graphics, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Carmine Anthony Dipippo.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,  
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

L'invention concerne de nouveaux composés de diazonium sensibles à la lumière, leur préparation et leurs utilisations. Plus précisément, l'invention concerne des trifluorométhane sulfonates de diazonium et des formulations contenant ces 5 composés, utilisables dans des matériaux de diazotypie. Dans un autre aspect de l'invention, ces trifluorométhane sulfonates de diazonium sont utilisables comme initiateurs de polymérisation latents pour la photopolymérisation d'un système polymérisable.

10 La photoreproduction par diazotypie (ou diazotypie) est naturellement un procédé classique dans les arts graphiques. La pierre de touche des procédés de diazographie est la sensibilité à la lumière des sels de diazonium aromatiques et le fait que ces sels subissent deux types différents de réac- 15 tions: (1) remplacement ou décomposition, dans lequel l'azote est perdu ou libéré sous forme d'azote gazeux et un autre atome ou groupe se fixe sur le noyau benzénique à sa place; et (2) "copulation" dans laquelle l'azote de la fonction diazo est retenu et les sels réagissent avec certains 20 constituants copulables, formant une couleur, c'est à dire un "agent de copulation", ou "constituant de copulation azoïque", pour former une espèce de colorant azoïque.

Dans les procédés de diazotypie travaillant en positif, une composition de sel de diazonium sensible à la lumière, 25 laquelle formulation sensibilisante comprend généralement un composé de diazonium, un constituant de copulation ou agent formant une couleur et un inhibiteur de copulation acide, est appliquée sur un support ou base, qui peut être une feuille de papier ou un film transparent tel qu'un film d'acétate 30 de cellulose ou un support de base recouvert d'une matière plastique, pour faire en sorte de former un matériau travaillant en positif. Le matériau travaillant en positif est transformé en une image en l'exposant d'abord à travers un transparent original ou "original". La lumière au stade de l'expo- 35 sition doit fournir une énergie suffisante pour détruire le composé de diazonium dans les zones correspondant au fond

clair de l'original.

La sensibilité photochimique des composés typiquement utilisés dans des matériaux de reproduction photographique par diazotypie se situe dans la région du proche ultraviolet 5 du spectre et est voisine de 400 nanomètres (nm), un nm étant égal à un millimicron ou  $10^{-9}$  mètre; c'est ainsi que de façon générale on utilise à ce stade des lampes à mercure et halo-  
génure métallique, moyenne pression. Il en résulte qu'une partie du revêtement diazoïque, non protégée des radiations 10 ultraviolettes par l'image de l'original, devient une substance incolore, incapable de copuler avec le constituant de "copulation" qui est généralement une amine aromatique, un phénol ou un composé aliphatique contenant des groupes méthylène actifs, pour former des composés oxyazo et aminoazo  
15 colorés, connus comme colorants azoïques. Mais, le composé de diazonium non affecté qui reste dans les zones où la lumière n'a pas pénétré, est capable de former un colorant azoïque par réaction avec le constituant de copulation lorsque le milieu est alcalinisé pour neutraliser l'inhibiteur acide. C'est ainsi que partout où se trouve une ligne opaque sur l'original, apparaît une ligne colorée sur la copie. Le matériau de diazotypie travaillant en positif est généralement alcalinisé, ou ajusté à un pH alcalin, en imprégnant le matériau avec des vapeurs d'ammoniac ou en le faisant 20 passer dans une solution de développement alcaline. Voir en général les brevets US 1 444 469, 1 628 279, 2 217 189, 2 286 701, 2 429 249, 2 694 009; les brevets DE 56 606, 111 416, 487 247, 515 205, et les brevets GB 234 818, 261 604 et 521 492.  
25  
30 Dans les formulations sensibilisantes, les composés de diazonium sont normalement sous la forme de composés stabilisés de sels acides, tels que chlorure de zinc, chlorure de cadmium, chlorure stannique et tétrafluoroborates ainsi qu'hexafluorophosphates. Ces sels sont utilisés pour 35 stabiliser le composé de diazonium et améliorer la conservation du matériau de diazotypie sensibilisé.

- 3 -

C'est également une pratique générale de fournir certains moyens d'inhiber le changement de couleur de la reproduction et la décoloration de l'image. Pour atteindre ce but, différents additifs sont généralement utilisés dans 5 des formulations de diazonium, tels que la thiourée, des dérivés de thiourée et d'autres composés jouant un rôle analogue.

Malgré l'emploi de divers stabilisants et additifs dans les formulations de diazotypie, les caractéristiques de 10 stabilité ou de conservation des matériaux de diazotypie n'ont pas été totalement satisfaisantes, en particulier en ce qui concerne les matériaux de diazotypie sensibilisés avec des formulations utilisant des composés de diazonium caractérisés par leur activité de copulation et/ou leur 15 instabilité élevées.

De plus, en formulant une composition sensibilisante, plus la solubilité des composés de diazonium dans le système solvant est grande, moins il faut généralement de solvant pour obtenir la quantité désirée ou prédéterminée de composé 20 de diazonium en solution et moins on rencontre de problèmes avec des phénomènes tels que la "formation d'un voile". Aussi bien, plus la solubilité du composé de diazonium est grande, plus la charge possible du composé de diazonium dans le système solvant est élevée, ce qui naturellement fournit 25 une image plus dense. C'est ainsi que plus la solubilité d'un composé de diazonium, sensible à la lumière, est grande, plus son emploi s'avère pratique et économique.

La photodécomposition caractéristique de certains sels de diazonium aromatiques a également eu pour résultat des 30 sels applicables comme initiateur de polymérisation latent pour des systèmes polymérisables tels que ceux décrits dans les brevets US 3 816 279, 3 816 280, 3 816 281, 3 817 845, 3 817 850, 3 835 003, 3 997 344, 4 054 451, 4 054 452, 4 054 732, 4 056 393, 4 076 536, 4 080 274 et 4 091 194.

35 Naturellement, les sels de diazonium qui peuvent être utilisés avec succès dans des systèmes de diazotypie , et

de plus comme initiateurs de polymérisation latents, possèdent une valeur commerciale supérieure du fait de leurs multiples applications importantes.

En conséquence, l'invention a pour but de fournir de 5 nouveaux sels de composés de diazonium, utilisables pour produire des formulations de diazonium sensibles à la lumière, améliorées.

L'invention a encore pour but de fournir de nouvelles 10 compositions de sels de diazonium montrant une meilleure stabilité, une meilleure conservation et une meilleure 15 compatibilité avec les matières plastiques utilisées comme supports dans les matériaux de diazotypie.

L'invention a encore pour but de fournir un sel de diazonium utilisable non seulement dans un système de diazographie travaillant en positif, mais également dans un système de diazographie travaillant en négatif.

L'invention a également pour but de fournir un nouveau 20 composé de diazonium montrant une meilleure solubilité dans les solvants organiques.

L'invention a encore pour but de fournir un composé 25 de diazonium qui est également un initiateur de polymérisation latent, approprié pour la photopolymérisation de certains systèmes polymérisables.

L'invention a également pour but de fournir un procédé 30 économique pour la préparation d'une variété de composés de sels de diazonium et de rendre pratique l'utilisation commerciale de nombreux composés de diazonium qui jusqu'à présent étaient considérés comme non-économiques ou difficiles à fabriquer..

Enfin, l'invention a pour but de fournir des matériaux 35 de diazotypie améliorés et des procédés utilisant ces matériaux.

D'autres buts et avantages apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Les buts précités de l'invention sont atteints au moyen de certains sels de diazonium nouveaux. C'est ainsi

que conformément à l'invention, on fournit de nouveaux composés de diazonium, sensibles à la lumière, lesquels composés sont des trifluorométhane sulfonates de diazonium, appelés ci-après triflates de diazonium, c'est à dire les 5 sels de l'acide trifluorométhylsulfonique de composés de diazonium, et un procédé pour leur préparation.

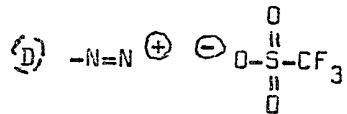
Dans un autre mode de réalisation de l'invention, on fournit des compositions de diazographie comprenant un triflate de diazonium (un sel de diazonium de l'acide 10 trifluorométhyl sulfonique), un constituant de copulation diazoïque et un inhibiteur de copulation acide, laquelle composition de diazographie est utilisable pour fournir des matériaux de diazotypie sensibles à la lumière, comprenant un matériau en feuille sensibilisé avec la dite composition.

15 Un autre mode de réalisation de l'invention concerne une composition de diazographie comprenant un nouveau triflate de diazonium et un agent de copulation bloqué, énolique, de préférence phénolique, ou précurseur d'un constituant de copulation azo, capable d'être converti 20 en présence d'un acide en un constituant de copulation azo actif, laquelle composition est applicable sur un matériau de diazotypie comprenant un matériau en feuille sensibilisé avec la dite composition. Ce matériau de diazotypie est utilisable en photoreproduction par diazotypie travaillant 25 en négatif.

Un autre mode de réalisation de l'invention comprend l'utilisation de triflates de diazonium comme initiateurs de polymérisation latents dans des compositions contenant le triflate et un ester cyclique, par exemple une lactone; un 30 époxyde monomère ou prépolymère; un éther cyclique tel qu'un oxétane; ou leurs mélanges, pour la polymérisation ultérieure de la dite composition par exposition aux radiations, jusqu'à des masses moléculaires plus élevées.

Plus précisément, les nouveaux triflates de diazonium 35 de l'invention sont les sels de l'acide trifluorométhyl sulfonique d'un composé de diazonium qui peut être représenté

par la formule générale suivante:



dans laquelle  $\textcircled{D}$  -N=N est le cation d'un composé de diazonium organique, c'est à dire le cation d'un composé quelconque de diazonium, et en particulier de composés de diazonium connus, utilisés dans les formulations de diazographie pour la photoreproduction par diazotypie, par exemple les composés de diazonium décrits dans les brevets US 2 661 291, 2 694 010, 5 2 727 820, 2 861 065, 2 948 613, 3 062 200, 3 134 675, 10 3 164 468, 3 203 803, 3 255 011, 3 386 828, 3 407 066 et 3 816 280. En conséquence,  $\textcircled{D}$  peut être tout groupe aryle mono- ou polycyclique ou aromatique hétérocyclique, non-substitué ou substitué, mais il est de préférence choisi parmi les groupes phényle, naphtyle, anthryle, phénanthryle, 15 et azahétérocycliques aromatiques, non-substitués ou substitués. Comme exemples de substituants, on citera ceux choisis parmi, notamment, les groupes alkyle, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, phénoxy, phényle, phényl thio éther, morpholino, pipéridino, pyrrolidino, 20 hexaméthylène-imino, halogénure, alcoxy, cycloalkyle et pipérazino. Le type, la position et le nombre de substituants ne sont pas critiques, si ce n'est, naturellement, l'obligation de se conformer aux principes chimiques généralement applicables. Vraisemblablement, ces facteurs sont 25 déterminés ou choisis selon l'usage ultime du triflate de diazonium. De façon générale, les composés para-substitués se sont avérés les plus utiles et applicables en diazographie. De plus, les groupes alkyle et alcoxy préférés sont les groupes alkyle et alcoxy inférieurs ayant de 1 à 30 8 atomes de carbone environ; les groupes aryle préférés ont de 6 à 10 atomes de carbone environ; et les groupes cycloalkyle préférés ont de 3 à 8 atomes de carbone environ. Comme exemple d'un groupe aromatique azahétérocyclique, on citera un radical pyridyle, par exemple un dérivé

d'aminopyridine.

