

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64886

Patent dodatkowy
do patentu

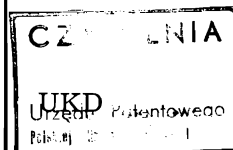
Kl. 57b,1/52

Zgłoszono: 29.VI.1966 (P 115 356)

Pierwszeństwo: 02.VII.1965 Holandia

MKP G03c 1/52

Opublikowano: 15.X.1972



Właściciel patentu: Van der Grinten N.V., Venlo (Holandia)

Sposób wytwarzania światłoczułego materiału typu dwuazowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania światłoczułego materiału typu dwuazowego, zarówno tak zwanego jednoskładnikowego materiału typu dwuazowego, który wywołuje się cieczą zawierającą azowy składnik sprzęgający, jak i tak zwanego dwuskładnikowego materiału typu dwuazowego, który wywołuje się za pomocą par amoniaku lub materiału typu dwuazowego, który wywołuje się pod wpływem ciepła.

Oprócz dobrej wrażliwości na światło i odpowiedniej aktywności sprzęgania, związki dwuazowe stosowane do uczulania materiału typu dwuazowego powinny mieć dobrą trwałość i dawać produkty fotolizy zupełnie albo prawie zupełnie bezbarwne, które wystawione na działanie światła nie barwią się lub prawie nie zabarwiają i które ze związkami dwuazowymi nie wytwarzają barwników.

Materiał typu dwuazowego uczulony na światło związkiem dwuazowym o niedostatecznej trwałości ma małą zdolność do przechowywania. Ta mała zdolność do przechowywania może występować wskutek zmniejszenia się stężenia związku dwuazowego w wyniku stopniowego jego rozkładu tak, że w trakcie kopiowania barwnikiem azowym otrzymuje się obrazy o małej gęstości optycznej.

Ciepło działa przyspieszająco na rozkład związków dwuazowych. W praktyce, materiały typu dwuazowego są często wystawione na działanie

2

temperatur 40—50°C, np. podczas transportu w lecie. W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie materiałem typu dwuazowego zdolnym do wywoływania na ciepło. Ażeby wywołać ogrzewa się ten materiał typu dwuazowego do temperatury 120—180°C, przeto odporność związków dwuazowych na działanie ciepła ma duże znaczenie.

W ostatnich latach związki dwuazowe o wysokim stopniu wrażliwości na światło są szeroko stosowane przy wytwarzaniu światłoczułych materiałów typu dwuazowego. Tymi związkami są głównie związki dwuazowe benzenu o trzeciorzędowej grupie aminowej w położeniu para wobec grupy dwuazowej i eteryfikowanej grupie hydroksylowej w położeniu meta. Możliwe są dalsze podstawniki, takie jak grupa alkoksylowa, alkilowa lub chlorowec w położeniu para w stosunku do eteryfikowanej grupy hydroksylowej.

W brytyjskim opisie patentowym nr 867629 omówione są związki dwuazowe, o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza anion, R₁ i R₂ oznaczają rodniki alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, a R₃ oznacza rodnik alkilowy o najwyżej 4 atomach węgla lub rodnik aralkilowy o najwyżej 7 atomach węgla.

Brytyjski opis patentowy nr 888598 omawia związki dwuazowe, o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza anion, Y oznacza wodór lub atom chlorowca lub rodnik alkilowy albo alkoksylowy,

R_4 oznacza rodnik alkilowy, R_5 oznacza rodnik alkilowy o najwyżej 3 atomach węgla, a R_6 oznacza rodnik cykloheksylowy.

Brytyjski opis patentowy nr 919037 omawia związki dwuazowe o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza anion, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca lub rodnik metylowy, alkoksylowy, albo fenoksyłowy, R_7 oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony, a R_8 i R_9 razem z atomem azotu, z którym są związane mogą również tworzyć pierścień heterocykliczny.

Materiał typu dwuazowego wytworzony za pomocą związków o wzorach 1, 2 i 3 ma wysoki stopień wrażliwości na światło. Materiał ten może być produktem jednoskładnikowym lub dwuskładnikowym. Przy wywoływaniu słabo alkalicznymi wywoływaniami floroglucynowymi taki jednoskładnikowy materiał typu dwuazowego daje kopie o obrazach brązowego barwnika azowego, a przy wywoływaniu buforowanymi słabo kwaśnymi wywołaczami floroglucynowymi (jeżeli stosowany związek dwuazowy ma dostatecznie wysoką aktywność sprzęgania, można wywoływać cieczą słabo kwaśną) otrzymuje się kopie o obrazach ciemnych, często nawet czarnych barwnika azowego.

Spośród tych związków dwuazowych o wzorach 2 i 3, te w których Y oznacza eteryfikowaną grupę hydroksylową tworzą osobną klasę. Posiadają one znacznie niższą wrażliwość na światło, lecz wykazują wyższą odporność na działanie ciepła, toteż mogą być przechowywane w podwyższonej temperaturze. Inne związki dwuazowe o wzorach 1, 2 i 3 mają wprawdzie wyższą wrażliwość na światło, lecz ich wytrzymałość cieplna jest za niska i materiały typu dwuazowego uczulane nimi nie są dostatecznie odporne na przechowywanie w podwyższonej temperaturze. Gdy takie materiały przechowuje się w ciągu kilku dni w temperaturze 40–50°C, wykazują one zawsze znaczne zmniejszenie stężenia związku dwuazowego. Gdy związki dwuazowe o wyżej podanych wzorach stosuje się do materiału typu dwuazowego, wywoływanego na ciepło, kopie wykonane z tego materiału wykazują często słabe obrazy barwnika azowego, w wyniku pirolizy związku dwuazowego, podczas wywoływania.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania materiału typu dwuazowego, w którym stosuje się związki o bardzo wysokim stopniu światłoczułości i który nie wykazuje wad opisanych wyżej znanych materiałów lub ma je tylko w niewielkim stopniu.