Les triflates de diazonium sont le produit de réaction de l'acide trifluorométhylsulfonique, ou d'un de ses sels, avec un composé de diazonium.

- 5 L'acide trifluorométhyl sulfonique, ou un de ses sels, utilisé pour préparer le sel de diazonium selon l'invention peut être sous la forme de l'acide ou d'un quelconque de ses sels, et il est de préférence sous une forme qui est plus soluble dans le milieu réactionnel que le trifluorométhane
- 10 sulfonate de diazonium (triflate de diazonium) à préparer. Le réactif acide trifluorométhyl sulfonique peut être représenté par  $MOSO_2CF_3$  où M représente l'hydrogène, un cation métallique ou autre, tel que par exemple K, Na ou des sels d'ammonium.
- 15 Les composés de diazonium utilisables conformément à l'invention pour réagir avec le triflate peuvent être représentés par la formule générale:  $(D)-N=NX$ , où  $(D)-N=N-$  a la même signification que ci-dessus et X représente un anion capable de produire un composé de diazonium stable. En
- 20 principe, tout composé de diazonium, et en particulier, les composés de diazonium connus utilisés dans les formulations de diazographie pour la photoreproduction par diazotypie, peuvent être utilisés, par exemple les composés de diazonium décrits dans les brevets US mentionnés ci-dessus. Des exemples
- 25 de composés de diazonium sont ceux formés à partir de la liste non-limitative suivante qui regroupe des cations  $(D)-N=N^{\oplus}$  et des anions  $(X)^{\ominus}$ .

CATIONS:

- (1) p-chlorobenzènediazonium,
- 30 (2) 2,4-dichlorobenzène diazonium,
- (3) 2,5-dichlorobenzène diazonium,
- (4) 2,4,6-trichlorobenzène diazonium,
- (5) p-méthoxybenzène diazonium,
- (6) o-méthoxybenzène diazonium,
- 35 (7) 2-chloro-4-(diméthylamino)-5-méthoxybenzène diazonium,
- (8) 4-chloro-2,5-diméthoxybenzène diazonium,

- (9) 2,4',5-triéthoxy-4-biphényldiazonium [2,5-diéthoxy-4-(p-éthoxyphényl)benzène diazonium],
- (10) 2,5-diméthoxy-4'-méthyl-4-biphényldiazonium [2,5-diméthoxy-4-(p-tolyl)benzène diazonium],
- 5 (11) 2,5-diéthoxy-4-(phénylthio)benzène diazonium,
- (12) 2,5-diéthoxy-4-(p-tolylthio)benzène diazonium,
- (13) p-morpholinobenzène diazonium,
- (14) 2,5-dichloro-4-morpholinobenzène diazonium,
- (15) 2,5-diméthoxy-4-morpholinobenzène diazonium,
- 10 (16) 4-(diméthylamino)naphtalène diazonium,
- (17) 4-N,N-diméthylaminobenzène diazonium,
- (18) 4-N,N-diéthylaminobenzène diazonium,
- (19) 4-N-éthyl-N-hydroxyéthylaminobenzène diazonium,
- (20) 4-N-méthyl-N-hydroxyéthylaminobenzène diazonium,
- 15 (21) 4-N-éthylaminobenzène diazonium,
- (22) 4-N,N-diéthylamino-2-méthylbenzène diazonium,
- (23) 4-N-éthyl-N-benzylaminobenzène diazonium,
- (24) 4-N,N-diéthylamino-3-chlorobenzène diazonium,
- (25) 4-N-morpholino-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- 20 (26) 4-(p-tolylthio)-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- (27) 4-(p-chlorophénoxy)-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- (28) 4-(p-éthoxyphényl)-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- (29) 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminobenzène diazonium,
- (30) 4-N-pyrrolidino-3-méthylbenzène diazonium,
- 25 (31) 4-N(2,6-diméthylmorpholino)benzène diazonium,
- (32) 4-N-pipéridinobenzène diazonium,
- (33) 4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,
- (34) 4-N-hexaméthylèneiminobenzène diazonium,
- (35) 4-N-pipérazinobenzène diazonium,
- 30 (36) 4-N-(N'-méthylpipérazino)benzène diazonium,
- (37) 4-N-{N-(3-azabicyclo[3.2.2]nonane)}benzène diazonium,
- (38) 4-N-[N'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)pipérazino]benzène diazonium,
- (39) 4-N-(N'-acétylpipérazino)benzène diazonium,
- (40) 4-N-morpholino-2,5-diisopropoxybenzène diazonium,
- 35 (41) 4-N-azacycloheptane-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- (42) 6-diméthylamino-3-pyridine diazonium,

- 9 -

- (43) 6-diéthylamino-3-pyridine diazonium,
- (44) 6-méthylamino-3-pyridine diazonium,
- (45) 6-éthylamino-3-pyridine diazonium,
- (46) 6-morpholino-3-pyridine diazonium,
- 5 (47) 6-pipérazino-3-pyridine diazonium,
- (48) 6-benzylamino-3-pyridine diazonium,
- (49) 6-p-toluidino-3-pyridine diazonium,
- (50) 6-(p-diméthylaminoanilino)-3-pyridine diazonium,
- (51) N,N'-(4,4'-biphénylène)bis(6-amino-3-pyridine diazo-  
10 nium),
- (52) 6-anilino-3-pyridine diazonium,
- (53) 6-(2-pyridylamino)-3-pyridine diazonium,
- (54) 6,6'-(p,p'-méthylènedianilino)bis(3-pyridine diazonium),
- (55) N-méthyl-6-anilino-3-pyridine diazonium,
- 15 (56) 6-diméthylamino-5-méthyl-3-pyridine diazonium,
- (57) 2-diméthylamino-3-pyridine diazonium,
- (58) 4-N,N-diéthylamino-2-éthoxybenzène diazonium,
- (59) 4-N-éthylamino-2-méthylbenzène diazonium,
- (60) 4-N,N-bishydroxyéthylbenzène diazonium,
- 20 (61) 4-N-oxazolidinobenzène diazonium,
- (62) 4-N-méthyloxazolidinobenzène diazonium,
- (63) 4-N-(tétrahydro-1,3-oxazine)benzène diazonium,
- (64) p-éthoxybenzène diazonium,
- (65) 3-chloro-4,6-diméthoxybenzène diazonium,
- 25 (66) p-acétamidobenzène diazonium,
- (67) 4-bromo-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- (68) 4-N-benzylamino-2-méthoxy-5-méthylbenzène diazonium,
- (69) 4-N-benzoylamino-2-méthoxy-5-méthylbenzène diazonium,
- (70) 4-N-phénylthioacétylamino-2,5-diéthoxybenzène  
30 diazonium,
- (71) 4'-acétylamino-2,5-diéthoxy-4-biphényl diazonium,
- (72) 4-N-pipéridino-5-méthoxy-2-(p-tolylthio)benzène  
diazonium,
- (73) 4-(p-tolylthio)-5-méthoxy-2-pipéridinobenzène  
diazonium,
- 35 (74) 4-N-morpholino-5-méthoxy-(p-tolylthio)benzène

- 10 -

- diazonium,
- (75) 4-N-pipéridino-5-méthoxy-2-pipéridinobenzène diazonium,
- (76) 4-N-pipéridino-5-butoxy-2-(p-tolylthio)benzène diazonium,
- (77) 4-N-pipéridino-5-méthoxy-2-phénoxybenzène diazonium,
- (78) o-nitrobenzène diazonium,
- (79) p-nitrobenzène diazonium,
- (80) 4-nitro-2-méthylbenzène diazonium,
- (81) 4-méthyl-2-nitrobenzène diazonium,
- (82) 2,4-diméthyl-6-nitrobenzène diazonium,
- (83) 3-chloro-4-pyrrolidinobenzène diazonium,
- (84) 4-morpholino-3-méthoxybenzène diazonium,
- (85) 4-N-benzoylpipéridino-2,5-diisopropoxybenzène diazonium.

Les cations diazonium aromatiques préférés sont ceux qui, par combinaison avec l'anion trifluorométhylsulfonate  $\Theta \text{OSO}_2\text{CF}_3$ , forment facilement un précipité, c'est à dire un produit de réaction insoluble dans le milieu réactionnel qui est généralement l'eau. Comme exemples de cations diazonium qui forment des triflates particulièrement insolubles dans l'eau, on citera le 4-(p-tolylthio)-2,5-diéthoxybenzène diazonium, le 4-N-morpholino-2,5-diisopropoxybenzène diazonium, et le 4-N-azacycloheptane-2,5-diéthoxybenzène diazonium. Naturellement, la préférence pour un cation diazonium aromatique quelconque dépend finalement de l'usage auquel est destiné le triflate de diazonium. En fait, si le triflate de diazonium doit montrer une certaine solubilité dans l'eau, des cations tels que le 4-N-éthyl-N-hydroxy-éthylaminobenzène diazonium et le 4-N,N-diéthylamino-2-méthylbenzène diazonium conviennent mieux que les trois cations mentionnés ci-dessus.

Parmi les cations spécifiques énumérés ci-dessus, ceux numérotés (11), (12), (15), (24), (25), (30), (34), (40), (74), (77), (84) et (85) sont présentement préférés.

Anions:

- (1) tétrafluoroborate,  $\text{BF}_4^-$ ,  
 (2) hexafluorophosphate,  $\text{PF}_6^-$ ,  
 (3) hexafluoroarséniate (V),  $\text{AsF}_6^-$ ,  
 5 (4) hexafluoroantimoniate (V),  $\text{SbF}_6^-$ ,  
 (5) pentachlorobismuthate(III),  $\text{BiCl}_5^{-2}$ ,  
 (6) trichlorostannite,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  
 (7) trichlorozincate,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  
 (8) chlorure,  $\text{Cl}^-$ ,  
 10 (9) sulfate,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  
 (10) tétrachlorozincate,  $\text{ZnCl}_4^{-2}$ ,  
 (11) hexachlorostannate(IV),  $\text{SnCl}_6^{-2}$ ,  
 (12) tétrachloroferrate(III),  $\text{FeCl}_4^-$ ,  
 (13) chlorure de cadmium,  $\text{CdCl}_4^{-2}$ ,  
 15 (14) bisulfate,  $\text{HSO}_4^-$ .

Les anions préférés sont ceux qui sont capables de produire un sel de diazonium stable, soluble dans l'eau, par exemple des sels de diazonium sous forme de sels stabilisés de chlorure de zinc, de chlorure de cadmium, de chlorure stannique, et de trifluorure de bore se sont avérés posséder une solubilité dans l'eau appropriée. En conséquence, les anions hexachlorostannate, tétrachlorozincate et trichlorozincate, trichlorostannite, hexachlorostannate, tétrafluoroborate ainsi que les anions chlorure, bisulfate et sulfate, sont parmi les anions particulièrement préférés. La solubilité dans l'eau conférée par les anions facilite la solubilisation du composé de diazonium dans un milieu de réaction aqueux et permet ainsi une préparation plus pratique du triflate de diazonium par précipitation du milieu aqueux. Des sels doubles des cations peuvent également être formés et conviennent pour une réaction avec l'acide trifluorométhane sulfonique ou un de ses sels, pour obtenir un triflate de diazonium selon l'invention.

La préparation des triflates de diazonium selon l'invention peut être illustrée par l'équation suivante:

- 12 -



La réaction est généralement conduite dans un milieu de réaction aqueux, permettant ainsi de recueillir le produit triflate de diazonium par précipitation de la solution.

5 Bien que la solubilité des différents triflates de diazonium soit variable, certains d'entre eux étant moins solubles dans l'eau que d'autres, des mesures appropriées peuvent être prises, par exemple les conditions de température, le volume, etc. peuvent être ajustés en conséquence, ou un 10 ensemencement peut être utilisé pour faire en sorte d'obtenir un précipité dans pratiquement tous les cas. Mais, en raison de la solubilité appréciable des triflates de diazonium dans des solvants organiques, une réaction dans un solvant organique tel que l'hexane ou une cétone, ne serait 15 pas applicable si on désire recueillir le triflate de diazonium par précipitation de la solution. Cependant, en utilisant un milieu de réaction organique, le triflate pourrait encore être recueilli à partir de ce milieu en appliquant des techniques d'extraction classiques, par exemple l'évaporation 20 du solvant organique.

La réaction dans un milieu aqueux est effectuée en dissolvant le sel de diazonium,  $\text{D}-\text{N}=\text{NX}$ , dans le milieu de réaction aqueux. L'acide trifluorométhylsulfonique ou un sel,  $\text{MOSO}_2\text{CF}_3$ , est alors ajouté à la solution. Pour 25 hâter la dissolution de l'acide trifluorométhylsulfonique, on peut agiter la solution. La température à laquelle est maintenu le milieu de réaction peut varier énormément, en fonction de la sensibilité thermique du composé de diazonium utilisé, déterminant une température appropriée. Mais, 30 de façon générale, des températures comprises entre la température ambiante et 75°C peuvent être utilisées, des températures de l'ordre d'environ 25 à 45°C étant préférées. Mais, il est également possible d'utiliser des températures en-dehors de ces limites. La quantité de  $\text{MOSO}_2\text{CF}_3$  ajoutée 35 est de préférence légèrement supérieure à la quantité

- 13 -

stoechiométrique requise pour la réaction avec le sel de diazonium, qui est un rapport molaire 1:1.

Le cation diazonium aromatique  $\text{D}-\text{N}=\text{N}^+$  et l'anion trifluorométhyl sulfonate  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  se combinent toujours dans un rapport molaire 1:1, et c'est ainsi que la composition exacte du produit de réaction  $\text{D}-\text{N}=\text{NOSO}_2\text{CF}_3$  peut être prédite avec précision et ne varie pas d'une réaction à une autre. Cette stoechiométrie permet également une maîtrise plus exacte des formulations utilisées dans les matériaux de diazotypie sensibilisants.

La précipitation du triflate de diazonium du produit ne nécessite en général aucun autre traitement de la solution. Cependant, dans certains cas, il peut s'avérer utile d'amorcer la précipitation par un ajustement des conditions, par exemple un refroidissement de la solution de réaction aqueuse, ou par un ensemencement de la solution. Lors de la précipitation du produit hors de la solution, le triflate de diazonium peut être facilement recueilli par des techniques classiques telles que la filtration.

Une formation *in situ* du triflate de diazonium est également possible. Par exemple, en formulant une composition de sensibilisation, la composition peut contenir initialement un sel de diazonium approprié au lieu du triflate de diazonium. On peut ensuite ajouter de l'acide trifluorométhyl sulfonique pour produire *in situ* le triflate de diazonium. Une telle technique peut également être utilisée dans la formation d'un matériau de diazotypie sensible à la lumière, où la solution ou la suspension originale appliquée sur la base ou support peut être une solution ou une suspension comprenant un sel de diazonium capable de former un triflate de diazonium par réaction avec l'acide trifluorométhyl sulfonique. En conséquence, l'acide trifluorométhyl sulfonique est ajouté à la base ou au support traité afin de former le triflate de diazonium *in situ*.

Conformément à l'invention, les exemples suivants

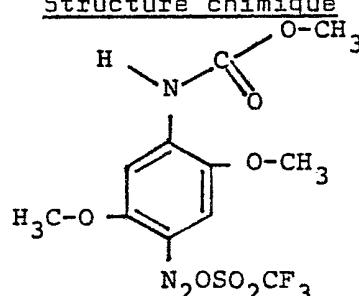
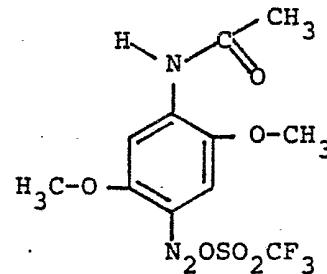
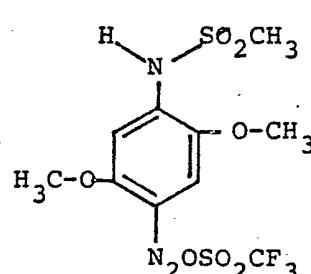
représentent un certain nombre de triflates de diazonium spécifiques qu'on peut obtenir par réaction d'un sel de diazonium contenant le cation triflate, avec l'acide trifluorométhyl sulfonique ou un de ses sels:

- 5 (1) trifluorométhyl sulfonate de p-N-diéthylaminobenzène diazonium,
- (2) trifluorométhyl sulfonate de 3-chloro-4-N-diéthylamino-benzène diazonium,
- (3) trifluorométhyl sulfonate d'o-chlorobenzène diazonium,
- 10 (4) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diéthylamino-2-éthoxy-benzène diazonium,
- (5) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diéthylamino-2-méthyl-benzène diazonium,
- (6) trifluorométhyl sulfonate de p-N-diméthylaminobenzène diazonium,
- 15 (7) trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diisopropoxy-4-morpholinobenzène diazonium,
- (8) trifluorométhylsulfonate de 4-(3,5-diméthylmorpholino)-benzène diazonium,
- 20 (9) trifluorométhylsulfonate d'o-méthoxybenzène diazonium,
- (10) trifluorométhyl sulfonate de 3-chloro-4-N-pyrrolidino-benzène diazonium,
- (11) trifluorométhylsulfonate de 3-méthyl-4-N-pyrrolidino-benzène diazonium,
- 25 (12) trifluorométhyl sulfonate de 3-méthoxy-4-N-pyrrolidino-benzène diazonium,
- (13) trifluorométhyl sulfonate de 5-méthoxy-2-N-pyrrolidino-benzène diazonium,
- (14) trifluorométhyl sulfonate de 2,4-diméthoxybenzène diazonium,
- 30 (15) trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-(4'-chlorophénoxy)benzène diazonium,
- (16) trifluorométhyl sulfonate de 4-benzyloxybenzène diazonium,
- 35 (17) trifluorométhylsulfonate de 2,5-diéthoxy-4-N-benzamido-benzène diazonium,

- (18) trifluorométhyl sulfonate de 2-méthoxy-5-méthyl-4-N-benzamidobenzène diazonium,  
(19) trifluorométhyl sulfonate de p-éthoxybenzène diazonium,  
(20) trifluorométhyl sulfonate de 4-chloronaphthalène diazonium,  
(21) trifluorométhyl sulfonate de 4-pyrrolidinonaphthalène diazonium,  
(22) trifluorométhyl sulfonate de p-chlorobenzène diazonium,  
(23) trifluorométhyl sulfonate de 6-morpholino-3-pyridine diazonium,  
(24) trifluorométhyl sulfonate de 6-diméthylamino-3-pyridine diazonium,  
(25) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-méthanesulfonamido-2,5-diméthoxybenzène diazonium,  
(26) trifluorométhyl sulfonate de 4-(2,6-diméthylmorpholino)benzène diazonium,  
(27) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diméthylamino-3-chlorobenzène diazonium,  
(28) trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-2,5-diméthoxybenzène diazonium,  
(29) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diéthylamino-3-méthylbenzène diazonium,  
(30) trifluorométhyl sulfonate de p-N-méthylcyclohexylamino-3-chlorobenzène diazonium,  
(31) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diméthylamino-3-pyridine diazonium,  
(32) trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-(phénylthio)benzène diazonium,  
(33) trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diméthoxy-4-morpholinobenzène diazonium,  
(34) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-2,5-diéthoxybenzène diazonium,  
(35) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-hexaméthylèneimino-benzène diazonium,  
(36) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-5-méthoxy-2-(p-tolylthio)benzène diazonium,

- (37) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-pipéridino-5-méthoxy-2-phénoxybenzène diazonium,  
 (38) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-3-méthoxybenzène diazonium, et  
 5 (39) trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoylpipéridino-2,5-diisopropoxybenzène diazonium.

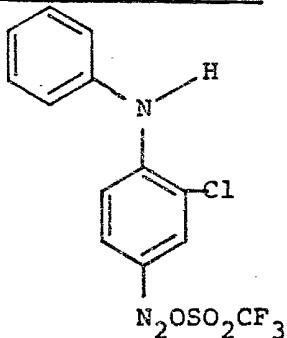
D'autres exemples de triflates de diazonium sont illustrés par les composés de formule structurale suivante:

	<u>Structure chimique</u>	<u>Nom chimique</u>
10		Trifluorométhyl sulfonate de 4-N-méthoxycarbonylaminobenzene-2,5-diméthoxybenzène diazonium
15		Trifluorométhyl sulfonate de 4-N-acétylamino-2,5-diméthoxybenzène diazonium
20		Trifluorométhyl sulfonate de 4-N-méthylsulfonylaminobenzene-2,5-diméthoxybenzène diazonium

- 17 -

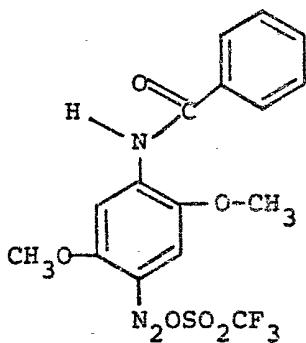
	<u>Structure chimique</u>	<u>Nom chimique</u>
		Trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-2- méthoxybenzène diazonium
5		Trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino- benzène diazonium
10		Trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-2-tri- fluorométhylbenzène diazonium
15		Trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-3-tri- fluorométhylbenzène diazonium

Structure chimique      Nom chimique



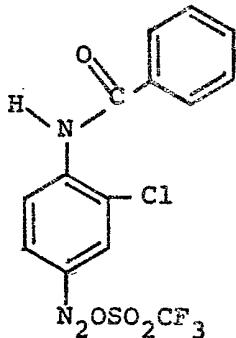
Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-phénylamino-3-chloro-  
benzène diazonium