Według wynalazku stosuje się związki dwuazowe o ogólnym wzorze 4, w którym X oznacza anion, R_1 oznacza podstawiony lub niepodstawiony rodnik alkilowy, rozgałęziony rodnik alkilowy, nienasycony rodnik alkilowy, rodnik cykloalkilowy lub aralkilowy, $-CO-R_2$ oznacza grupę acylową w której R_2 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy rozgałęziony, rodnik alkilowy nienasycony, rodnik cykloalkilowy, aralkilowy lub aryłowy, grupę alkoksylową, ewentualnie podstawioną, rozgałęzioną grupę alkoksylową, nienasyconą grupę alkoksylową

wą, grupę cykloalkoksylową, aralkiloksylową lub aryloksylową R_3 oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony, rozgałęziony rodnik alkilowy, nienasycony rodnik alkilowy, rodnik cykloalkilowy aralkilowy lub aryłowy, a grupa o wzorze 5 oznacza trzeciorzędową grupę aminową, w której R_4 oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony, rozgałęziony rodnik alkilowy lub rodnik aralkilowy, a R_5 oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony rozgałęziony rodnik alkilowy, rodnik aralkilowy lub cykloalkilowy, przy czym grupa o wzorze 5 może stanowić wówczas nasycony pierścień heterocykliczny, który za pomocą atomu azotu stanowiącego część pierścienia jest związana z pierścieniem fenyłowym podstawionym grupą dwuazową.

Podobnie jak związki dwuazowe o wzorach 1, 2 i 3, związki stosowane w sposobie według wynalazku odznaczają się wysokim stopniem wrażliwości na światło, lecz mają wyższą aktywność sprzęgania i wyższą termostabilność od odpowiednich związków dwuazowych nie zawierających grupy aminowej w położeniu orto, a ze zwykle stosowanymi związkami azowymi tworzą one zarówno jasno-zabarwione jak i ciemne barwniki azowe. Z wielowartościowymi fenolami, takimi jak rezorcyna i floroglucyna sprzęgają się tworząc barwniki azowe o zabarwieniu ciemniejszym niż otrzymywane przy stosowaniu związków dwuazowych o wzorach 1, 2 i 3.

Związki dwuazowe stosowane w sposobie według wynalazku są odpowiednie do uczulania jednoskładnikowego materiału typu dwuazowego i dwuskładnikowego i ze względu na ich dobrą termostabilność są bardzo odpowiednie do stosowania w wywoływaniu na ciepło materiału typu dwuazowego, ponieważ podczas wywoływania tego materiału piroliza ich jest stosunkowo mała.

Związki dwuazowe stosowane w sposobie według wynalazku, zawierające niższą grupę alkoksylową w położeniu meta i niższą trzeciorzędową grupę aminową w położeniu para, taką jak grupę dwumetyloaminową, dwuetyloaminową, dwu-(2'-hydroksyetylo)-aminową lub morfolinową, piperidynową lub pirolidynową są odpowiedniejsze do stosowania w dwuskładnikowych materiałach typu dwuazowego, w których na ogół korzystne są związki dwuazowe o stosunkowo powolnym sprzęganiu. Ze względu na wyższą aktywność sprzęgania, związki z grupą N-alkilo-N-aralkiloaminową lub grupą N-alkilo-N-cykloalkiloaminową w położeniu para oraz takie, które mają grupę benzyloksylową lub fenoksyłową w położeniu meta są odpowiedniejsze do uczulania jednoskładnikowego materiału typu dwuazowego, nawet takiego, który może być wywoływany wywoływaniami buforowanymi słabym kwasem. Związki te są bardzo korzystne z powodu ich dużej zdolności do przechowywania.

Korzystnie jest stosować związki dwuazowe o wzorze 4, w którym X oznacza anion R_1 oznacza rodnik alkilowy o najwyżej 4 atomach węgla, ewentualnie podstawiony, R_2 oznacza podstawioną lub niepodstawioną grupę alkoksylową o najwy-

żej 4 atomach węgla, R_3 oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony, a R_4 i R_5 oznaczają rodniki alkilowe o łańcuchu prostym, ewentualnie podstawiony, zawierający najwyżej 4 atomy węgla. Materiał typu dwuazowego uczulony tymi związkami ma lepszą zdolność przechowywania i większą prędkość wywoływania od materiału zawierającego związek dwuazowy o wzorze 3, w którym Y oznacza atom chlorowca, a R_6 i R_7 oznaczają rodniki alkilowe. Związki dwuazowe o wzorze 3 są stosowane w praktyce na wielką skalę do uczulania materiałów typu dwuazowego.

W porównaniu z tym materiałem typu dwuazowego, materiał wytworzony sposobem według wynalazku daje ponadto kopie, które odznaczają się bardziej atrakcyjnym obrazem czerni barwnika azowego, gdy stosuje się wywołывacz floroglucynowy buforowany słabym kwasem.

Równie korzystne jest stosować związki dwuazowe o wzorze 4, w którym X oznacza anion, R_1 , R_3 i R_4 oznaczają rodniki alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, R_2 oznacza podstawioną lub niepodstawioną grupę alkoksylową, benzyloksylową lub fenoksylową, a R_5 oznacza rodnik cykloheksylowy. Materiał typu dwuazowego uczulony tymi związkami jest również odpowiedni do wywoływania wywołывaczami floroglucynowymi buforowanymi słabym kwasem i również daje kopie o obrazach głębokiej czerni barwnika azowego, a przy tym jest on bardziej czuły.