5

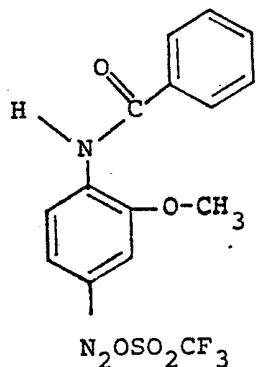


Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-benzoylamino-2,5-  
diméthoxybenzène diazonium

10

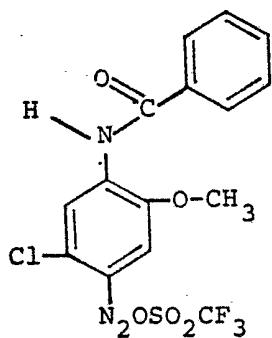


Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-benzoylamino-3-  
chlorobenzène diazonium

Structure chimiqueNom chimique

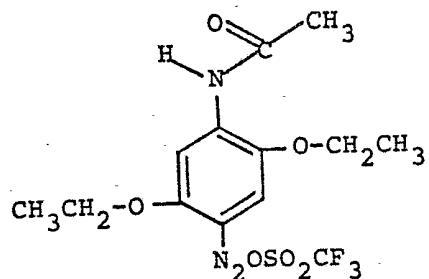
Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-benzoylamino-3-  
méthoxybenzène diazonium

5

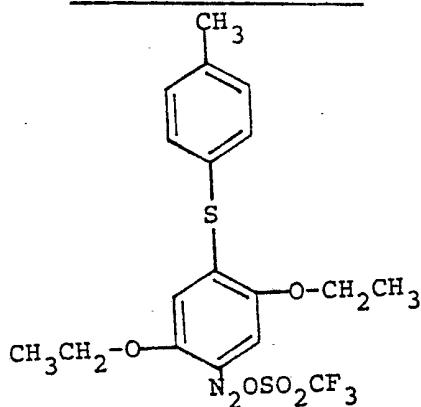


Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-benzoylamino-2-  
chloro-5-méthoxybenzène  
diazonium

10

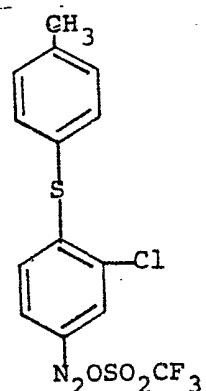


Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-acétylamino-2,5-  
diéthoxybenzène diazonium

Structure chimiqueNom chimique

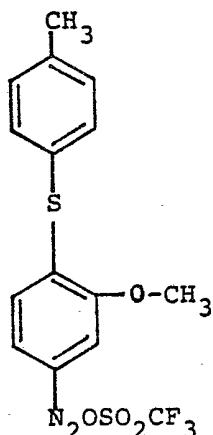
Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-(p-tolylthio)-2,5-  
diéthoxybenzène diazonium

5



Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-(p-tolylthio)-3-  
chlorobenzène diazonium

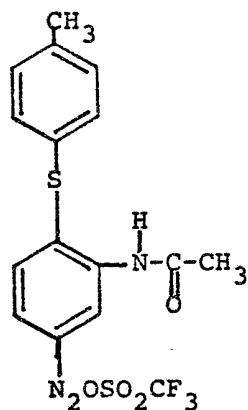
10



Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-(p-tolylthio)-3-  
méthoxybenzène diazonium

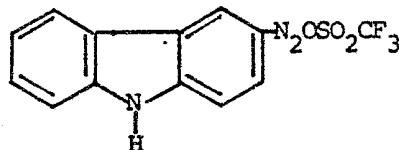
Structure chimiqueNom chimique

5



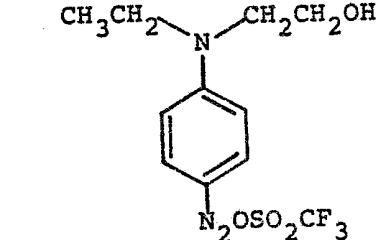
Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-(p-tolylthio)-3-N-  
acétylaminobenzène  
diazonium

10

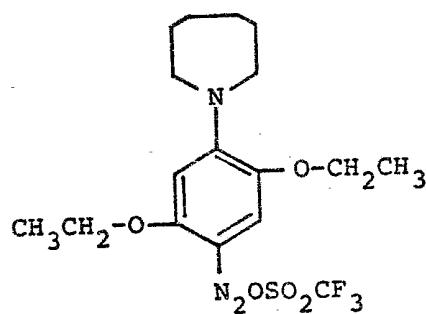


Trifluorométhyl sulfonate  
de carbazole-2-diazonium

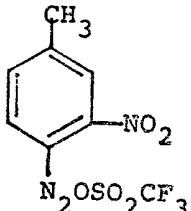
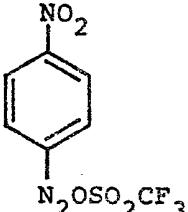
15



Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-éthyl-N-hydroxy-  
éthylaminobenzène  
diazonium



Trifluorométhyl sulfonate  
de 4-N-azacycloheptane-  
2,5-diéthoxybenzène  
diazonium

	<u>Structure chimique</u>	<u>Nom chimique</u>
		Trifluorométhyl sulfonate de 4-méthyl-2-nitrobenzène diazonium
5		Trifluorométhyl sulfonate de p-nitrobenzène diazonium

Parmi les triflates de diazonium spécifiques, énumérés ci-dessus, on préfère en particulier les suivants :

- 10 - le trifluorométhylsulfonate de 2,5-diisopropoxy-4-morpholinobenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 3-chloro-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 3-méthyl-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,
- 15 - le trifluorométhyl sulfonate de 3-méthoxy-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 2,4-diméthoxybenzène diazonium,
- 20 - le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-N-benzamidobenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-(2,6-diméthylmorpholinobenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)2,5-diméthoxybenzène diazonium,
- 25 - le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-2,5-diéthoxybenzène diazonium,

- le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-3-méthoxybenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-azacycloheptane-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- 5 - le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-(phénylthio)benzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diméthoxy-4-N-morpholinobenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-2,5-diéthoxybenzène diazonium,
- 10 - le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-hexaméthylèneimino-benzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-5-méthoxy-2-(p-tolylthio)benzène diazonium,
- 15 - le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-pipéridino-5-méthoxy-2-phénoxybenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-3-méthoxybenzène diazonium, et
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoylpipéridino-2,5-diisopropoxybenzène diazonium,
- 20 Les triflates de diazonium de l'invention sont sensibles à la lumière et subissent les mêmes réactions chimiques qui caractérisent les sels de diazonium aromatiques. En conséquence, les triflates de diazonium sont utilisables dans des procédés de diazographie. Mais l'emploi des triflates de diazonium dans des procédés de diazographie procure également des avantages définis, c'est à dire que l'anion
- 25  $\Theta \text{OSO}_2\text{CF}_3$ , de façon générale, confère une propriété de plus faible solubilité dans l'eau aux cations diazonium aromatiques avec lesquels il est combiné, par rapport aux sels de diazonium classiques, stabilisés, de chlorure de zinc, chlorure de cadmium, chlorure stannique et similaires. Cette plus faible solubilité dans l'eau facilite la fabrication économique des triflates de diazonium stabilisés, dans des
- 30 milieux aqueux.
- 35 En outre, on a également observé que les triflates de

diazonium montrent une propriété de solubilité dans les solvants organiques bien supérieure par rapport à celle des sels de diazonium classiques, y compris les hexafluorophosphates de diazonium. Cette meilleure solubilité dans 5 les solvants organiques tels que les cétones, les alcools et similaires, qui sont utilisés pour l'application de formulations de diazographie sur des couches plastiques ou supports pour l'obtention de matériaux de diazotypie, facilite l'incorporation d'un solvant avec la formulation de diazographie; 10 et la fourniture d'un matériau de diazotypie avec une meilleure résistance au "voile". L'état connu sous le nom de "voile" est le résultat d'une mauvaise compatibilité d'un sel de diazonium avec la couche ou le support de matière plastique d'un matériau de diazotypie, d'où la 15 formation d'un trouble sur la couche plastique, qui nuit à sa transparence et à son aspect général. La meilleure solubilité des triflates de diazonium dans le solvant utilisé pour son application sur des supports permet d'éliminer ou de minimiser le voile et fournit également des images plus 20 denses.

Un autre avantage important résultant de l'utilisation de triflates de diazonium, en comparaison avec les sels fluorés inorganiques de diazonium connus, réside dans le fait que les triflates ne libèrent pas de gaz corrosif, par 25 exemple du fluorure d'hydrogène, pendant la décomposition à l'exposition à la lumière, comme le font les sels précités. Ce gaz se montre très corrosif vis à vis du verre et peut donc causer une détérioration rapide des sources lumineuses, se traduisant par une image de qualité médiocre.

30 Les compositions sensibilisantes contenant des triflates de diazonium, utilisables dans des applications diazographiques, sont faciles à formuler. Les triflates de diazonium sont parfaitement adaptables à des systèmes de diazotypie travaillant en positif, en formulant une composition sensibilisante comprenant un triflate de diazonium comme composé de diazonium sensible à la lumière, un constituant de

- 25 -

copulation diazo et un inhibiteur de copulation acide, tel que connu dans la technique de diazotypie, par exemple tel que décrit dans les brevets US 3 203 803, 2 694 010, 3 255 011 et 2 948 613. Le constituant de copulation peut 5 être tout agent de copulation diazo classique qui est habituellement utilisé dans des matériaux de diazotypie. Comme exemples d'un tel constituant, on citera: le 2,3-dihydroxynaphthalène, le 1,8-dihydroxynaphthalène, le phloroglucinol, le résorcinol, l'octyl résorcinol, l'alpha-résorcyclamide, 10 la 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazalone, l'acétoacétanilide, le N-benzylacétoacétamide, l'acide 2,3-dihydroxynaphthalène-6-sulfonique, le 2,5-xylénol, l'acide 6,7-dihydroxy-2-naphthalène sulfonique, le 2,3-naphthalène diol, la m-hydroxyphénylurée, le 4,4'-thiodirésorcinol, l'acide 3,5-dihydroxy-15 benzoïque, le monoéthanolamide de l'acide  $\beta$ -oxynaphtoïque, et leurs mélanges.

L'inhibiteur de copulation acide peut également être tout inhibiteur classique et bien connu, généralement utilisé dans des matériaux de diazotypie, par exemple l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide borique et similaires. 20

En plus des matériaux ci-dessus, on peut également inclure des réactifs habituellement utilisés dans les matériaux de diazotypie, tels que par exemple des renforçateurs comme le sulfate d'ammonium, le chlorure de zinc ou le 25 sulfate de nickel; des stabilisants tels que la thiourée ou la thiosinamine; des accélérateurs tels que la 1-allyl-3-bétahydroxyéthylthiourée ou la 1-allyl-thiourée; des agents hygroscopiques tels que le glycol ou la glycérine; et des agents mouillants tels que la saponine, un lauryl sulfate, 30 un kéryl benzène sulfonate ou l'oléyl-N-méthyltaurine.

En outre, on peut également incorporer de la silice ou de l'alumine colloïdale ou finement divisée, et/ou des dispersions aqueuses ou des solutions colloïdales de filmogènes organiques tels que l'alcool polyvinyle hydro soluble, colloïdal, l'hydroxyéthylcellulose, la méthyl cellulose, la gélatine ou similaires, ou des dispersions d'acétate de 35

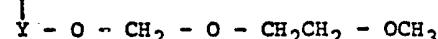
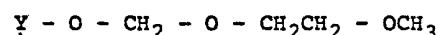
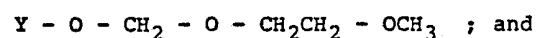
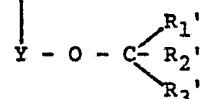
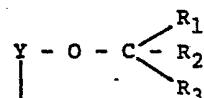
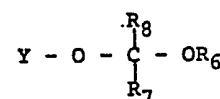
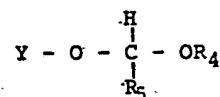
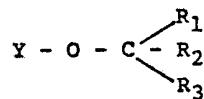
de polyvinyle, de chlorure de polyvinyle, de chloro-acétate de polyvinyle, de chlorure de polyvinylidène, de polyacrylonitrile et de polyméthacrylate de méthyle, analogues à un latex.

Pour former un matériau de diazotypie sensible à la 5 lumière travaillant en positif, les constituants de la formulation sensibilisante décrite ci-dessus sont de préférence incorporés dans une simple solution ou suspension et appliqués en une seule opération de revêtement sur une base ou support. La base peut être du papier ou un film tel qu'un 10 film de cellulose régénérée, d'acéto-butyrate de cellulose, d'acéto-propionate de cellulose, de silice/butyral polyvinyle ou d'autres films de matière plastique, mais de préférence c'est une base comprenant un film de téraphthalate de polyéthylène (polyester). D'autres supports classiques tels 15 que des supports de matière textile et des non-tissés peuvent également être utilisés. Voir de façon générale le brevet US 3 976 491 de Desjarlais.

L'application d'une formulation sensibilisante comprenant du triflate de diazonium permet d'obtenir un matériau 20 sensible à la lumière pour diazotypie, constitué d'un support sensibilisé avec la dite formulation. Le matériau sensibilisé peut alors être exposé à la lumière, c'est-à-dire à la lumière ultraviolette, pour décomposer le sel de diazonium dans la zone non-masquée, puis être développé pour permettre 25 au sel de diazonium non-décomposé et à l'agent de copulation de réagir ensemble pour former une diazocopie.

Les triflates de diazonium de l'invention sont également utilisables dans le système de photoreproduction par diazotypie travaillant en négatif, de Bennett, tel que décrit 30 dans le brevet US 4 252 884. La formulation sensibilisante pour un tel système comprend un triflate de diazonium avec un double rôle de composé de diazonium et de source d'acide sensible à la lumière, et au moins un agent de copulation bloqué, énolique, instable vis à vis des acides, de préférence phénolique, capable d'être converti en présence d'un 35 acide en un constituant actif de copulation azoïque.

De préférence, l'agent de copulation bloqué a une formule structurale choisie parmi



où  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_1', R_2'$  et  $R_3'$  qui 10 peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi

des groupes alkyle, de préférence des groupes alkyle inférieurs à chaîne droite ou ramifiée ayant de 1 à 8 atomes de carbone; alcényle, de préférence des groupes alcényle inférieurs ayant de 2 à 8 atomes de carbone; alcyne, 5 de préférence des groupes alcyne inférieurs ayant de 2 à 8 atomes de carbone; aryle, de préférence des groupes aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone; cycloalkyle, de préférence des groupes cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone; aralkyle, alkaryle, aralcényle et alcénylaryle, dans lesquels 10 de préférence les groupes alkyle, aryle et alcényle sont tels que définis ci-dessus; et où  $R_5$  peut être également l'hydrogène; où Y est un groupe aryle, par exemple phényle, naphtyle, anthryle, phénanthryle et similaires; et A est une liaison de pontage appropriée quelconque, par exemple 15 un groupe alkylène ou une liaison chimique directe. De plus, deux ou trois quelconques des substituants R peuvent être reliés ensemble pour former une structure tert-cyclique, bicyclique ou hétérocyclique.

Comme exemples d'agents de copulation bloqués, phénoliques, instables vis à vis des acides, appropriés pour le système travaillant en négatif de Bennett, on citera: l'éther 20 1-naphtyl triphénylméthylique, l'éther 1-méthylcyclopentyl 1-naphtylique, le 1-butoxy-1-(1-naphtoxy)éthane, l'éther t-butyl phénylique, le 2-(1-naphtoxy)3-méthylbutane, le 25 1-(1-butoxy)-1-(1-naphtoxy)éthane, le 1,2-bis(5-t-butoxy-1-naphtyl)éthane, la dibenzo(d,f)-2,2-diméthyl-1,3-dioxépine, la dibenzo(d,f)-2-méthyl-2-phényl-1,3-dioxépine, la dibenzo(d,f)-2,2-diphényl-1,3-dioxépine, le 2,2'-di(2-tétrahydronaphtyloxy)diphényle, le 2,3-isopropylidènedi-oxynaphtalène; l'éther t-butyl 1-naphtylique, l'éther 1-naphtyl 2-tétrahydronaphtylique, la benzo(e)-2-phényl-1,3-dioxine, 30 le 1-t-butoxy-5-benzylnaphtalène, l'éther t-butyl (4-bromo-1-naphtylique), la dibenzo(d,f)-2-méthyl-1,3-dioxépine, l'éther  $\beta$ -méthoxyéthoxyméthyl  $\alpha$ -naphtylique, et le 35 3-(méthoxyéthoxyméthoxy)-N-(2-éthylphényl)-2-naphtalamide.

L'agent de copulation bloqué énolique peut être utilisé

avec n'importe quel triflate de diazonium efficace. Mais, comme exemples de triflates de diazonium particulièrement préférés, on se reportera aux triflates de diazonium énumérés ci-dessus. Il faut toutefois noter que bien que 5 les molécules de l'agent de copulation et du sel de diazonium puissent porter un quelconque ou plusieurs substituants qui n'interfèrent pas avec la chimie du déblocage catalysé par un acide, au moins deux sites doivent être disponibles sur l'agent de copulation bloqué pour un réarrangement et 10 pour la copulation ultérieure de la molécule non-bloquée pour former un colorant azoïque.

Un matériau de photoreproduction de diazotypie travaillant en négatif selon l'invention peut être avantageusement produit en préparant d'abord une solution, dans des solvants 15 organiques purs, des deux constituants essentiels, à savoir une solution du triflate de diazonium et de l'agent de copulation bloqué. Les solvants préférés sont généralement des cétones et des alcools à faible masse moléculaire, car ce sont, par exemple, des solvants typiquement bons pour les 20 triflates de diazonium. Cependant, les triflates de diazonium sont extrêmement solubles dans tout solvant organique et le choix ne doit donc pas être limité aux cétones et aux alcools. Mais, dans la pratique, on a généralement trouvé 25 avantageux d'utiliser un mélange de solvants de cétone et alcool.

On dissout généralement l'agent de copulation bloqué dans la solution de solvant avec une agitation mécanique modérée et on ajoute et on dissout le triflate de diazonium de la même manière, bien que les constituants puissent 30 être ajoutés dans l'ordre inverse. Des additifs classiques tels que des renforçateurs, des accélérateurs, des agents hygroscopiques ou des agents mouillants, peuvent également être ajoutés à la composition.

Un additif préféré est le benzotriazole dont l'incorporation dans des formulations de diazographie travaillant en négatif s'est avérée améliorer le contraste et la finesse

de contour des images produites, lorsqu'on incorpore une quantité efficace de cet additif. La quantité de benzotriazole a généralement été trouvée efficace lorsque le rapport molaire du benzotriazole au sel de diazonium dans la formulation est de l'ordre de 1:20 à 1:100 environ.

Bien que les quantités des constituants respectifs formulés ne soient pas spécialement critiques, on a déterminé pour le système de Bennett travaillant en négatif que l'incorporation du triflate de diazonium en des quantités jusqu'à 7 parties en poids par 100 g du mélange global est particulièrement satisfaisante; de préférence, la quantité ne doit pas être inférieure à 0,5 partie en poids du mélange global. L'agent de copulation bloqué est typiquement incorporé en un rapport de 0,1 mole par mole de triflate de diazonium jusqu'à 2,0 moles par mole de triflate de diazonium. De préférence, la composition contient une quantité d'environ 1,0 mole d'agent de copulation bloqué pour environ 1,0 mole de triflate de diazonium.

La composition ou formulation de triflate de diazonium, immédiatement précitée, est avantageusement appliquée sur tout support de base approprié, par exemple l'acéto-butyrate de cellulose, l'acéto-propionate de cellulose, l'éthyl-cellulose, la silice/butyral polyvinyle, et de préférence sur des revêtements des matériaux ci-dessus sur une base de film de téraphthalate de polyéthylène (polyester) transparent ou opaque. On préfère appliquer environ 30 g du mélange par  $0,83 \text{ m}^2$  de surface. Cette consommation varie en fonction des constituants spécifiques utilisés, du type et de l'épaisseur du pré-revêtement de polymère et de la densité d'image désirée. De préférence, la couche de base est recouverte d'une couche d'ester, d'éther de cellulose ou similaires; ou le revêtement peut lui-même comprendre une résine formant matrice similaire en plus de la solution des produits chimiques pour la formation d'une image. Un film représentatif préparé selon l'invention comprendrait une couche de base de polyester enduit, de 0,023 à 0,178 mm, recouverte, par

exemple, d'un revêtement de résine de matrice de 0,006 mm (par exemple de l'acéto-propionate de cellulose) comprenant les produits chimiques pour la formation d'une image. Comme autres supports appropriés, on citera les bases en papier 5 diazo classiques, les supports en matières textiles, les non-tissés, etc. Voir de façon générale le brevet US 3 971 491 de Desjarlais.

Bien que les constituants pour la formation d'une image puissent tous être appliqués en une seule couche, les 10 constituants peuvent également être en des couches séparées. Par exemple, on peut appliquer le triflate de diazonium sur un polyester revêtu d'une matrice, puis une couche barrière, une seconde couche de matrice sur la couche barrière et enfin imbiber l'agent de copulation bloqué 15 dans cette seconde couche de matrice.

Le matériau de diazotypie sensible à la lumière, résultant, comprenant un support recouvert de la formulation de triflate de diazonium peut alors être transformé en une image en l'exposant à une lumière d'une qualité et d'une 20 quantité suffisantes pour libérer par voie photochimique des quantités catalytiques d'acide à partir du triflate de diazonium au cours de sa décomposition. La réaction de l'acide libéré avec les agents de copulation bloqués se traduit par un déblocage de ces agents en donnant des 25 agents de copulation azoïque actifs. Le développement du matériau de diazotypie dans des conditions alcalines permet une copulation de l'agent de copulation azoïque actif avec le triflate de diazonium non-décomposé dans les zones éclairées afin de former un colorant azoïque. 30 Le matériau de diazotypie peut être chauffé avant ou pendant le développement à une température comprise entre 37 et 99°C.