Przykładami związków dwuazowych, które stosuje się korzystnie w sposobie według wynalazku do wytwarzania materiału dwuazowego, są następujące związki:

4 - dwuazo-3-N-metylo-N-formyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2,2'-etoksyetoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-izobutoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-benzyloksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-cyklopentoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-alliloksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-(4'-chlorofenoksy)-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N-metylo-N-cykloheksyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-(4'-chlorofenoksy)-N-metylo-N-cykloheksyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N-metylo-N-benzyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-(4'-chlorofenoksy)-N,N-dwu-(2'-etoksykarbonyloksyetylo)-anilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-(4'-chlorofenoksy)-N,N-dwu-(2'-chloroetylo)-anilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N-cykloheksylo-N-benzyloanilina;

4-dwuazo-3-N-(2'-dwuetyloaminoetylo)-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-n-propylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-izobutylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-cykloheksylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-benzylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-2'-chloroetyloksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-cykloheksylokarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-benzyloksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-fenoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwu-metyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-acetyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-chloroacetyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 dwu-(N-metylo-N-2'-dwuazo-5'-dwumetyloamino-6'-metoksyfenyloamid) kwasu adypinowego;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-alliloksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-allilo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-benzoiloksy-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilina;
 4-dwuazo-3-N-metylo-N-izobutoksykarbonylo-2-(4'-chlorofenoksy)-N,N-dwumetyloanilina;
 N-(4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksyfenylo)-morfolina;
 N-(4-dwuazo-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksyfenylo)-N'-etoksykarbonylopiperazyna-1,4.

Związki dwuazowe można stosować w postaci soli dwuazoniowych, np. chlorku, siarczanu, kwasnego siarczanu lub fosforanu dwuazoniowego lub w postaci podwójnej soli chlorku metalu, takiej jak chlorocynkan lub chlorocynian, jak borofluorek dwuazoniowy lub arylosulfonian dwuazoniowy. Związki te można stosować w materiale typu dwuazowego indywidualnie, mieszane ze sobą lub w mieszaninie z innymi związkami dwuazowymi, innego rodzaju.

Jest rzeczą zupełnie zrozumiałą, że jeżeli materiał typu dwuazowego według wynalazku zawiera większą ilość innego związku dwuazowego, to korzystne właściwości powodowane przez związki dwuazowe według wynalazku będą mniejsze.

Związkami dwuazowymi według wynalazku można uczulać znane podłoża takie jak papier, kalka kreślarska, płyta papierowa do druku, płócienna kalka kreślarska, nieprzezroczysta kalka płócienna, papier syntetyczny, arkusze metalu, włókna szklane, błona poliestrowa i tym podobne. Związek dwuazowy można wprowadzić w hydrofilową lub hydrofobową warstwę błony, która ewentualnie może być złączona z podłożem za pomocą jednej lub kilku warstw pośrednich.

Do materiału typu dwuazowego według wynalazku można stosować znane środki pomocnicze,

np. kwasy takie jak kwas cytrynowy, kwas winowy, borowy i fosforowy, stabilizatory, takie jak kwas benzeno- i naftalenosulfonowy, kwas p-fenolosulfonowy i ich rozpuszczalne w wodzie sole a także sole metali, takie jak chlorek cynku, chlorek magnezu, siarczany niklu i alumin, substancje służące do zwiększania prędkości wywoływania, takie jak gliceryna, glikol polietylenowy, mocznik, tiozyna itp. oraz substancje uszlachetniające powierzchnię, takie jak silnie rozdrobniony dwutlenek krzemu (koloidalny lub niekoloidalny), tlenek glinu, siarczany baru, skrobia ryżowa itd., środki wiążące, takie jak żelatyna, guma arabska, estry celulozy, pochodne skrobi, alkohol poliwinylowy, dyspersje żywicy syntetycznych, takie jak dyspersje kationowego, niejonowego lub anionowego octanu poliwinylu.

Wywoływacze floroglucynowe stosowane w jednokładnikowym procesie typu dwuazowego często różnią się swoim składem i kwasowością. Poniżej opisane są dwa wywoływacze floroglucynowe słabo kwaśne i jeden wywoływacz floroglucynowy słabo zasadowy, które stosuje się w praktyce i stosowane są do wywoływania w szeregu niżej podanych przykładach.

Wywoływacz A jest roztworem zawierającym w 1000 ml wody następujące składniki:

- 4 g floroglucyny
- 0,1 g acetoacetanilidu
- 3 ml siarczanu 2-etyloheksylo-sodowego
- 15 g sacharozy
- 2,5 g kwasu benzoowego
- 14 g benzoesu sodowego
- 135 g mrówczanu sodowego.

Wartość pH tego roztworu wynosi w przybliżeniu 5,8.

Wywoływacz B jest roztworem zawierającym:

- 6,5 g floroglucyny
- 4,0 g rezorcyny
- 10,0 g tiomocznika
- 2,0 g sulfonianu dwubutylonaftaleno-sodowego
- 14,0 g mrówczanu sodu
- 22,0 g benzoesu sodu
- 49,0 g cytrynianu trójsodowego
- 1,2 g kwasu cytrynowego

w 1000 ml wody

Wartość pH roztworu wynosi w przybliżeniu 6,5.

Wywoływacz C jest roztworem zawierającym

- 30,0 g tiomocznika
- 5,4 g floroglucyny
- 6,5 g rezorcyny
- 1,0 g monosulfonianu hydrochinono-potasowego
- 5,0 g sorbitolu
- 15,0 g sacharozy
- 50,0 g tetraboranu potasowego (5 aq)
- 1,5 g sulfonianu izopropylonaftaleno-sodowego

w 1000 ml wody

Wartość pH w roztworze wynosi w przybliżeniu 9.

Przykład I. W 1900 ml wody rozpuszcza się 20 g soli sodowej kwasu 2,7-dwuhydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, 60 g kwasu winowego i roztwór 100 ml kwasu solnego (1, 19) w 60 ml propanolu. Roztwór rozdziela się na dwie 1-litrowe porcje.

A. W jednej porcji rozpuszcza się taką ilość podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-metylo-N-formyloamino-benzenodwuazoniowego z chlorkiem cynowym, otrzymanej w sposób niżej opisany, aby otrzymać roztwór zawierający 0,04 mola soli dwuazoniowej.

B. Z drugiej porcji roztworu wyjściowego wytwarza się roztwór zawierający 0,04 mola podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-benzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny. Każdym z tych roztworów uczula się biały podstawowy papier o gramaturze 80 g/m² stosowany do procesu typu dwuazowego. Arkusze oznaczają się odpowiednio A i B. Pas każdego z dwóch arkuszy umieszcza się pod spodem rysunku w tuszu na kalce kreślarskiej i naświetla, aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od kopiowanego rysunku zupełnie wybieleje. Następnie pasy wywołuje się w parach amoniaku. Kopia pasa uciętego z arkusza A wykazuje purpurowy obraz na czarnym tle a kopia na pasie odciętym z arkusza B wykazuje jasno fioletowo-brązowy obraz na czarnym tle.

Inny pas z arkuszy A i B przechowuje się w zamkniętym, odpornym na wilgoć opakowaniu, ogólnie stosowanym do materiału typu dwuazowego w ciągu kilkudziesięciu godzin w pomieszczeniu o temperaturze około 50°C.

Następnie pasy naświetla się po umieszczeniu pod przezroczystym rysunkiem wykonanym tuszem aż związek dwuazowy zupełnie wybieleje w miejscach wolnych od rysunku, po czym pasy te wywołuje się w parach amoniaku. Pas A wykazuje mocno purpurowy obraz, a pasek B słaby (blady) fioletowo-brązowy obraz, zaś tło jest w obu przypadkach czarne.

Stosowany według wynalazku związek dwuazowy wytworzono jak następuje: 2,3-dwuchloronitrobenzen przeprowadzono w 3-chloro-2-metoksynitrobenzen za pomocą metanolanu sodu. Grupę nitrową w produkcie zredukowano do grupy aminowej, którą następnie toksylowano. Otrzymaną 3-chloro-2-metoksy-N-tosyloanilinę nitrowano, metylowano i zmydlono. Otrzymano 4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N-metyloanilinę, która topnieje w temperaturze 128°C. Produkt ten metylowano, otrzymując 4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę. Atom chloru w tym związku zastąpiono grupą metyloaminową po czym grupę metyloaminową acylowano kwasem mrówkowym. Z otrzymanej 4-nitro-3-N-metylo-N-formyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloaniliny, wytworzono wyżej wymienioną sól dwuazoniową w znany sposób przez redukcję i dwuazowanie. Barwnik azowy tego związku dwuazoniowego z 1-fenilo-3-metylopirazolonem-5- topnieje w temperaturze 168°C.

Przykład II. W 1500 ml wody rozpuszcza się 80 g etanoloamidu kwasu 2,4-dwuhydroksybenzoowego i roztwór 60 g kwasu winowego w 600 ml etanolu (96%).

Otrzymany roztwór rozdziela się na 2 1-litrowe porcje.

A. W jednej z tych porcji rozpuszcza się taką ilość podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-acetyloaminobenzenodwu-

azoniowego z chlorkiem cynku, otrzymanej w sposób niżej opisany, ażeby otrzymać roztwór zawierający 0,04 mola.

B. Z drugiej porcji roztworu wyjściowego wytwarza się roztwór zawierający 0,04 mola podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksybenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku.

Każdym z tych roztworów uczula się kalkę kreślarską o gramaturze 80 g/m². Arkusze znaczy się odpowiednio A i B.

Pas odcięty z każdego z tych arkuszy umieszcza się pod rysunkiem w tuszu na kalce kreślarskiej i naświetla aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od kopiowanego rysunku zupełnie wybieleje. Następnie pasy wywołuje się w parach amoniaku. Kopie wykazują obraz mocno brązowy na przezroczystym podłożu.

Inny pas odcięty z arkuszy A i B przechowuje się w zamkniętym, uszczelnionym przeciw wilgoci opakowaniu w ciągu kilkudziesięciu godzin w pomieszczeniu w którym temperatura wynosi około 50°C. Następnie pasy umieszcza się pod przezroczystym rysunkiem, wykonanym w tuszu i naświetla aż pod miejscami wolnymi od kopiowanego rysunku związek dwuazowy wybieleje zupełnie. Pasy wywołuje się w parach amoniaku.

Pas A wykazuje mocno brązowy obraz, a pas B wykazuje słabo brązowy obraz na przezroczystym tle.

Związek dwuazowy stosowany w przykładzie wytwarzano w następujący sposób:

4-nitro-3-metyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę, wytworzoną jak w przykładzie I, przeprowadzono w 4-nitro-3-N-metylo-N-acetyloamino-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę za pomocą chlorku acetylenu. Z tego produktu otrzymano wyżej wspomnianą sól dwuazoniową w znany sposób, przez redukcję i dwuazowanie. Barwnik azowy tego związku dwuazoniowego z 1-fenilo-3-metylopirazolonem-5- topnieje w temperaturze 188°C.

Przykład III. Kliszę do druku płaskiego uczula się roztworem zawierającym w 800 ml wody 200 ml etanolu (96%) i 30 g podwójnej soli chlorku 2-N-metylo-N-cykloheksyloamino-3-(4'-chlorofenoksy)-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-benzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku.

Po wysuszeniu uczulona na światło klisza do druku ma doskonałą zdolność przechowywania. Kliszę umieszcza się pod przezroczystym rysunkiem w tuszu i naświetla aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od rysunku zupełnie wybieleje. Obraz na kliszy wywołuje się przez zwilżenie po stronie obrazu na kliszy roztworem zawierającym w 1000 ml wody 12 g floroglucyny, 11 g kwasu cytrynowego i 87 g fosforanu dwusodowego.

Następnie kliszę spłukuje się wodą. Klisza wykazuje czarny obraz, który absorbuje farbę drukarską prawie selektywnie. Z kliszy można wykonać 50 dobrych odbitek offsetowych.

Związek dwuazowy stosowany w przykładzie otrzymano jak następuje:

2,3-dwuchloronitrobenzen stopiono z 4-chlorofenolem i wodorotlenkiem potasu. 3-chloro-2-(4'-chlorofenoksy)-nitrobenzen redukowano i tosyłowano do 3-chloro-2-(4'-chlorofenoksy)-N-p-toksyloaniliny.

Otrzymany produkt metylowano, zmydlono i cykloheksyłowano do 3-chloro-2-(4'-chlorofenoksy)-N-metylo-N-cykloheksyloaniliny, którą nitrowano, atom chloru zastąpiono grupą metyloaminową i grupę tę acylowano chloromrówczanem etylu.