Les zones de fond du film développé sont alors de préférence éclaircies dans un environnement neutre en les 35 exposant à une lumière actinique pendant une période d'environ 60 secondes pour décomposer la totalité du sel

qui n'a pas réagi. Bien que cette dernière opération ne soit pas indispensable, il est généralement préférable de l'inclure.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les 5 triflates de diazonium peuvent être utilisés comme initiateurs de polymérisation latents dans la polymérisation des époxydes, des éthers cycliques tels que les oxétanes, des esters cycliques tels que les lactones et/ou des mélanges de ces composés. Le procédé implique la formation d'un 10 mélange d'un matériau polymérisable vers des masses moléculaires plus élevées, comprenant un monomère de lactone, un oxétane, un époxyde monomère ou prépolymère, ou leurs mélanges, et un sel de diazonium aromatique sensible aux radiations, qui se décompose sous l'action d'une énergie en 15 libérant un produit capable d'initier la polymérisation du dit matériau. De tels procédés de polymérisation sont décrits dans les brevets US 3 816 279, 3 816 280, 3 816 281, 3 817 645, 3 817 850, 3 835 003, 3 997 344, 4 054 451, 4 054 452, 4 054 732, 4 056 393, 4 076 536, 4 080 274 et 20 4 091 194.

De même, les triflates de diazonium se décomposent par irradiation en libérant un produit qui, en présence de monomères d'ester ou d'éther cyclique tels que des oxétanes, des époxydes ou des lactones, favorise la scission 25 de la liaison carbone-oxygène de l'éther ou de l'ester en initiant ainsi le développement d'une chaîne polymère ou la formation d'une réticulation. Selon un mécanisme théorique, en notant bien qu'il n'est que théorique et que la demande resse ne désire pas être limitée par la théorie, par décomposition 30 il se formerait un aryl ester de triflate qui extrait alors un proton, par exemple, du milieu de réaction pour former un acide. L'acide est l'agent actif qui scinde la liaison carbone-oxygène pour initier la polymérisation ou la réticulation, et également l'agent qui réagit avec 35 l'agent de copulation bloqué du système de diazographie travaillant en négatif décrit ci-dessus. C'est ainsi que,

de même que les sels de diazonium aromatiques photosensibles mentionnés dans les brevets précités, les triflates de diazonium sont applicables comme initiateurs de polymérisation latents.

5       Une application générale du procédé d'utilisation des triflates de diazonium comme initiateurs de polymérisation latents implique le mélange d'un triflate de diazonium, avec ou sans solvant approprié, avec un monomère ou un mélange de monomères polymérisables. Par solvant inerte 10 approprié, on entend un solvant qui ne réagit pas de façon appréciable avec le matériau polymérisable ou le composé d'aryl diazonium avant l'exposition aux radiations actiniques. Comme exemples de ces solvants, on citera l'éther diméthylique du diéthylène glycol, l'anisole, l'acetonitrile, 15 le butyronitrile, le toluène, l'acétone, le xylène, la méthyl éthyl cétone, l'éther éthylique, l'éther de cellosolve, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane un monochlorobenzène, le tétrachloroéthane, l'o-chlorotoluène, l'o-dichlorobenzène, le trichloroéthylène, le carbonate de propylène, et similaires. On peut 20 utiliser des mélanges de ces solvants, en particulier lorsqu'il s'agit de mélanges d'époxydes. Mais, on comprendra que l'utilisation de solvants n'est pas obligatoire.

La quantité de composé photosensible utilisée dans le mélange n'a pas besoin d'être indiquée de façon spécifique, 25 mais elle est fonction de la quantité de monomère à polymériser. Des résultats tout à fait satisfaisants peuvent être obtenus en fournissant un triflate de diazonium en des quantités catalytiques, de préférence une quantité d'environ 0,5 à 5 % en poids du précurseur du catalyseur par rapport 30 au poids du matériau polymérisable fourni, environ 2 % ou moins étant amplement suffisant avec certains des systèmes monomère - précurseur du catalyseur.

Le mélange polymérisable est ensuite appliqué sur un support approprié, tel qu'une plaque de métal, du plastique 35 ou du papier et le support est exposé à des radiations ultraviolettes ou d'un faisceau électronique. À l'exposition,

le triflate se décompose et favorise l'initiation de la polymérisation du monomère ou des monomères par scission des liaisons carbone-oxygène.

La source de radiations pour appliquer le procédé de l'invention peut être toute source appropriée, telle que des radiations actiniques ultraviolettes produites par un arc à mercure, à xénon ou à carbone, ou la lumière produite par un tube à rayons cathodiques. La seule limite concernant la source de radiations utilisée est que cette source doit avoir un taux d'énergie, sur le film irradié, suffisant pour conférer au système polymérisable une énergie d'une intensité suffisamment élevée pour atteindre le taux de décomposition des composés photosensibles. La gamme des longueurs d'onde (fréquence) des radiations actiniques est généralement choisie pour obtenir une absorption d'énergie suffisante pour aboutir à la décomposition désirée.

De tels systèmes de polymérisation peuvent également être utilisés dans des systèmes de formation d'image. Par exemple, on applique sur une plaque de métal un mélange des monomères avec des époxydes qui peuvent contenir un solvant approprié en des proportions substantielles, on sèche si nécessaire pour éliminer le solvant présent et on expose la plaque à la lumière ultraviolette à travers un masque ou négatif. La lumière initie la polymérisation qui se propage rapidement dans les zones d'image exposées. Le polymère résultant dans les zones exposées résiste à de nombreux, ou à la plupart des, solvants et produits chimiques, alors que les zones non-exposées peuvent être lavées avec des solvants appropriés pour laisser une image inverse d'un polymère.

Dans la composition contenant le triflate de diazonium et un matériau polymérisable, il peut être souhaitable d'incorporer un pigment ou une matière de charge insérée, qui peuvent être présent même en une proportion prépondérante, ou de faibles quantités de liquides inertes non-volatils tels qu'une huile minérale. L'incorporation de ces

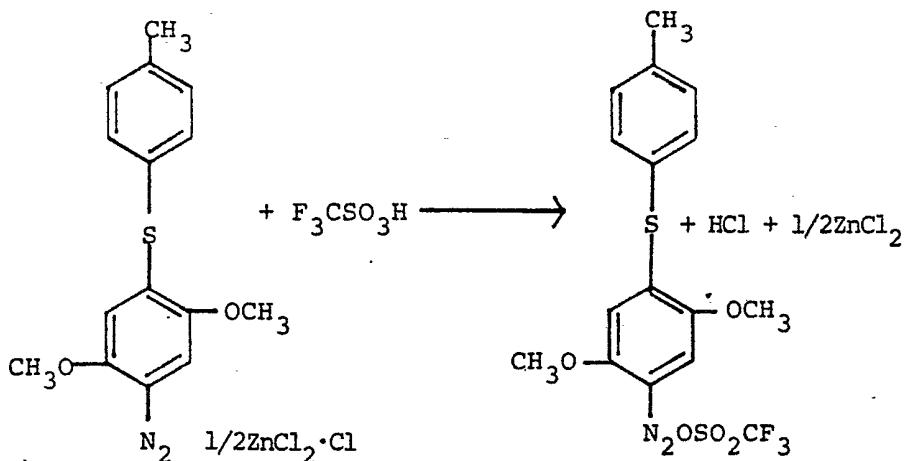
ingrédients inertes rend souhaitable d'augmenter proportionnellement la quantité optimale du précurseur du catalyseur utilisé. Néanmoins, les précurseurs nécessaires dépassent rarement 5 % du poids global de la composition.

5 Il peut être en outre souhaitable d'incorporer des stabilisants ou des inhibiteurs de gel pour les mélanges de monomères et de catalyseur. Comme composés appropriés à cet usage, on citera des sulfoxydes tels que le diméthyl sulfoxyde, le propyl sulfoxyde, le 1-oxyde du tétrahydro-  
10 thiophène et similaires, décrits dans le brevet US 3 711 391; des amides organiques et des urées tels que le N,N-diméthyl-acétamide et la 1,1,3,3-tétraméthylurée, décrits dans le brevet US 3 711 390; des amides cycliques tels que la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, la poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone),  
15 et similaires, décrits dans le brevet US 3 721 617; et des nitriles organiques tels que l'acetonitrile, décrit dans le brevet US 3 721 616. Lorsqu'ils sont utilisés comme décrit dans ces brevets, les inhibiteurs sont incorporés en des quantités qui peuvent varier entre environ 0,5 et 5 % du  
20 poids du matériau polymérisable présent dans la composition, une quantité d'inhibiteur inférieure à environ 1 % en poids du matériau polymérisable étant presque toujours suffisante.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

25 EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un triflate de diazonium, le triméthyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-2,5-diméthoxybenzène diazonium. L'équation représentant la réaction est la suivante:



5 Dans un bêcher de 800 ml, on introduit 41,3 g du sel double de chlorure de zinc et de 4-(p-tolylthio)-2,5-diméthoxybenzène diazonium et 400 ml d'eau. On agite le mélange résultant et on chauffe à 65°C pendant 30 minutes pour obtenir une solution trouble contenant des solides en suspension. On sépare les substances insolubles de la solution et on refroidit le filtrat vers 50-55°C.

10 On ajoute goutte à goutte 15 g d'acide trifluorométhyl sulfonique, et un abondant précipité jaune se forme immédiatement. On refroidit la suspension vers 10°C et on filtre pour recueillir le précipité jaune. On lave alors les solides recueillis avec une faible quantité d'eau et on sèche par essorage. On obtient 33,0 g de produit.

15 Aux produits insolubles initiaux ci-dessus, on ajoute 400 ml d'eau. On chauffe la solution à 65°C et on sépare les substances insolubles comme ci-dessus. On ajoute 5,0 g d'acide trifluorométhyl sulfonique à la solution clarifiée, et on obtient un précipité jaune. On recueille les solides 20 jaunes comme ci-dessus pour obtenir 7,2 g de produit purifié, point de fusion 106 - 108°C.

EXEMPLE 2

Dans un bêcher de 500 ml, on introduit 30,5 g de sel de chlorure de zinc et de 3-chloro-4 N-pyrrolidinobenzène diazonium et on y ajoute de l'eau en agitant jusqu'à disso-

lution complète du sel de diazonium. La température de la solution résultante est d'environ 35 - 40°C, en ayant ajouté au total environ 300 ml d'eau. Au mélange en solution, qui est trouble, on ajoute deux spatules d'adjacent de filtration et une spatule de Nuchar. On clarifie alors la suspension par filtration pour obtenir une solution limpide, orange vif.

On refroidit la solution vers 20°C et on y ajoute 15,0 g d'acide trifluorométhylsulfonique à une vitesse qui permet de maintenir une température de 20°C. Dès la première goutte d'acide, un trouble se développe et la précipitation augmente tout au long de l'addition. Lorsque l'addition est terminée, on agite la suspension résultante pendant 15 minutes à une température d'environ 10 - 15°C, puis on filtre pour recueillir un précipité jaune-vert.

On lave les solides jaune-verts avec une quantité minimale d'eau et on sèche par essorage. On sèche également les solides pendant une nuit sur  $P_2O_5$ . On recueille 18,5 g de triflate de diazonium.