5 Z 4-nitro-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-(4'-chlorofenoksy)-N-metylo-N-cykloheksyloaniliny, która topnieje w temperaturze 163—164°C, otrzymano wyżej wymienioną sól dwuazową w znany sposób przez redukcję i dwuazowanie.

10 Przykład IV. A. Biały podstawowy papier do procesu typu dwuazowego o gramaturze 80 g/m² uczula się roztworem zawierającym w 1000 ml wody 33 g podwójnej soli chlorku 4-N-metylo-N-benzylo-amino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku, 5 g kwasu winowego i 30 ml wodnej zawiesiny octanu poliwinylu.

B. Inny arkusz białego podstawowego papieru o gramaturze 80 g/m², do procesu typu dwuazowego uczula się roztworem zawierającym w 1000 ml wody 32 g podwójnej soli chlorku 4-N-metylo-N-cykloheksyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku, 5 g kwasu winowego, 30 ml wodnej zawiesiny octanu poliwinylu.

Po wysuszeniu na obu arkuszach znajduje się w przybliżeniu 0,42 milimoli związku dwuazowego na 1 m². Obydwa arkusze umieszcza się pod przezroczystymi rysunkami w ołówku i naświetla aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od rysunku wybieleje już na arkuszu B. Obydwa arkusze wywołuje się wywoływaczem A. Kopia na arkuszu A wykazuje niebiesko-czarny obraz na mglisto szarym tle. Kopia na arkuszu B również wykazuje niebiesko-czarny obraz lecz na jasnym, białym, zupełnie wybielonym tle. Związek dwuazowy stosowany w uczulającym roztworze A jest mniej wrażliwy na światło, niż związek stosowany w uczulającym roztworze B.

Związki dwuazowe stosowane według wynalazku wytwarzano w następujący sposób:

A. 4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N-metyloanilinę, wytworzoną w sposób opisany w przykładzie I benzyłowano, po czym zastąpiono atom chloru przez działanie monometyloaminą grupą metyloaminową, po czym acylowano chloromrówczanem etylu.

Z 4-nitro-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N-metylo-N-benzyloaniliny otrzymano wyżej wymienioną sól dwuazoniową w znany sposób przez redukcję i dwuazowanie. Barwnik azowy tego związku dwuazoniowego z 1-fenilo-3-metylopirazolonem-5- topnieje w temperaturze 164—165°C.

55 B. 3-chloro-2-metoksy-N-tosyloanilinę metylowano, zmydlono i cykloheksyłowano. Otrzymaną 3-chloro-2-metoksy-N-metylo-N-cykloheksyloanilinę nitrowano, po czym atom chloru zastąpiono za pomocą monometyloaminy grupą metyloaminową, którą acylowano chloromrówczanem etylu. Z 4-nitro-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-metoksy-N-metylo-N-cykloheksyloaniliny otrzymano sól dwuazoniową w znany sposób przez redukcję i dwuazowanie. Barwnik azowy tego

związku dwuazoniowego z 1-fenilo-3-metylopirazolonem-5 topnieje w temperaturze 155° C.

Przykład V. Zawieszinę szczawianu dwu-oktadecyloamoniowego wytwarza się przez mielenie w ciągu 20 godzin w młynie kulowym mieszaniny 20 g szczawianu dwuoktadecyloamoniowego, 1,5 g kwasu szczawowego, 4 g alkoholu poliwinylowego i 80 ml wody.

Otrzymaną zawieszinę nakłada się w postaci warstwy, w przybliżeniu 6 g/m² suchej wagi na białą podstawowy papier do procesu dwuazowego o gramaturze 70 g/m².

Poddany tej wstępnej obróbce papier uczula się roztworem zawierającym w 1000 ml wody

14,7 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetylo-3-izobutoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowej z chlorkiem cyny

25 g soli sodowej kwasu 2,7-dwuhydroksynaftale-
no-3,6-dwusulfonowego,

25 g kwasu szczawowego,

30 g skrobi ryżowej,

50 g alkoholu poliwinylowego,

1 ml środka zwilżającego na bazie-spolimeryzowanego tlenku etylenu.

Wysuszony arkusz materiału typu dwuazowego tak otrzymanego naświetla się po podłożeniu pod pismo drukarskie pisane po jednej stronie, aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od druku zupełnie wybleje. Następnie arkusz wywołuje się przez przeprowadzanie nad cylindrem o temperaturze powierzchni około 150° C.

Kopia wykazuje mocno fioletowy obraz na mglistym fioletowym tle. Jeżeli zamiast wyżej wspomnianego związku dwuazowego stosuje się odpowiedni związek bez podstawnika w położeniu orto, na kopii otrzymuje się słabszy fioletowo-brązowy obraz. Wskutek stosunkowo znacznej pirolizy związku dwuazowego, która zachodzi podczas wywoływania, obraz kopii jest znacznie mniej intensywny.

Związek dwuazowy stosowany w tym przykładzie wytwarzano jak następuje: 2-metoksy-3-chloronitrobenzen odeteryfikowano i przeprowadzono w 3-chloro-2-izobutoksynitrobenzen za pomocą bromku izobutyli. Otrzymany produkt zredukowano, tosyłowano i nitrowano. 4-nitro-3-chloro-2-izobutoksy-N-tosyloanilinę metylowano, zmydło i znowu metylowano. Atom chloru w 4-nitro-3-chloro-2-izobutoksy-N,N-dwumetyloanilinie zastąpiono grupą metyloaminową, którą acylowano chloromrówczanem etylu. Z 4-nitro-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-izobutoksy-N,N-dwumetyloaniliny otrzymano wyżej wymienioną sól dwuazoniową w znany sposób, przez redukcję i dwuazowanie. Barwnik azowy z tego związku dwuazoniowego z 1-fenilo-3-metylopirazolonem-5 topnieje w temperaturze 162°C.