#### 20 EXEMPLE 3

Dans l'exemple 3, on décrit la préparation de divers triflates de diazonium selon le schéma d'extraction général suivant:

Dans un bêcher équipé d'un agitateur magnétique, on introduit 1,0 mole du sel de zinc de diazonium respectif. La mole de sel de zinc de diazonium est ajoutée dans une solution 1:1 (en volume) de chlorure de méthylène : eau, contenant 13 % du sel. En agitant la solution dans le bêcher, on ajoute goutte à goutte dans celle-ci 1,05 mole d'acide trifluorométhyl sulfonique en utilisant une ampoule à brome. On agite encore la solution pendant environ 5 minutes. On ajoute dans le bêcher une quantité du sel égale à 80 % d'une solution saline aqueuse saturée et on poursuit l'agitation jusqu'à la dissolution totale du sel ajouté (environ 15 minutes). On verse le contenu du bêcher dans une ampoule à décantation et on laisse les couches se former, la couche

- organique étant versée goutte à goutte dans un flacon Erlenmeyer. On séche la couche organique sur du sulfate de sodium et on dilue à trois fois son volume avec de l'hexane. On agite vigoureusement la solution résultante et on
- 5 refroidit rapidement, puis on filtre sous vide pour recueillir le triflate de diazonium solide. On lave le solide avec de l'hexane et on laisse sécher ou on filtre sous vide, en le protégeant de la lumière.
- Dans l'essai 1, on fait réagir un sel de zinc de
- 10 3-méthyl-4-(N-diéthylamino)benzène diazonium avec de l'acide trifluorométhylsulfonique selon le procédé décrit ci-dessus. On obtient le triflate de 3-méthyl-4-(N-diéthylamino)-benzène diazonium ayant un point de fusion de 90 à 93°C, avec un rendement de 52 %.
- 15 Dans l'essai 2, on fait réagir un sel de zinc de 2,5-diéthoxy-4-(p-tolylthio)benzène diazonium avec de l'acide trifluorométhyl sulfonique et on obtient le triflate de 2,5-diéthoxy-4-(p-tolylthio)benzène diazonium ayant un point de fusion de 101 à 104°C, avec un rendement de 85 %.
- 20 Dans l'essai 3, on fait réagir un sel de zinc de 3-méthyl-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium selon le schéma décrit ci-dessus. On obtient le triflate de 3-méthyl-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium, ayant un point de fusion de 119 à 122°C, avec un rendement de 61 %.
- 25 Dans l'essai 4, on fait réagir un sel de zinc de 3-chloro-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium avec de l'acide trifluorométhyl sulfonique selon le procédé décrit ci-dessus. On obtient le triflate de 3-chloro-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium ayant un point de fusion de 90 à 93°C, avec un rendement de 63 %.

#### EXAMPLE 4

L'exemple 4 illustre la formulation d'un système de diazotypie sensible à la lumière, travaillant en positif, et son utilisation pour préparer un matériau de diazotypie

35 sensible à la lumière.

On prépare une solution constituée de:

- 39 -

- |   |         |
|---|---------|
| 2,2'-dihydroxybiphényle   | 1,18 g  |
| Trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-   | 1,84 g  |
| 2,5-diéthoxybenzène diazonium   |         |
| Alcool méthylique   | 55 ml   |
| 5 Acétone   | 40 ml   |
| Méthyl cellosolve   | 5 ml    |
| Acide 5- sulfosalicyclique  | 0,25 g  |
| Chlorure de zinc  | 0,5 g   |
| Eastman CAP 482.20  | 12,35 g |
| 10 de façon à obtenir une laque limpide avec une viscosité voisine de 800 centipoises. On applique la laque avec un système d'application approprié sur un support de base en polyester enduit de 0,1 mm et on sèche pendant 3,5 minutes à 75 - 80°C.                                       |         |
| 15 Le matériau revêtu est couvert avec une feuille imprimée et exposé à une source de lumière ultraviolette de 400-420 nanomètres. Le matériau exposé est transféré, sans l'original, dans un dispositif de traitement diazo classique pour obtenir une copie jaune-orange de l'original.   |         |
| 20 <u>EXEMPLE 5</u>   |         |
| On répète le procédé de l'exemple 4, si ce n'est qu'on utilise le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-pyrrolidino-3-chlorobenzène diazonium comme triflate de diazonium. Après exposition et traitement du matériau sensible à la lumière, 25 on obtient une reproduction sépia de l'original. |         |
| <u>EXEMPLE 6</u>  |         |
| L'exemple 6 illustre la formulation d'un système de diazotypie sensible à la lumière, travaillant en négatif et son utilisation pour préparer un matériau de diazotypie 30 sensible à la lumière.   |         |
| On prépare une solution constituée de:  |         |
| Trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-   | 4,30 g  |
| 2,5-diéthoxybenzène diazonium   |         |
| Ether t-butyl naphtylique   | 2,00 g  |
| 35 Acétone  | 50 ml   |

-40 -

et au moyen d'un aplicateur aporoprié, on l'applique sur une base en polyester convenablement pré- enduite, puis on sèche à 75-80°C pendant 3,5 minutes. On expose la base de revêtement sous une feuille imprimée, on chauffe pendant 5 15 secondes sur un pré-chauffeur SCOTT 24 et on développe par passage dans un appareil de développement à sec, modèle 6000, on élimine ultérieurement le sel de diazonium non- décomposé sur le fond pendant 60 secondes dans un micro- copieur SCOTT 716. On obtient une image rouge-pourpre avec 10 des plages transparentes correspondant à l'image de l'original. C'est à dire que le signe de l'image a été inversé.

EXEMPLE 7

On utilise le sel de chlorure de zinc et de 4-N-phényl-  
amino-2-méthoxy-benzène diazonium selon le procédé général  
15 des exemples 1 ou 2 ci-dessus et on obtient le trifluoro-  
méthyl sulfonate de 4-N-phénylamino-2-méthoxybenzène diazo-  
nium avec un point de fusion de 105-107°C.

REVENDICATIONS

1. Trifluorométhane sulfonate de diazonium, répondant à la formule structurale suivante:



5 dans laquelle  $\textcircled{D}$ -N=N- est le cation d'un composé de diazonium organique.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $\textcircled{D}$  représente un groupe phényle, naphtyle, anthryle, phénanthrile ou azahétérocyclique aromatique, substitué ou 10 non-substitué.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que  $\textcircled{D}$  est un groupe phényle, naphtyle, anthryle ou phénanthrile portant un ou plusieurs substituants qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis 15 parmi les groupes alkyle, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, phénoxy, phényle, phényl thio éther, morpholino, pipéridino, pyrrolidino, hexaméthylèneimino, halogéno, alcoxy, cycloalkyle ou pipérazino.

4. Composé selon la revendication 2, caractérisé en 20 ce que  $\textcircled{D}$  est le groupe hétérocyclique pyridyle.

5. Composé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est:

- le trifluorométhyl sulfonate de p-N-diéthylamino-benzène diazonium,
- 25 le trifluorométhyl sulfonate de 3-chloro-4-N-diéthylamino-benzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate d' $\alpha$ -chlorobenzène diazonium,
- 30 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diéthylamino-2-éthoxybenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diéthylamino-2-méthylbenzène diazonium,
- le trifluorométhyl sulfonate de p-N-diméthylamino-

- benzène diazonium,  
le trifluorométhylsulfonate de 2,5-diisopropoxy-4-morpholinobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(2,6-diméthylmorpholino)benzène diazonium,  
5 le trifluorométhyl sulfonate d'o-méthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 3-chloro-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,  
10 le trifluorométhyl sulfonate de 3-méthyl-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 3-méthoxy-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,  
15 le trifluorométhyl sulfonate de 5-méthoxy-2-N-pyrrolidinobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 2,4-diméthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-(4'-chlorophénoxy)benzène diazonium,  
20 le trifluorométhyl sulfonate de 4-benzyloxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-N-benzamidobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 2-méthoxy-5-méthyl-  
25 4-N-benzamidobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de p-éthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-chloronaphtalène diazonium,  
30 le trifluorométhyl sulfonate de 4-pyrrolidinonaphtalène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de p-chlorobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 6-morpholino-3-pyridine diazonium,  
35 le trifluorométhyl sulfonate de 6-diméthylamino-3-

- pyridine diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diméthylamino-3-  
pyridine diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-méthoxycarbonyl-  
5 amino-2,5-diméthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-acétylamino-2,5-  
diméthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-méthylsulfonyl-  
amino-2,5-diméthoxybenzène diazonium,  
10 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-2-  
méthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-  
benzène diazonium,  
15 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-2-  
trifluorométhylbenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-3-  
trifluorométhylbenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-phénylamino-3-  
chlorobenzène diazonium,  
20 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoylamino-2,5-  
diméthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoylamino-3-  
chlorobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoylamino-3-  
25 méthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoylamino-2-  
chloro-5-méthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-acétylamino-2,5-  
diéthoxybenzène diazonium,  
30 le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-2,5-  
diéthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-3-N-  
acétylaminobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de carbazole-2-diazonium,  
35 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-éthyl-N-hydroxy-  
éthylaminobenzène diazonium,

- le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-azacycloheptane-  
2,5-diéthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-méthyl-2-nitro-  
benzène diazonium,  
5 le trifluorométhyl sulfonate de p-nitrobenzène diazo-  
nium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diméthylamino-3-  
chlorobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-2,5-  
10 diméthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-diéthylamino-3-  
méthylbenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(3,5-diméthylmorpho-  
lino)benzène diazonium,  
15 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-méthanesulfonamido-  
2,5-diméthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de p-N-méthylcyclohexyl-  
amino-3-chlorobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-3-  
20 chlorobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-3-  
méthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-(phényl-  
thio)benzène diazonium,  
25 le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diméthoxy-4-morpho-  
linobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-2,5-  
diéthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-hexaméthylèneimino-  
30 benzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-5-méthoxy-  
2-(p-tolylthio)benzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-pipéridino-5-méthoxy-  
2-phénoxybenzène diazonium,  
35 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-3-méthoxy-  
benzène diazonium, ou

- 45 -

le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoyl-2,5-diisopropoxybenzène diazonium.

6. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est:

- 5 le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-2,5-diéthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-3-méthoxybenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(p-tolylthio)-2,5-diméthoxybenzène diazonium, ou  
10 le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-(phénylthio)benzène diazonium.

7. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est:

- 15 le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diisopropoxy-4-morpholinobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diméthoxy-4-N-morpholinobenzène diazonium, ou  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-2,5-diéthoxybenzène diazonium.

8. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est:

- 20 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-5-méthoxy-2-(p-tolylthio)benzène diazonium,  
25 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-morpholino-3-méthoxybenzène diazonium, ou  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-(2,6-diméthylmorpholino)benzène diazonium.

9. Composé selon la revendication 1, caractérisé en 30 ce qu'il est:

- le trifluorométhyl sulfonate de 3-chloro-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium,  
le trifluorométhyl sulfonate de 3-méthyl-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium, ou  
35 le trifluorométhyl sulfonate de 3-méthoxy-4-N-pyrrolidinobenzène diazonium.

15. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est:

le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-hexaméthylèneimino-  
benzène diazonium, ou

5 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-azacycloheptane-  
2,5-diéthoxybenzène diazonium.

11. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est:

10 le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-benzoylpipéridino-  
2,6-diisopropoxybenzène diazonium, ou  
le trifluorométhyl sulfonate de 4-N-pipéridino-5-  
méthoxy-2-phénoxybenzène diazonium.

12. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est:

15 le trifluorométhyl sulfonate de 2,4-diméthoxybenzène  
benzamidobenzène diazonium.

13. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est:

20 le trifluorométhyl sulfonate de 2,5-diéthoxy-4-N-  
benzamidobenzène diazonium.

14. Formulation de diazographie sensible à la lumière, caractérisée en ce qu'elle comprend (i) un trifluorométhane sulfonate de diazonium selon la revendication 1, (ii) un constituant de copulation diazoïque , et (iii) un inhibiteur de copulation acide.

15. Formulation de diazographie selon la revendication 14, caractérisée en ce que (D) du trifluorométhane sulfonate de diazonium est un groupe phényle, naphtyle, anthryle ou phénanthryle substitué, portant un ou plusieurs substituants 30 qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis parmi les groupes alkyle, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, phénoxy, phényle, phényl thio éther, morétolino, pipéridino, pyrrolidino, hexaméthylèneimino, halogéno, alcoxy, cycloalkyle ou pipérazino.

35 16. Formulation de diazographie selon la revendication 14, caractérisée en ce que (D) du trifluorométhane sulfonate

- 47 -

de diazonium est un groupe azahétérocyclique aromatique.

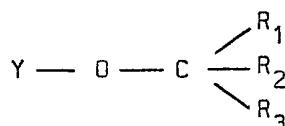
17. Matériaux sensibles à la lumière pour diazotypie, caractérisés en ce qu'il comprend un support sensibilisé avec la formulation de diazographie selon l'une quelconque des 5 revendications 14, 15 ou 16.

18. Formulation de diazographie sensible à la lumière, caractérisée en ce qu'elle comprend (i) au moins un trifluorométhane sulfonate de diazonium sensible à la lumière, selon la revendication 1 et (ii) au moins un agent de copulation 10 bloqué énolique, instable vis à vis des acides, capable d'être relié à un composant de copulation azoïque actif en présence d'un acide.

19. Formulation de diazographie sensible à la lumière selon la revendication 18, caractérisée en ce que (D) du 15 trifluorométhane sulfonate de diazonium représente un groupe phényle, naphtyle, anthryle, phénanthryle ou azahétérocyclique aromatique, substitué ou non-substitué.

20. Formulation de diazographie sensible à la lumière selon la revendication 18, caractérisée en ce que (D) du 20 trifluorométhane sulfonate de diazonium est un groupe phényle, naphtyle, anthryle ou phénanthryle substitué, portant un ou plusieurs substituants qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis parmi les groupes alkyle, alkylamino, dialkylamino, arylamino, aralkylamino, 25 phénoxy, phényle, phényl thio éther, morpholino, pipéridino, pyrrolidino, hexaméthylèneimino, halogéno, alcôxy, cycloalkyle, ou pipérazino.

21. Formulation de diazographie sensible à la lumière selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent 30 de copulation bloqué, instable vis à vis des acides, répond à la formule structurale:

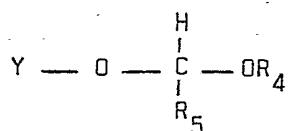


dans laquelle chacun des substituants R qui peuvent être identiques ou différents, est un groupe alkyle, alcényle,

- 48 -

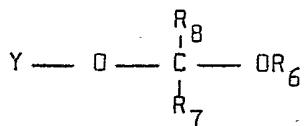
alcynyle, aryle, cycloalkyle, cycloalcényle, aralkyle, alkaryle, aralcényle ou alcénylaryle, et Y est un groupe aryle.

22. Formulation de diazographie selon la revendication 5 18, caractérisée en ce que l'agent de copulation bloqué, instable vis à vis des acides, répond à la formule structurale:



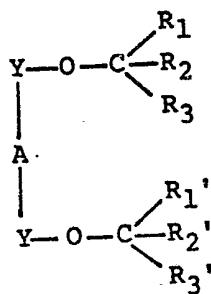
dans laquelle  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  qui peuvent être identiques ou différents sont des groupes alkyle, alcynyle, alcényle, aryle, 10 cycloalkyle, cycloalcényle, aralkyle, alkaryle, aralcényle ou alcénylaryle,  $\text{R}_5$  peut également être l'hydrogène et Y est un groupe aryle.

23. Formulation de diazographie selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent de copulation bloqué, 15 instable vis à vis des acides, répond à la formule structurale:



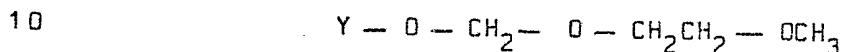
dans laquelle  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyle, alcynyle, alcényle, 20 aryle, cycloalkyle, cycloalcényle, aralkyle, alkaryle, aralcényle ou alcénylaryle et Y est un groupe aryle.

24. Formulation de diazographie selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent de copulation bloqué, 15 instable vis à vis des acides, répond à la formule structurale:



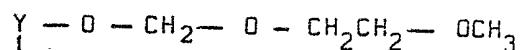
dans laquelle chacun des  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  qui peuvent être identiques ou différents, est un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, cycloalkyle, cycloalcényle, aralkyle, alkaryl, aralcényle ou alcénaryl,  $Y$  est un groupe aryle et  $A$  est une liaison de pontage quelconque.

25. Formulation de diazographie selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent de copulation bloqué, instable vis à vis des acides, répond à la formule structurale suivante:

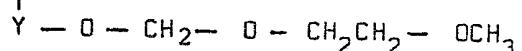


dans laquelle  $Y$  est un groupe aryle.

26. Formulation de diazographie selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent de copulation bloqué, instable vis à vis des acides, répond à la formule structurale suivante:



A



dans laquelle  $Y$  est un groupe aryle et  $A$  est une liaison de pontage quelconque.

27. Formulation de diazographie selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent de copulation bloqué, phénolique, instable vis à vis des acides, est choisi parmi l'éther 1-naphtyl triphénylméthylique, l'éther 1-méthylcyclopentyl 1-naphtylque, le 1-butoxy-1-(1-naphtoxy)éthane, l'éther t-butyl phénylique, le 2-(1-naphtoxy)-3-méthylbutane, le 1-(1-butoxy)-1-(1-naphtoxy)éthane, le 1,2-bis-5-t-butoxy-1-naphtyl)éthane, le dibenzo(d,f)-2,2-diméthyl-1,3-dioxépine, la dibenzo(d,f)-2-méthyl-2-phényl-1,3-dioxépine, la dibenzo(d,f)-2,2-diphényl-1,3-dioxépine, le 2,2'-di(2-tétrahydro-pyranoxy)diphényle, l'éther 2,3-isopropylidènedioxynaphtalène t-butyl 1-naphtylque, l'éther 1-naphtyl 2-tétrahydropyranique, la benzo(e)-2-phényl-1,3-dioxiné, le 1-t-butoxy-5-benzylnaphtalène, l'éther t-butyl-(4-bromo-1-naphtylque), la dibenzo(d,f)-2-méthyl-1,3-dioxépine, l'éther  $A$ -méthoxy-

éthoxyméthyl  $\alpha$  -naphtylique, ou le 3-(méthoxyéthoxyméthoxy)-N-(2-éthylphénol)-2-naphtalamide.

28. Matériau de photoreproduction par diazotypie sensible à la lumière, caractérisé en ce qu'il comprend un support sensibilisé avec la formulation de diazographie selon l'une quelconque des revendications 18 à 27.

29. Matériau de diazotypie selon la revendication 28, caractérisé en ce que le support est un substrat de film.

30. Composition photopolymérisable, caractérisée en ce qu'elle contient:

(i) un matériau photopolymérisable jusqu'à une masse molaire plus élevée, le matériau comprenant un monomère de lactone, un époxyde monomère ou prépolymère, un oxétane ou un mélange de ces composés; et

15 (ii) une quantité catalytique efficace d'un trifluorométhane sulfonate de diazonium selon la revendication 1 pour amorcer la polymérisation du matériau photopolymérisable par irradiation.

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que le matériau photopolymérisable comprend un oxétane.

32. Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que le matériau photopolymérisable comprend un monomère de lactone et un époxyde monomère ou prépolymère.

33. Procédé de polymérisation d'un matériau polymérisable comprenant un monomère de lactone, un époxyde monomère ou prépolymère, un oxétane ou un mélange de ces composés, caractérisé en ce qu'il consiste à former un mélange du matériau et d'un trifluorométhane sulfonate de diazonium sensible aux radiations, selon la revendication 1, puis à exposer le mélange résultant à un rayonnement d'une quantité et d'une qualité suffisantes pour décomposer le trifluorométhane sulfonate de diazonium et à obtenir ainsi un produit pour amorcer la polymérisation du matériau.

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le matériau photopolymérisable comprend un oxétane.

35. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le matériau photopolymérisable comprend un monomère de lactone et un époxyde monomère ou prépolymère.

36. Procédé de photoreproduction par diazographie 5 travaillant en positif, caractérisé en ce qu'il consiste à exposer suivant une image le matériau de diazotypie selon la revendication 17 à une lumière d'une qualité et d'une quantité suffisantes pour obtenir par voie photochimique la décomposition du trifluorométhane sulfonate de diazonium 10 dans les zones exposées, puis à développer le matériau de diazotypie dans des conditions alcalines, pour faire en sorte d'aboutir à une copulation entre le constituant de copulation azoïque et le trifluorométhane sulfonate de diazonium non décomposé.

37. Procédé de photoreproduction par diazographie 15 travaillant en négatif, caractérisé en ce qu'il consiste à exposer suivant une image le matériau de diazotypie selon la revendication 28 à une lumière d'une qualité et d'une quantité suffisantes pour libérer par voie photochimique 20 des quantités catalytiques d'acide du matériau, en débloquant ainsi les molécules de l'agent de copulation, puis à développer le matériau de diazotypie dans des conditions alcalines pour faire en sorte d'obtenir une copulation entre les composants de copulation azoïque actifs et 25 le trifluorométhane sulfonate de diazonium non décomposé dans les zones frappées par la lumière afin de former un colorant azoïque.

38. Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce que le matériau de diazotypie est chauffé avant ou 30 pendant le développement à une température comprise entre environ 37 et 99°C.

39. Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à éclaircir le matériau de diazotypie développé.

40. Procédé de photoreproduction caractérisé en ce 35 qu'il consiste à exposer suivant une image, un support

- recouvert de la composition selon la revendication 30, à une lumière d'une qualité et d'une quantité suffisantes pour décomposer par voie photochimique une quantité de trifluorométhane sulfonate de diazonium suffisante pour amorcer la polymérisation du matériau polymérisable dans les zones frappées par la lumière, puis à laver le support exposé avec un solvant pour éliminer le matériau non-polymérisé dans les zones non-exposées et laisser une image inverse d'un polymère dans les zones exposées.