Przykład VI. Wytwarza się roztwór zawierający w 970 ml wody 5 g kwasu cytrynowego i 30 ml izopropanolu.

Roztwór dzieli się na 6 porcji po 100 ml i do każdej z nich dodaje następujące związki:

A. 1,13 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksybenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku.

B. 1,53 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku.

5 C. 1,90 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-n-propylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny.

10 D. 1,95 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-izobutylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny.

E. 2,05 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-cykloheksylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny.

15 F. 1,83 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-benzylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku.

20 / Każdym z tych roztworów uczula się arkusz białego podstawowego papieru do procesu typu dwuazowego, uprzednio poddanego obróbce nie koloidalną krzemionką, w taki sposób, że papier zawiera w przybliżeniu 0,5 milimola związku dwuazowego na 1/m² i suszy aż do zawartości wilgoci w papierze w przybliżeniu 3%.

Otrzymane światłoczułe papiery mają praktycznie jednakową wrażliwość na światło. Pierwszy pas odcięty z nich naświetla się, po podłożeniu pod przezroczysty rysunek ołówkiem, aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od rysunku prawie zupełnie wybleje.

Następnie wywołuje się wywoływaczem B. Kopia na arkuszu A nie wykazuje wywołania prawie wcale. Inne kopie wywołują się szybko w wyniku znacznie wyższej aktywności sprzęgania związków dwuazowych. Kopia na arkuszu B wykazuje bardzo ciemno fioletowo-brązowy obraz na mglistym fioletowo-brązowym tle. Kopie na arkuszach C i D wykazują czarny obraz na mglistym brązowo-szarym tle. Kopie na arkuszach E i F wykazują czarny obraz na mglistym niebiesko-szarym tle.

45 Drugi pas odcięty z arkuszy A, B, C, D, E i F przechowuje się kilka dni w opakowaniu szczelnym, nie przepuszczającym wilgoci, w temperaturze 50° C. Następnie pasy naświetla się po podłożeniu pod przezroczysty rysunek wykonany tuż, aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od rysunku zupełnie wybleje, po czym wywołuje się wywoływaczem C, przy czym papier A daje całkowite wywołanie.

50 Pasy B, C, D, E i F wykazują znacznie intensywniejszy obraz niż pas A, gdyż znaczna część związku dwuazowego na pasie A uległa rozkładowi podczas przechowywania.

Związki dwuazowe stosowane w tym przykładzie wytwarzano jak następuje:

60 4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę wytworzoną w sposób opisany w przykładzie I wprowadzono w reakcję z metyloaminą, po czym acylowano chloromrówczanem etylu. Otrzymano 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminonitrobenzen.

4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę wprowadzono w reakcję z n-propyloaminą, po czym acylowano chloromrówczanem etylu. Otrzymano 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-N-propylo-N-etoksykarbonyloaminonitrobenzen.

4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę wprowadzono w reakcję z izobutyloaminą, po czym acylowano chloromrówczanem etylu. Otrzymano 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-izobutylo-N-etoksykarbonyloaminonitrobenzen.

4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę wprowadzono w reakcję z cykloheksyloaminą, po czym acylowano chloromrówczanem etylu. Otrzymano 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-cykloheksylo-N-etoksykarbonyloaminonitrobenzen.

4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N,N-dwumetyloanilinę wprowadzono w reakcję z benzyloaminą, po czym acylowano chloromrówczanem etylu. Otrzymano 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-benzylo-N-etoksykarbonyloaminonitrobenzen, o temperaturze topnienia 82—83°C.

Ze związków nitrobenzenowych otrzymano w sposób wyżej opisany, poprzednio wymienione sole dwuazoniowe, znaną metodą, przez redukcję i dwuazowanie.

Barwnik azowy z 1-fenilo-3-metylopirazolonu-5 i związku dwuazoniowego 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenu topnieje w temperaturze 147°C, barwnik azowy 1-fenilo-3-metylopirazolanu-5 i związku dwuazoniowego 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-n-propylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenu topnieje w temperaturze 130°C, barwnik azowy z 1-fenilo-3-metylopirazolanu-5 i związku dwuazoniowego 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-izobutylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenu topnieje w temperaturze 102—104°C, barwnik azowy z 1-fenilo-3-metylopirazolanu-5 i związku dwuazoniowego 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-cykloheksylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenu topnieje w temperaturze 164°C.

Przykład VII. Wytwarza się roztwór zawierający w 970 ml wody 5 g kwasu cytrybowego i 30 ml izopropylu.

Roztwór ten dzieli się na 6 porcji po 100 ml i do każdej z nich dodaje następujące związki:

A. 1,13 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksybenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku

B. 1,53 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-benzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku

C. 1,91 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-benzoilamino-benzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny

D. 1,97 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-fenoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny.

E. 2,03 g Podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-benzyloksy-

karbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny,

F. 1,92 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-2'-chloroetoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny.

Każdym z tych roztworów uczula się arkusz białego podstawowego papieru do procesu dwuazowego, poddanego wstępnej obróbce nie koloidalną krzemionką, w taki sposób, że każdy arkusz zawiera około 0,5 milimola związku dwuazowego na 1/m² i suszy, aż zawartość wilgoci w papierze wynosi około 3%. Wszystkie uczulone na światło arkusze mają bardzo wysoki stopień uczulenia. Pierwszy pas papieru umieszcza się pod przezroczystym rysunkiem ołówkowym i naświetla aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od kopiowanego rysunku prawie zupełnie wybieleje, po czym wywołuje się wywoływaczem B. Kopia na arkuszu A zostaje z trudem wywołana. Każda z kopii na arkuszach B, C, D, E i F wykazuje mocny, bardzo ciemny, prawie czarny obraz na bardziej lub mniej szarym tle.

Drugi pas arkuszy A, B, C, D, E i F przechodzi w ciągu kilku dni w opakowaniu szczelnym, zabezpieczającym przed wilgocią, w temperaturze 50°C. Po czym pasy umieszcza się pod przezroczystym rysunkiem w tuszu i naświetla, aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od kopiowanego rysunku całkowicie wybieleje. Następnie pasy te wywołuje się wywoływaczem C, przy czym pas z arkusza A wywołany zostaje również całkowicie.

Pasy B, C, D, E i F wykazują znacznie intensywniejszy obraz niż pas A, ponieważ duża część związku dwuazowego na pasie A, uległa rozkładowi podczas przechowywania.

Związki dwuazowe C, D, E i F wytworzono jak następuje:

4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-metyloaminonitrobenzen acylowano odpowiednio chlorkiem benzoilu, chloromrówczanem fenylu, chloromrówczanem benzylu i chloromrówczanem 2-chloroetylu. Odpowiednio też otrzymano 4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-benzoilaminonitrobenzen, który topnieje w temperaturze 112—113°C.

4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-fenoksykarbonyloaminonitrobenzen, o temperaturze topnienia 110—111°C.

4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-benzyloksykarbonyloaminonitrobenzen, o temperaturze topnienia 93—94°C.

4-dwumetyloamino-3-metoksy-2-N-metylo-N-2'-chloroetoksykarbonyloaminonitrobenzen o temperaturze topnienia 73—74°C.

Z tych nitrozwiązków otrzymano sole dwuazoniowe w znany sposób przez redukcję i dwuazowanie.

Przykład VIII. Biały podstawowy papier o gramaturze 50 g/m², stosowany do procesu typu dwuazowego uczula się roztworem zawierającym w 1000 ml wody

25 g podwójnej soli chlorku 4-morfolino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cyny

5 g kwasu winowego
20 g naftaleno-1,3,6-trójsulfonianu sodu
30 ml wodnej zawiesiny octanu poliwinylu.

Wysuszony arkusz otrzymanego papieru typu dwuazowego umieszcza się pod przezroczystym rysunkiem w tuszu i naświetla, aż związek dwuazowy w miejscach wolnych od kopiowanego rysunku wybieleje prawie zupełnie, po czym wywołuje wywoływaczem C. Kopia wykazuje brązowy obraz na białym tle. Kopia jest prawie odpowiednia do stosowania jej jako wyrób pośredni do wykonywania dalszych kopii na papierze typu dwuazowego.

Związek dwuazowy stosowany w przykładzie wytworzono jak następuje:

4-nitro-3-chloro-2-metoksy-N-tosyloanilinę otrzymaną w sposób opisany w przykładzie I, zmydło, po czym dwuazowano i przeprowadzono w 2,4-dwuchloro-3-metoksynitrobenzen metodą Sandmeyer. Atom chloru w 2 położeniu zastąpiono grupą metyloaminową. Otrzymany 4-chloro-3-metoksy-2-metyloaminonitrobenzen, o temperaturze topnienia 70°C wprowadzono w reakcję z morfoliną, a następnie acylowano chloromrówczanem etylu. Z uzyskanego 4-morfolino-3-metoksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminonitrobenzen wytworzono wyżej wymienioną sól dwuazoniową w znany sposób, przez redukcję i dwuazowanie.

Barwnik azowy z 1-fenilo-3-metylopirazonu-5 i tego związku dwuazowego topnieje w temperaturze 193—197°C.

Przykład IX. Wytwarza się 3 roztwory uczulające o następującym składzie:

A. 13 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-benzylloksy-benzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku,

5 g kwasu winowego,
300 ml etanolu,
700 ml wody.

B. 16 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-benzylloksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku,

5 g kwasu winowego,
300 ml etanolu,
700 ml wody.

C. 14,5 g podwójnej soli chlorku 4-dwumetyloamino-3-alliloksy-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku,

5 g kwasu winowego,
300 ml etanolu,
700 ml wody.

Każdym z tych roztworów uczula się arkusz nieprzezroczystego płótna do celów reprodukcyjnych, w taki sposób, że po wysuszeniu, każdy z arkuszy A, B i C zawiera 0,45 milimila związku dwuazowego na 1 m².

Pas każdego z tych arkuszy umieszcza się pod nieprzezroczystym rysunkiem w tuszu i naświetla aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od kopiowanego rysunku już całkowicie wybieleje. Okazuje się, że wszystkie trzy arkusze mają praktycznie taki sam stopień uczulenia na światło.

Pasy papieru wywołuje się wywoływaczem B.

Kopie na pasie B i C wywołują się szybciej niż kopie na pasie A. Kopia na pasie A wykazuje ciemno fioletowo-brązowy obraz na białym tle, kopie na pasach B i C wykazują czarny obraz na białym tle.

Inne pasy z każdego arkusza przechowuje się w opakowaniu szczelnym, zabezpieczającym przed wilgocią, w temperaturze 50°C. Następnie pasy umieszcza się pod kopiowanym oryginałem, naświetla aż pod miejscami wolnymi od kopiowanego oryginału związek dwuazowy wybieleje, po czym wywołuje wywoływaczem C. Pas A wykazuje mniej intensywny obraz barwnika dwuazowego niż pasy B i C w wyniku pirolizy występującej podczas przechowywania.

Związki dwuazowe B i C stosowane w przykładzie wytworzono jak następuje:

2-metoksy-3-chloronitrobenzen odeteryfikowano i przeprowadzono za pomocą bromku benzylu w 3-chloro-2-benzylloksynitrobenzen, który redukowano, metylowano i nitrowano. Atom chloru w otrzymanej 4-nitro-3-chloro-2-benzylloksy-N,N-dwumetyloanilinie zastąpiono grupą metyloaminową, którą następnie acylowano chloromrówczanem etylu. Z 4-nitro-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-benzylloksy-N,N-dwumetyloaniliny wytworzono wyżej wymienioną sól dwuazoniową w znany sposób przez redukcję i dwuazowanie. Barwnik azowy tego związku dwuazoniowego z 1-fenilo-3-metylopirazonem-5 topnieje w temperaturze 151—152°C.

Związek dwuazowy C wytworzono w analogiczny sposób. 4-nitro-3-N-metylo-N-etoksykarbonyloamino-2-alliloksy-N,N-dwumetyloanilina z której wytworzono wyżej wymienioną sól dwuazoniową topnieje w temperaturze 84°C.

Przykład X. Biały papier o gramaturze 150 g/m², pokryty z jednej strony warstwą z octanu celulozy (w przybliżeniu 50% wagowych związane go kwasu octowego) o grubości około 10 mikronów, związanej z papierem za pomocą środka klejącego i odacetylowanej do głębokości około 4 mikronów, do średniej zawartości acetylu, w przeliczeniu na związany kwas octowy około 20% wagowych (co odpowiada przeciętnej ilości grup acylowych w octanie celulozy = 0,7) nasycy się po stronie odacylowanej warstwy z octanu celulozy, roztworem zawierającym w 700 ml wody 68 g podwójnej soli chlorku 4-N,N-bis-2'-etoksykarbonyloksyetylo-amino-3-(4'-chlorofenoksy)-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminobenzenodwuazoniowego z chlorkiem cynku, 5 g kwasu winowego i 300 ml etanolu (96%).

Otrzymany materiał typu dwuazowego po wysuszeniu odznacza się wysokim stopniem wrażliwości na światło. Arkusz tego papieru umieszcza się pod przezroczystym rysunkiem w tuszu i naświetla aż związek dwuazowy pod miejscami wolnymi od kopiowanego rysunku zupełnie wybieleje i wywołuje się wywoływaczem A. Kopia wykazuje czarny obraz na wyrażście białym tle.

Stosowany w przykładzie związek dwuazowy wytworzono jak następuje:

2,3-dwuchloronitrobenzen stopiono z 4-chlorofenolem i wodorotlenkiem potasu. Otrzymany 3-chloro-

-2-(4'chlorofenoksy)-nitrobenzen zredukowano i wprowadzono w reakcję z epoksyetanem. Uzyskano 3-chloro-2-(4'-chlorofenoksy)-N,N-dwu-(2'-hydroksyetylo)-anilinę którą acetylowano, nitrowano i odacylowano.

Otrzymaną 4-nitro-3-chloro-(4'-chlorofenoksy)-N,N-dwu-(2'-hydroksyetylo)-anilinę przeprowadzono za pomocą monometyloaminy w 4-nitro-3-metyloamino-2-(4'-chlorofenoksy)-N,N-dwu-(2'-hydroksyetylo)-anilinę, którą acylowano chloromrówczanem etylu. Z otrzymanego 4-N,N-bis-(2'-etoksykarbonyloksyetylo)-amino-3-(4'-chlorofenoksy)-2-N-metylo-N-etoksykarbonyloaminonitrobenzen, który topnieje w temperaturze 76°C otrzymano wyżej wymienioną sól dwuazoniową w znany sposób przez redukcję i dwuazowanie.

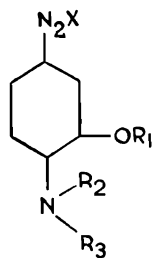
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania światłoczułego materiału przez uczulanie dowolnego, znanego podłoża związkami dwuazowymi **znamienny tym**, że stosuje się związek dwuazowy o ogólnym wzorze 4, w którym X oznacza anion, R₁ oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony, rozgałęziony rodnik alkilowy, nienasycony rodnik alkilowy, rodnik cykloalkilowy lub aralkilowy, CO-R₂ oznacza grupę acylową, R₃ oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy, nienasycony rodnik alkilowy, rodnik cykloalkilowy, aralkilowy lub aryłowy, a grupa o wzorze 5 oznacza trzeciorzędową grupę aminową lub nasycony pierścień heterocykliczny, który za pomocą atomu azotu, tworzącego część pierścienia jest związany z pierścieniem fenyłowym, podstawionym grupą dwuazową.

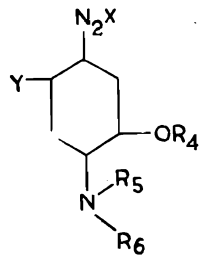
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 4, w którym R₂ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony, rozgałęziony rodnik alkilowy, nienasycony rodnik alkilowy, rodnik cykloalkilowy, aralkilowy lub aryłowy lub grupę alkoksylową, ewentualnie podstawioną, rozgałęzioną grupę alkoksylową, nienasyconą grupę alkoksylową, grupę cykloalkoksylową, grupę aralkoksylową lub aryłoksylową, R₄ oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony, rozgałęziony rodnik alkilowy lub rodnik aralkilowy, a R₅ oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony, rozgałęziony rodnik alkilowy, rodnik aralkilowy lub cykloalkilowy.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, w zastosowaniu do materiału typu dwuazowego jednoskładnikowego, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 4, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o najwyżej 4 atomach węgla, ewentualnie podstawiony, R₂ oznacza podstawioną lub nie podstawioną grupę alkoksylową o najwyżej 4 atomach węgla, R₃ oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony, R₄ i R₅ oznaczają rodnik alkilowy o łańcuchu prostym, ewentualnie podstawiony, zawierający najwyżej 4 atomy węgla.

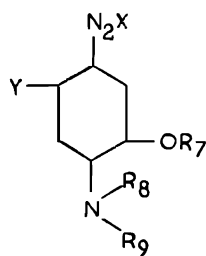
4. Sposób według zastrz. 1 i 2 w zastosowaniu do materiału typu dwuazowego jednoskładnikowego, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 4, w którym R₁, R₃ i R₄ oznaczają rodniki alkilowe o najwyżej 4 atomach węgla, R₂ oznacza podstawioną lub niepodstawioną grupę alkoksylową, benzyloksylową lub fenoksylową, a R₅ oznacza grupę cykloheksylową.



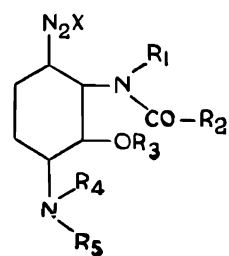
Wzór 1



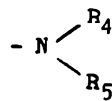
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5

Cena zł 10.—

LZGraf. Zam. 248. 25.I.72. 195 egz.